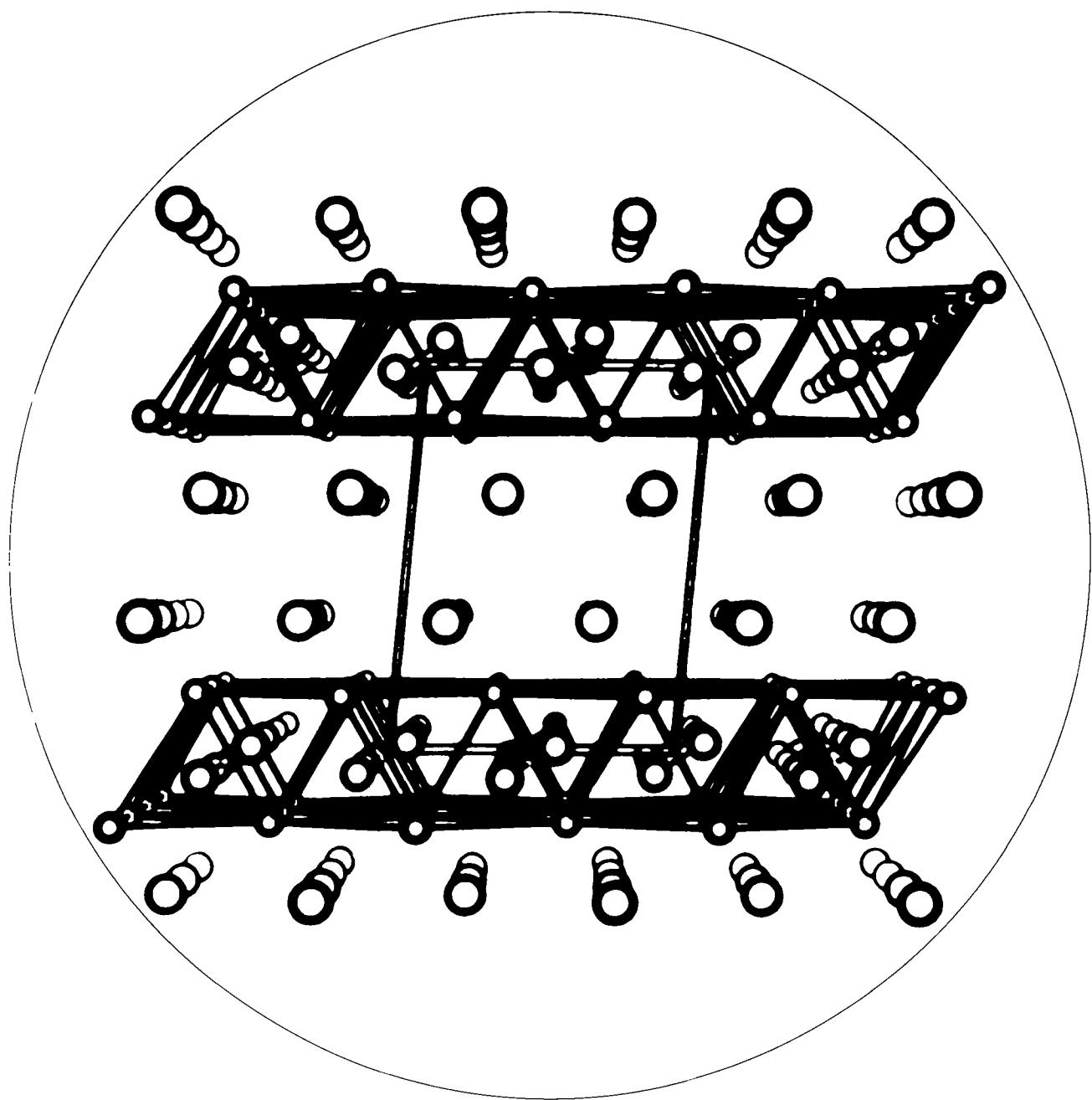


ANGEWANDTE CHEMIE

100. Jahrgang 1988

Heft 1

Seite 163-188



Arndt Simon

Cluster valenzelektronenarmer Metalle – Strukturen, Bindung, Eigenschaften

Cluster valenzelektronenarmer Metalle – Strukturen, Bindung, Eigenschaften**

Von Arndt Simon*

Metalle in niederen Oxidationsstufen haben die Fähigkeit, Metall-Metall-Bindungen einzugehen. Es wird versucht, die Verbindungs- und Strukturenvielfalt bei metallreichen Systemen valenzelektronenarmer Metalle unter einem einheitlichen Blickwinkel zu ordnen. Hierzu werden von diesen Elementen gebildete Metallcluster, ihre Verknüpfung und ihre Kondensation über gemeinsame Metallatome beschrieben, die schließlich zu ausgedehnten M-M-gebundenen Bereichen führt. Interstitielle Atome spielen eine wichtige Rolle bei der Stabilisierung valenzelektronenarmer Cluster, führen jedoch letztlich zur Auflösung der M-M-Bindungen. Entlang dieser Leitlinien lassen sich überraschende Gemeinsamkeiten bei scheinbar so verschiedenen Systemen wie den metallreichen Oxiden der Alkalimetalle, Oxiden, Halogeniden und Chalkogeniden der d-Übergangsmetalle und Halogeniden und Carbidhalogeniden der Lanthanoide erkennen.

1. Einleitung

Sicherlich ist die Behauptung nicht falsch, daß feste Stoffe und die vielfältigen Zusammenhänge zwischen Struktur, Bindung, chemischen und physikalischen Eigenschaften bei festen Stoffen im Bewußtsein vieler Chemiker an Bedeutung gewonnen haben. Vordergründig hängt diese stärkere Beachtung schon damit zusammen, daß die Methode der Kristallstrukturuntersuchung, ohne die eine Entwicklung der Festkörperchemie nicht denkbar gewesen wäre, auch zur Routine bei der Charakterisierung von Molekülen geworden ist. Zwangsläufig ist der Benutzer der Methode mit der Frage nach den atomaren Wechselwirkungen im Kristall konfrontiert. Diese Wechselwirkungen haben es in sich, wie die folgende lustige Geschichte andeutet: Wir hatten unter Mühen die Struktur des instabilen und bei -123°C schmelzenden F_3CCSF_3 im Kristall aufgeklärt und einen Winkel von 171.5° am zentralen Kohlenstoffatom gefunden^[1], entgegen der vorausgesagten Linearität^[2]. Also Einfluß der Packung im Kristall^[3]! Unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation wurde später eine viel stärkere Winkelung errechnet^[4] und der experimentell gefundene Wert war nun zu groß. Also wieder ein Einfluß der Packung im Kristall? *Der feste Zustand ist schon etwas Besonderes.*

Nach dem Vorausgegangenen ist nicht gleich zu erkennen, daß der letzte Satz ernst gemeint ist. Natürlich müssen sich Besonderheiten aus der Verknüpfung von 10^{23} Atomen in einem Kristall ergeben, die sich unter anderem in der chemischen Bindung und in Nichtstöchiometrie oder kooperativen Phänomenen äußern. Neben diesen wirklichen Besonderheiten gibt es allerdings eine Reihe scheinbarer, die auf die unterschiedliche Entwicklung von Beschreibungen in den einzelnen Zweigen der Chemie zurückgehen. Ein Kohlenstoffsuboxid C_3O_2 ist nichts Rätselhaftes, denn seine Strichformel $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ erfüllt die

gängigen Valenzregeln. Die Formel der Verbindung Rb_9O_2 wird eher Stirnrunzeln hervorrufen. Doch beiden Verbindungen liegt das gleiche Bindungsprinzip zugrunde: Nicht alle Valenzelektronen von $\text{C}(\text{Rb})$ werden für heteronukleare $\text{C}-\text{O}(\text{Rb}-\text{O})$ -Bindungen genutzt; die überzähligen stecken in homonuklearen $\text{C}-\text{C}(\text{Rb}-\text{Rb})$ -Bindungen.

Auch das Umgekehrte gilt: Gewisse Bindungsverhältnisse im Molekül werden als höchst ungewöhnlich empfunden, auch wenn vergleichbare Verhältnisse in festen Verbindungen hundertfach vorkommen. So erweckt das stabile Molekül Li_6C den Anschein von Hypervalenz des Kohlenstoffatoms^[5,6]. Doch oktaedrisch umgebene Kohlenstoffatome treten verbreitet in Metallcarbiden wie den im Kochsalztyp kristallisierenden Übergangsmetallcarbiden auf, ohne Verwunderung auszulösen. Die Hypervalenz geht im einfachen Ionenbild verloren. An $(\text{Li}^+)_6\text{C}^4$ (e^-)₂ überrascht lediglich noch das Zuviel an Elektronen. Aber auch dieser Sachverhalt ist hinreichend von interstitiellen Carbiden wie etwa V_2C bekannt. Wieder gilt: Nicht alle Valenzelektronen von $\text{V}(\text{Li})$ werden für heteronukleare $\text{V}-\text{C}(\text{Li}-\text{C})$ -Bindungen genutzt; die überzähligen stecken in homonuklearen $\text{V}-\text{V}(\text{Li}-\text{Li})$ -Bindungen, wie es die verallgemeinerte (8-n)-Regel^[7] nahelegt.

Strukturen und Eigenschaften metallreicher Verbindungen eignen sich gut, die bisweilen verschiedenen, sich jedoch ergänzenden Blickwinkel von Molekül- und Festkörperchemie aufzuzeigen. Die eben diskutierten Beispiele beleuchten bereits wesentliche Facetten der folgenden Abhandlung: Metallreiche Verbindungen haben einen höheren Metallanteil als der Summe der freien Valenzen der Nichtmetallatome entspricht. Die überschüssigen, metallzentrierten Valenzelektronen können zwischen benachbarten Metallatomen bindend, nichtbindend oder auch antibindend wechselwirken. In der Regel liegen bei den hier diskutierten valenzelektronenarmen Metallen bindende Wechselwirkungen vor, die zur Bildung diskreter Metallcluster oder auch ausgedehnter M-M-gebundener Strukturen führen.

An metallreichen Oxiden der Alkalimetalle, Clusterverbindungen von d-Metallen sowie metallreichen Verbindungen der Lanthanoide, insbesondere Carbidhalogeniden

[*] Prof. Dr. A. Simon

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[**] Das Vorsatzblatt zeigt Abbildung 27c dieses Beitrags.

den, läßt sich ein überraschend einheitliches Bild der chemischen Bindung in nur scheinbar sehr verschiedenen Systemen zeichnen.

2. Alkalimetallsuboxide – „Clustermetalle“

Die Alkalimetalle gelten wegen der ausschließlichen Einwertigkeit dieser Elemente als langwellig. Doch die eingangs zitierten Beispiele Li_6C und Rb_9O_2 zeigen, daß Metall-Metall-Bindungen auch bei diesen Elementen zu einer faszinierenden Chemie führen. Das bezüglich aller denkbaren Zerfallswege in der Gasphase stabile Li_6C ist kein Einzelfall. Vielmehr gibt es eine Vielzahl derartiger hypermetallierter Moleküle (z. B. Li_3O , Li_4O , Li_5N , Na_3O , Na_4O , Na_2OH etc.), deren Existenz rechnerisch und experimentell nachgewiesen werden konnte^[8]. An sich dürften M-M-Bindungen zwischen Alkalimetallatomen nicht einmal überraschen; denn die Dämpfe dieser Metalle enthalten – wie man seit langem weiß – Moleküle M_2 . Größere homonukleare Cluster erhält man durch Beschuß der Metalle mit hochenergetischen Ionen^[9] oder durch Entspannung der Dämpfe^[10]. Die Stabilität dieser homonuklearen Cluster ist aber gering. Bei der Entspannung von Cs -Dampf in eine reine He-Atmosphäre sind kaum Cluster nachweisbar. Dagegen läßt sich schon bei geringsten Anteilen an O_2 (0.01%) im He eine Fülle homonuklearer Cs_n -Cluster massenspektrometrisch nachweisen, die offensichtlich bei der Ionisierung als Bruchstücke entstehen (z. B. Cs_n^{2+} mit $n > 19$). Mit steigendem O_2 -Anteil treten hypermetallierte Spezies wie $[\text{Cs}_5\text{O}]^+$, $[\text{Cs}_7\text{O}]^+$, $[\text{Cs}_7\text{O}_2]^+$ etc. in hohen Konzentrationen auf^[11-13].

Das Fazit dieser Untersuchungen ist einfach: Cluster valenzelektronenärmer Metalle sind wenig stabil. Durch Einbau von Heteroatomen werden sie unter Bildung starker Bindungen mit diesen Atomen zu Lasten schwacher M-M-Bindungen stabilisiert.

Diese Feststellung kann ungeschmälert auf die auf den ersten Blick viel komplizierteren Verhältnisse bei metallreichen festen Verbindungen auch anderer Metalle übertragen werden. Dazu benötigt man allerdings eine hinreichend vereinfachte Beschreibung. Die Formulierung von Li_6C als $(\text{Li}^+)_6\text{C}^{4-}(\text{e}^-)_2$ steht nicht für eine bestimmte Weltanschauung, sondern soll lediglich eine leicht anwendbare Zählregel aus der vollständigeren Beschreibung der Bindung extrahieren. Die vollständigere Beschreibung sagt für den vorliegenden Fall, daß bei Annahme oktaedrischer Molekülgestalt alle bindenden Zustände mit zehn Elektronen besetzt sind, $(3\text{a}_{1g})^2(2\text{t}_{1u})^6(4\text{a}_{1g})^2$, und daß der höchste besetzte Zustand, 4a_{1g} , Li-Li-bindenden Charakter hat^[6].

Beim Übergang vom Gasraum in den kondensierten Zustand droht selbst den durch Nichtmetallatome stabilisierten Alkalimetallclustern der Zerfall. Die Metalle zeigen zwar beispielsweise vollständige Mischbarkeit mit ihren geschmolzenen Halogeniden, sofern die Temperaturen hoch genug sind^[14, 15], doch die mögliche bunte, experimentell jedoch nur schwer zugängliche Clusterchemie in solchen Schmelzen^[16] geht aufgrund der Dominanz der Metall-Heteroatom-Bindungen bei niedrigeren Temperaturen verloren. Es kommt zur Entmischung und schließlich zur Kristallisation der Monohalogenide mit ihren hohen Gitterenergien.

Tabelle 1. Schmelz- oder Zersetzungstemperatur T und Strukturprinzip von Alkalimetallsuboxiden [17, 18].

Verbindung	T [°C]	Strukturprinzip
Rb_9O_2	40	Rb_9O_2 -Cluster
Rb_6O	– 8	$\text{Rb}_4\text{O}_2\text{Rb}_3$: pro Rb_9O_2 -Cluster drei Rb -Atome
$\text{Rb}_{6,33}\text{O}$	– 93 (metastabil)	wahrscheinlich $(\text{Rb}_6\text{O})\text{Rb}$; diskrete Rb_6O -Einheiten
$\text{Cs}_{2,78,3,19}\text{O}$	< 166	<i>anti-Til</i> ₄ -Typ für angenommene Zusammensetzung Cs_3O (revisionsbedürftig; diffuse Reflexe)
Cs_{11}O_3	52	Cs_{11}O_3 -Cluster
Cs_4O	ca. 12	$\text{Cs}_{11}\text{O}_3\text{Cs}_{10}$; pro Cs_{11}O_3 -Cluster ein Cs -Atom
Cs_5O	4	$\text{Cs}_{11}\text{O}_3\text{Cs}_{10}$; pro Cs_{11}O_3 -Cluster zehn Cs -Atome
$\text{Cs}_{11}\text{O}_3\text{Rb}$	–	pro Cs_{11}O_3 -Cluster ein Rb -Atom
$\text{Cs}_{11}\text{O}_3\text{Rb}_2$	–	pro Cs_{11}O_3 -Cluster zwei Rb -Atome
$\text{Cs}_{11}\text{O}_3\text{Rb}_7$	– 22	pro Cs_{11}O_3 -Cluster sieben Rb -Atome

Eine kleine Insel der Stabilität für Alkalimetallcluster in festem Zustand gibt es bislang nur bei den Suboxiden der schweren Alkalimetalle Rb und Cs ^[17], allerdings nur bei relativ niedrigen Temperaturen (Tabelle 1). Sowohl bei den leichteren Metallen als auch bei den schwereren Chalkogenen verhindert die Bildung der „normalen“ Verbindungen M_2X die Existenz vergleichbarer Subverbindungen.

Die Rb - und Cs -Suboxide enthalten die in Abbildung 1 gezeigten Cluster Rb_9O_2 bzw. Cs_{11}O_3 , in denen zwei bzw. drei oktaedrische M_6O -Einheiten flächenverknüpft sind. Sie treten in Rb_9O_2 und Cs_{11}O_3 allein auf, darüber hinaus in einer Reihe metallreicherer Verbindungen mit jeweils stöchiometrischen Anteilen von Rb bzw. Cs . Die thermisch teilweise sehr labilen Verbindungen sind zum größten Teil strukturell charakterisiert. In den Schmelzen jeweils gleicher Zusammensetzung sind die Cluster weitgehend zerfallen. Für den Zerfall der Cluster spricht neben anderen Befunden, daß eine Schmelze der Zusammensetzung Rb_9O beim Abschrecken auf – 190°C zunächst amorph erstarrt und sich bei etwa – 130°C aus der amorphen Phase kristallines, metastabiles $\text{Rb}_{6,33}\text{O}$ abscheidet, welches keine Rb_9O_2 -Cluster enthält^[25]. Die Cluster entstehen erst beim Erwärmen auf – 90°C, wobei ein kristallines Gemenge aus Rb_9O_2 und Rb erhalten wird. Auch in der Gasphase treten die Cluster Rb_9O_2 und Cs_{11}O_3 nicht auf, wie die massenspektrometrische Untersuchung der partiell oxidierten Metalldämpfe ergibt^[12, 13].

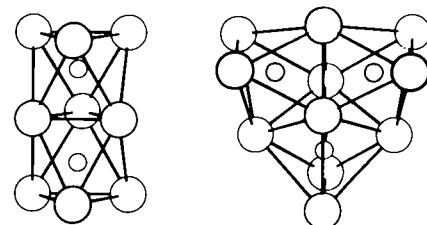


Abb. 1. Charakteristische Cluster Rb_9O_2 und Cs_{11}O_3 in Rb - bzw. Cs -Suboxiden [17] (große Kreise Metall).

Die O-M-Bindungen im Rb_9O_2 - und Cs_{11}O_3 -Cluster sind, folgt man Paulings Abschätzung mit Elektronegativitäten, zu etwa 85% ionisch. Die Formulierungen $(\text{Rb}^+)_9(\text{O}^{2-})_2(\text{e}^-)_5$ und $(\text{Cs}^+)_11(\text{O}^{2-})_3(\text{e}^-)_5$ sind daher

recht realistisch. Die Cluster verdanken ihre Existenz starken O-M-Bindungen. Zusätzliche (schwächere) M-M-Bindungen sind für die Stabilität jedoch essentiell. Modellrechnungen mit einem einfachen Born-Mayer-Potential zeigen^[26], daß es keine stabilen Konfigurationen für die beiden reinen Ionencluster $[(\text{Rb}^+)_n(\text{O}^{2-})_2]^{5+}$ und $[(\text{Cs}^+)_n(\text{O}^{2-})_3]^{5+}$ gibt; sie verlieren Kationen. M-M-Bindungen, d. h. zusätzliche Elektronen in metallzentrierten Zuständen, sind nötig, die im elektrostatischen Modell als partielle Abschirmung der positiven Ladungen berücksichtigt werden. Abbildung 2 zeigt, daß das Energieminimum für den Rb_9O_2 -Cluster bei einer Ladung $2.3+$ erreicht wird. Die unvollständige Abschirmung der Kationenladungen läßt sich zwangsläufig auf die anisotrope Ladungsverteilung um die Rb^+ -Ionen zurückführen, die weitere interessante, später diskutierte Konsequenzen hat. Für die Gleichgewichtskonfiguration berechnet man Schwingungszustände, die mit dem Raman-Spektrum von Rb_9O_2 gut übereinstimmen^[26], so daß nicht nur die statische Struktur des Clusters, sondern auch sein dynamisches Verhalten mit dem einfachen Modell gut beschrieben wird.

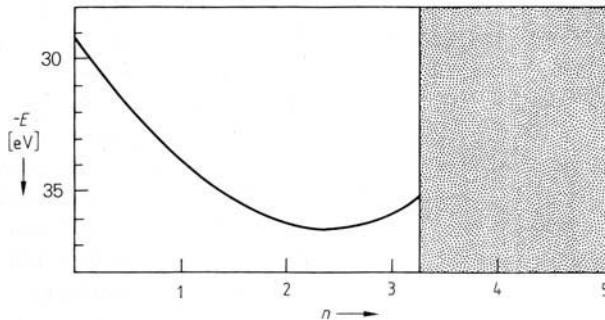


Abb. 2. Berechnung der stabilen Konfiguration für den Cluster $[\text{Rb}_n\text{O}_2]^{5+}$ mit dem Zwei-Teilchen-Potential [26] $V_{ij} = Z_i Z_j / r_{ij} + A \cdot \exp(-r_{ij}/\rho)$. Für $n > 3.2$ existiert keine stabile Anordnung (graue Zone), der Cluster verliert dann ein Rb-Atom [27].

Die Kristallstruktur von Cs_{11}O_3 (Abb. 3) erinnert an die von Molekülverbindungen. Als Folge der starken O-Cs-Ionenbindung (O-Cs-Abstände: 275–292 pm) gibt es kurze „intramolekulare“ Cs-Cs-Abstände (367–431 pm). Daneben gibt es große „intermolekulare“ Cs-Cs-Abstände zwischen Clustern, die (mit einer Ausnahme) länger als 500 pm sind; sie entsprechen weitgehend denen in metallischem Caesium. Cs_{11}O_3 und alle übrigen Alkalimetallsuboxide haben Metallglanz^[29] und gute metallische Leitfähigkeit^[30], d. h. im Kristall bleiben die Elektronen nicht in M-M-bindenden Zuständen der Cluster lokalisiert, sondern die engen Kontakte zwischen den Clustern haben die Delokalisierung der Elektronen über den gesamten Kristall zur Folge. Das Charakteristische der Bindung in Cs_{11}O_3 läßt sich daher in alternativen Bildern beschreiben, die in Abbildung 3 graphisch angedeutet sind: einerseits als „Clustermetall“, in dem die einfachen Ionenrumpfe im Caesium (Cs^+) durch Ionencluster $[\text{Cs}_{11}\text{O}_3]^{5+}$ ersetzt sind (Abb. 3 oben) und andererseits als ein mit Sauerstoff stark verunreinigtes Caesium. Die Lokalisierung negativer Ladung am Sauerstoff und dessen regelmäßige, jeweils gehäufte Anordnung im Kristall erzeugt ein Gitter von atomar kleinen Bercichen, die abstoßend auf die Leitungselektronen wirken. Der Vergleich mit einem „mikroskopisch geschäumten Metall“ mag erlaubt sein (Abb. 3 unten).

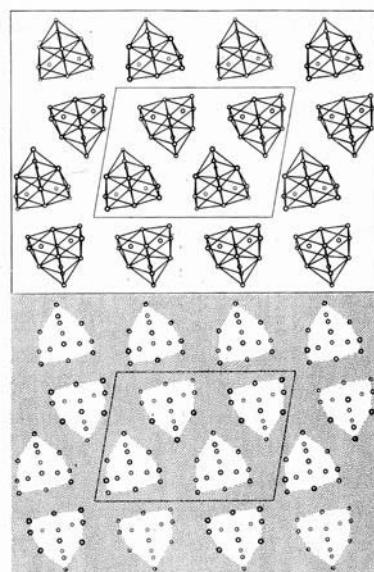


Abb. 3. Projektionen der Kristallstruktur von Cs_{11}O_3 [28] längs [010] mit eingezeichnete Elementarzelle. Oben: Die Cs_{11}O_3 -Cluster sind durch Verbindungslinien zwischen den Cs-Atomen hervorgehoben. Unten: Die metallischen Bindungen zwischen den Cs_{11}O_3 -Clustern (gestrichelt) und die für die Leitungselektronen repulsiven Bereiche um die O^{2-} -Ionen (weiß) sind hervorgehoben.

Beide Bilder, das erste eher chemisch und molekular, das zweite physikalisch und vom quasi unendlichen Kristall ausgehend, ermöglichen es, ein weitgehend quantitatives Verständnis der Eigenschaften der Alkalimetallsuboxide aus ganz verschiedenen Blickrichtungen zu entwickeln. So bilden die Clustermetalle Rb_9O_2 und Cs_{11}O_3 „intermetallische Verbindungen“ mit Rb und $\text{Cs}^{[17]}$, z. B. $\text{Rb}_9\text{O}_2\text{Rb}_3$, $\text{Cs}_{11}\text{O}_3\text{Cs}_{10}$ oder $\text{Cs}_{11}\text{O}_3\text{Rb}_7$ (Tabelle 1). Die Molvolumina dieser Verbindungen lassen sich sehr genau aus den Molvolumina von Rb_9O_2 und Cs_{11}O_3 sowie den Atomvolumina von Rb und Cs errechnen. Beispielsweise beträgt das für elementares Cs bei -50°C ermittelte Molvolumen $69.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Die Molvolumina von $\text{Cs}_{11}\text{O}_3\text{Cs}$ und $\text{Cs}_{11}\text{O}_3\text{Cs}_{10}$ übersteigen den Wert von Cs_{11}O_3 um 69.9 bzw. $696.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, d. h. Cs ist in diesen Suboxiden rein metallisch an die Cs_{11}O_3 -Cluster gebunden. In Rb-Cs-gemischten Suboxiden gestattet Rb unter Gleichgewichtsbedingungen stets dem Cs die Bildung reiner Cs_{11}O_3 -Cluster^[17,31,32] (in $\text{Cs}_{11}\text{O}_3\text{Cs}_{10-x}\text{Rb}_x$, $\text{Cs}_{11}\text{O}_3\text{Rb}_7$, $\text{Cs}_{11}\text{O}_3\text{Cs}_{10-x}\text{Rb}_x$). Erst nach Verbrauch allen Caesiums in den rein metallischen Zwischenbereichen kann partiell auch im Cluster Cs durch Rb ersetzt werden ($\text{Cs}_{11-x}\text{Rb}_x\text{O}_3\text{Rb}_7$, $\text{Cs}_{11-x}\text{Rb}_x\text{O}_3$ etc.). Es gibt Anhaltspunkte für die Existenz K-Cs-gemischter Suboxide, die wahrscheinlich die allgemeine Zusammensetzung $\text{Cs}_{11}\text{O}_3(\text{Cs},\text{K})_n$ haben. Sie zerfallen allerdings oberhalb -60°C unter Abscheidung von K_2O und konnten bislang nur röntgenographisch und thermisch nachgewiesen, jedoch nicht näher charakterisiert werden.

Neben diesen chemischen Aspekten des Clustermetallbildes ergeben sich eine Reihe physikalischer. So entspricht der Temperaturverlauf der spezifischen Wärme^[33] von $\text{Cs}_{11}\text{O}_3\text{Cs}_{10}$ sehr genau der Summe der entsprechend

gewichteten Werte von Cs_{11}O_3 und Cs. Besonders interessant ist der Tieftemperaturbereich, in dem Gitterschwingungsbeiträge der Cluster und der rein metallischen Zwischenbereiche getrennt sichtbar werden. Elementares Cs zeigt zwischen $1 \leq T^2 \leq 8 \text{ K}^2$ eine stärkere Zunahme der spezifischen Wärme c_p als nach dem T^3 -Gesetz zu erwarten wäre; dies geht auf die Anregung von Phononen des niedrigstliegenden akustischen Zweiges zurück. Im gleichen Temperaturbereich (vgl. Abb. 4) findet man auch für $\text{Cs}_{11}\text{O}_3\text{Cs}_{10}$ einen starken Anstieg von c_p , der vor allem der Anregung von Schwingungen der einzelnen Cs-Atome entspricht. Ein ähnlicher, wenn auch stark abgeschwächter Verlauf tritt noch einmal zwischen $0.1 \leq T^2 \leq 1 \text{ K}^2$ auf (Abb. 4, Kasten). In diesem Temperaturbereich erwartet man die Anregung der sehr weichen Schwingungen der Cluster gegeneinander, welche etwas mehr als das Elfache der Masse von Cs haben.

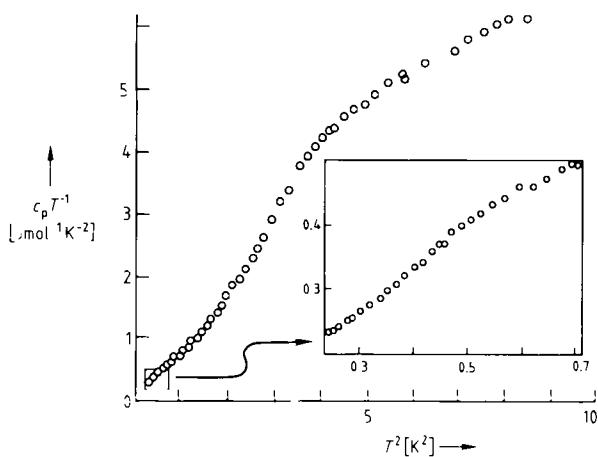


Abb. 4. Spezifische Wärme [33] von $\text{Cs}_{11}\text{O}_3\text{Cs}_{10}$ ($\approx \text{Cs}, \text{O}$) als Funktion der Temperatur T , dargestellt als $c_p T^{-1} = f(T^2)$ im Bereich $0.2 \leq T^2 \leq 9 \text{ K}^2$ (Kasten: $0.24 \leq T^2 \leq 0.72 \text{ K}^2$).

Additives Verhalten der Komponenten in Alkalimetallsuboxiden beobachtet man insbesondere bei den elektronischen Zustandsdichten. Auf den ersten Blick sieht das Photoelektronen(PE)-Spektrum^[34] von $\text{Cs}_{11}\text{O}_3\text{Cs}_{10}$ wie eine Superposition der Spektren von Cs_{11}O_3 und Cs aus (vgl. Abb. 5). Alle Spektren zeigen Zustandsdichten an der Fermi-Kante ($E_F = 0 \text{ eV}$), wie es für die metallischen Proben erwartet wird. Bei Cs_{11}O_3 ist das Spin-Bahn-aufgespaltene Cs-5p-Band gegenüber dem von elementarem Cs um 0.5 eV zu kleineren Bindungsenergien verschoben, und bei $\text{Cs}_{11}\text{O}_3\text{Cs}_{10}$ ist die Photoemission aus dem 5p-Band sowohl charakteristisch für die Cs_{11}O_3 -Cluster als auch für reines Cs. Die geringe Breite des O-2p-Bandes ist ein Indiz für die Lokalisierung von Elektronen am O^{2-} -Ion, und die ungewöhnlich kleine – in der Tat die kleinste in Oxiden gemessene – Bindungsenergie $E_B = 2.7 \text{ eV}$ entspricht der Bindungsbeschreibung mit O^{2-} -Ionen, die durch ein schwaches Coulomb-Feld umgebender Kationen stabilisiert werden.

Das Spektrum von $\text{Cs}_{11}\text{O}_3\text{Cs}_{10}$ könnte von einem heterogenen Gemenge aus Cs und Cs_{11}O_3 stammen, gäbe es nicht Befunde, die die Einphasigkeit der Probe beweisen. Zum einen existiert für jede der Proben ein charakteristischer

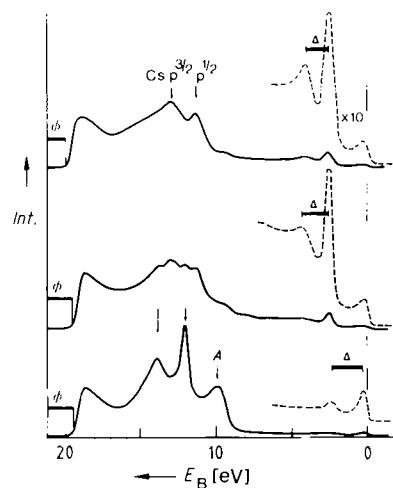


Abb. 5. PE-Spektren (He(I), $h\nu = 21.2 \text{ eV}$) von Cs (unten), $\text{Cs}_{11}\text{O}_3\text{Cs}_{10}$ (Mitte) und Cs_{11}O_3 (oben) [34]. Die Bindungsenergie E_B ist auf das Fermi-Niveau $E_F = 0 \text{ eV}$ bezogen (Φ = Austrittsarbeitskurve, A = Auger-Übergang $\text{O}_{3\text{VV}}$, Δ = Energieverlust $\hbar\nu$ (Oberflächenplasmon), Int. = Intensität).

Wert für die Austrittsarbeits Φ , der mit zunehmendem O-Gehalt kleiner wird und sich in der Breite der Lücke zwischen Anregungsenergie (21.2 eV) und Beginn der Photoemissionen dokumentiert. Zum anderen zeigen auch Energieverluste, die sich als Satellitenstrukturen Δ bei erniedrigten kinetischen Energien, d. h. scheinbar erhöhten Bindungsenergien E_B zu erkennen geben, einen systematischen Gang. Sie kommen durch Anregung von Oberflächenplasmonen zustande, deren Energie von der Zahl quasi freier Elektronen abhängt. Aus den gemessenen Energieverlusten lässt sich die Elektronenzahl für Cs_{11}O_3 und $\text{Cs}_{11}\text{O}_3\text{Cs}_{10}$ (5.1 bzw. 14 Elektronen pro Formeleinheit) in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der eingangs gegebenen Bindungsbeschreibung ermitteln.

Die PE-spektroskopische Untersuchung ermöglichte nicht nur eine quantitative Prüfung des Modells der chemischen Bindung in Alkalimetallsuboxiden, sie erbrachte auch einen Fächer von Aussagen, die für Anwendungs- wie Grundlagenaspekte gleichermaßen wichtig sind. Dünne Schichten von Cs_2O und Cs auf Ag spielen in den seit etwa 50 Jahren hergestellten IR-empfindlichen S1-Photokathoden eine bedeutsame Rolle^[35]. Die charakteristische spektrale Empfindlichkeit solcher Kathoden ist auf Alkalimetallsuboxide (Cs_{11}O_3 oder „Cs,O“) zurückzuführen, die sehr niedrige Elektronenaustrittsarbeiten (ca. 1 eV gegenüber 2 eV für elementares Cs) haben und in denen Oberflächenplasmonen bei niedrigen Energien (ca. 1.5 eV) angeregt werden, deren Zerfall die Photoelektronenausbeute erhöht^[36].

Die niedrige Plasmon-Energie hängt mit der geringen Ladungsträgerkonzentration zusammen, die wiederum durch die Valenzelektronenarmut der Alkalimetalle begründet ist. Doch wie kommt es zu der niedrigen Austrittsarbeits? Eine interessante Erklärung greift auf das Bild des „mikroskopisch geschäumten Metalls“ (siehe Abb. 3 unten) zurück^[37]. Danach finden die Leitungselektronen im Suboxidkristall eine regelmäßige Anordnung gehäufter negativer Ladungen, d. h. „verbotener Bereiche“ vor; die Aufenthaltsorte der Leitungselektronen sind auf die atomar schmalen Bereiche zwischen den Cs_{11}O_3 -Clustern be-

schränkt. Wie in extrem dünnen Drähten sind daher Quantisierungseffekte zu erwarten. Die Abschätzung eines solchen quantisierten Größeneffektes für Cs_nO_3 führt in der Tat zu einer um 0.9 eV erniedrigten Austrittsarbeit gegenüber elementarem Caesium. Auch neuere Untersuchungen der Desaktivierung metastabiler Edelgasatome (metastable deexcitation spectroscopy, MDS) an Caesiumsuboxid-Oberflächen sprechen für das Vorhandensein dieses Quantisierungseffektes^[38,39].

Es ist ein weiter Weg von den hypermetallierten Molekülen am Anfang dieses Abschnitts bis zu den ungewöhnlichen elektronischen Eigenschaften der Alkalimetallsuboxide. Elektronengas und Plasmaschwingungen setzen das quasi-unendlich ausgedehnte Metall voraus. Austrittsarbeit beschreibt eine Oberflächeneigenschaft des Feststoffes, und der diskutierte Quantisierungseffekt bezieht sich auf ungewöhnliche Bindungen in einem Kristall. Doch der Weg zu den Molekülen ist nicht so weit, wie er aussieht. Die Austrittsarbeit hat enge Bezüge zur Elektronegativität von Atomen und zur Ionisierungsenergie von Molekülen. Wie bei metallischem Caesium durch partielle Oxidation die Austrittsarbeit abnimmt, so liegt in der Regel die Ionisierungsenergie für einen Cs_nO -Cluster niedriger als für den entsprechenden Cs_n -Cluster^[11]. Erfährt ein Photoelektron einfach nur eine zusätzliche Abstoßung durch das O^{2-} -Ion, das sich im Inneren des Clusters oder unterhalb der ersten Atomlage des Suboxidkristalles befindet, und sind damit vielleicht ähnliche Phänomene im Kristall und im Molekül mit der gleichen, ganz einfachen Deutung zu verstehen?

3. Isolierte Cluster – Übergang vom Isolator zum Metall

In Alkalimetallsuboxiden ist das Extrem einer Clusterchemie besonders valenzelektronenärmer Metalle realisiert. Die Schwäche der M-M-Bindungen bei Alkalimetallen ist schon an den Eigenschaften des wachsweichen, niedrig schmelzenden und leicht destillierbaren Caesiums zu erkennen. Die Cluster sind durch interstitielle Atome stabilisiert; für die Bindung von Nichtmetallatomen um die Cluster fehlen Elektronen.

Sucht man nach Metallen, die als Elemente starke M-M-Bindungen bilden, so kommt man zu den Übergangsmetallen mit etwa halbgefüllter d-Schale, die eine maximale Zahl bindungsfähiger Elektronen haben und sich, wie Nb, Ta, Mo und W, durch hohe Schmelztemperaturen und Verdampfungswärmen auszeichnen. Tatsächlich zeigen diese Metalle eine umfangreiche, schon oft zusammenfassend beschriebene^[40-59] Chemie metallreicher Verbindungen.

Es ist reizvoll, die bisher entwickelte Gedankenkette an ausgewählten Verbindungen dieser Metalle fortzuführen und zu erweitern. Hierzu eignen sich insbesondere solche Verbindungen, die Metallcluster mit oktaedrischen M_6 -Einheiten enthalten. Diese Einheiten sind von acht Nichtmetallatomen X über den Flächen (M_6X_8) oder zwölf X-Atomen über den Kanten (M_6X_{12}) umgeben. Damit ist jedes M-Atom quadratisch von X-Atomen koordiniert.

Die chemische Bindung in diesen Clustern wurde vielfach behandelt^[60]. Die Zahl der M-M-bindenden Zustände

ergibt sich in einfacher Weise: Jedes M-Atom bindet vier X-Atome über s-, p- und d_{xy} -Orbitale, und die restlichen vier d-Orbitale mischen zu einem vierfach entarteten Valenzzustand, der im M_6X_8 -Cluster etwa in Richtung der Oktaederkanten bindet und zur Bildung von zwölf 2-Elektronen-2-Zentren(2e-2z)-Bindungen führt. Durch Drehung der MX_4 -Ebenen um 45° überlappen die entsprechenden Elektronenfunktionen im M_6X_{12} -Cluster in den Flächenmittten der Oktaeder und ermöglichen acht 2e-3z-Bindungen^[67]. Ionen wie $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ und $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ sind damit effektiv isoelektronisch, indem in beiden Fällen insgesamt 20 Elektronenpaare in M-X- und M-M-bindenden Zuständen vorliegen^[68].

Zusätzlich zu den mit X^i bezeichneten Atomen vor den Kanten und Flächen der M_6 -Oktaeder liegen weitere X^a -Atome vor den Oktaederspitzen (siehe Abb. 6a). In Verbindungen wie $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}$ (= $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i\text{Cl}_6^a$)^[69] oder $\text{HgMo}_6\text{Cl}_{14}$ (= $\text{HgMo}_6\text{Cl}_8^i\text{Cl}_6^a$)^[70] sind alle Koordinationsstellen um die M_6 -Einheiten ohne weitere Verbrückung besetzt. Die X-Atome können jedoch auch in unterschiedlicher Weise benachbarte Cluster verknüpfen, wie dies für den M_6X_8 -Cluster schematisch in Abb. 6b angedeutet ist. Der Übersichtlichkeit halber ist die Darstellung auf Brücken zwischen zwei Clustern beschränkt. Brücken zwischen drei isolierten Clustern sind die Ausnahme; sie treten z. B. in $\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}^i\text{I}_{6-3}^{a-a}$ ^[71] auf. Verbrückungen von drei oder vier M_6 -Oktaedern sind jedoch bei den später behandelten Systemen kondensierter Cluster häufig.

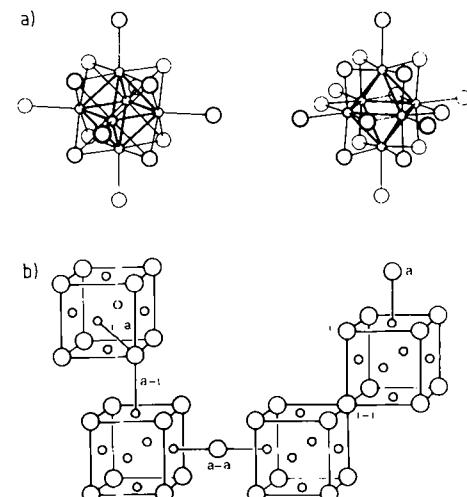


Abb. 6. a) $\text{M}_6\text{X}_8\text{X}_6^i$ (links) und $\text{M}_6\text{X}_{12}\text{X}_6^a$ -Cluster (rechts). b) Verschiedene Typen der Verbrückung von zwei Clustern und ihre Beschreibung [41] am Beispiel des M_6X_8 -Clusters. Der Cubus der X^i -Atome ist hervorgehoben.

Die Elektronenbilanz und der Umhüllungsgrad der M_6 -Einheiten durch X-Atome bestimmen entscheidend die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen. Bei vollständiger Umhüllung liegen stets Isolatoren oder Halbleiter vor, und zwar auch dann, wenn eine wesentliche Voraussetzung für metallische Leitfähigkeit, nämlich die partielle Besetzung der M-M-bindenden Zustände im Cluster, erfüllt ist. Durch Verbrückung, insbesondere unter Beteiligung der X^i -Atome, nähern sich die M_6 -Einheiten einander schrittweise an, und dies führt schließlich, dem Herz-

feld-Mott-Kriterium folgend^[72-74], zum metallischen Zustand, der uns bei den nicht von Heteroatomen umhüllten Clustern der Alkalimetalle bereits begegnet ist. Der schrittweise Übergang vom Isolator zum Metall läßt sich an den in Tabelle 2 beispielhaft aufgeführten Mo-Verbindungen nachvollziehen.

Tabelle 2. Halogenide, Halogenidchalcogenide und Chalcogenide mit Mo_6X_8 -Clustern; Strukturen und Eigenschaften [55] (vgl. Abb. 6); z gibt die Zahl von Elektronen in M-M-bindenden Zuständen an.

Verbindungen		Strukturprinzip	z/Mo ₆	Eigenschaften
$\text{A}_1\text{Mo}_6\text{X}_{14}$	$\text{A} = \text{Li, K, Rb, Cs, Cu};$ $\text{X} = \text{Cl}$ $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Br}_6$	$\text{Mo}_6\text{X}_8\text{X}_6^a$	24	Isolatoren
$\text{AMo}_6\text{X}_{14}$	$\text{A} = \text{V-Ni, Zn-Hg, Sn,}$ $\text{Pb, Mg-Ba, Eu, Yb};$ $\text{X} = \text{Cl}$	$\text{Mo}_6\text{X}_8\text{X}_6^a$	24	Isolatoren
$\text{AMo}_6\text{X}_{13}$	$\text{A} = \text{Na, Ag}; \text{X} = \text{Cl}$	$\text{Mo}_6\text{X}_8^1\text{X}_4^2\text{X}_2^{2-2}$	24	Isolatoren
Mo_6X_{12}	$\text{X} = \text{Cl, Br, I}$	$\text{Mo}_6\text{X}_8^1\text{X}_4^2\text{X}_2^{2-2}$	24	Isolatoren
$\text{Mo}_6\text{X}_{10}\hat{\text{X}}$	$\text{X} = \text{Cl, Br}; \hat{\text{X}} = \text{S-Te}$ $\text{X} = \text{I}; \hat{\text{X}} = \text{Se, Te}$	$\text{Mo}_6(\text{X}_8\hat{\text{X}})_5\text{X}_6^{2-2}$	24	Isolatoren
$\text{Mo}_6\text{X}_8\hat{\text{X}}_2$	$\text{X} = \text{Br}; \hat{\text{X}} = \text{S}$ $\text{X} = \text{I}; \hat{\text{X}} = \text{S, Se}$	$\text{Mo}_6(\text{X}_8\hat{\text{X}})_5\text{X}_2^{2-2}\text{X}_6^{2-2}$	24	Isolatoren
$\text{Mo}_6\text{X}_8\hat{\text{X}}_3$	$\text{Mo}_6\text{Br}_6\text{S}_3$	$\text{Mo}_6\text{X}_4^1\text{X}_5^{2-2}\hat{\text{X}}_2^{2-2}\text{X}_4^{2-2}\hat{\text{X}}_2^{2-2}$	24	Schmalband-Halbleiter (0.02 eV bei $T < 100$ K)
$\text{Mo}_6\text{X}_8\hat{\text{X}}_6$	$\text{X} = \text{Br, I}; \hat{\text{X}} = \text{S}$	$\text{Mo}_6\text{X}_2^1\text{X}_6^{2-2}\hat{\text{X}}_6^{2-2}$	22	Metalle, Supraleiter $T_c \approx 14$ K
$\text{Mo}_6\hat{\text{X}}_8$	$\hat{\text{X}} = \text{S, Se, Te}$	$\text{Mo}_6\hat{\text{X}}_2^1\hat{\text{X}}_6^{2-2}\hat{\text{X}}_6^{2-2}$	20	Metalle, Supraleiter
$\text{AMo}_6\hat{\text{X}}_7$	$\text{Cs}_{0.6}\text{Mo}_6\text{S}_7$	$\text{Mo}_6\text{X}_2^1\hat{\text{X}}_6^{2-2}\hat{\text{X}}_6^{2-2}$	22	Metall, Supraleiter $T_c \approx 8$ K

Nur als Ausnahme tritt der M_6X_8 -Cluster in Iodiden des vergleichsweise valenzelektronenarmen Nb auf^[75-77], verbreitet dagegen in (Chalcogenid-)Halogeniden des Mo^[54-58] und (Halogenid-)Chalcogeniden des Re^[55, 78, 79]. In den Mo-Halogeniden reicht die Zahl der verbleibenden d-Elektronen für die Besetzung aller M-M-bindenden Zustände im M_6X_8 -Cluster. Die Zahl der Elektronen in diesen Zuständen bleibt beim sukzessiven Ersatz von Halogenatomen durch zweiwertige Chalcogenatome $\hat{\text{X}}$ dadurch hoch, daß das $(\text{X}, \hat{\text{X}})/\text{Mo}$ -Verhältnis schrittweise erniedrigt wird. Beim valenzelektronenreichen Re wird ein hoher Anteil von $\hat{\text{X}}$ -Atomen benötigt, um die Besetzung M-M-antibindender Zustände zu vermeiden, und die Erniedrigung des Nichtmetallgehaltes mit steigendem $\hat{\text{X}}$ -Anteil erfolgt gegenüber Mo verzögert.

Die verschiedenen Motive der Verbrückung und der zunehmende Verbrückungsgrad mit sinkendem $(\text{X}, \hat{\text{X}})/\text{M}$ -Verhältnis ist in Abbildung 7 an einzelnen Beispielen schematisch dargestellt. In den Chloromolybdaten, aber auch bei der ternären Molekülverbindung $\text{Re}_6\text{S}_4\text{Cl}_{10}$ ($= \text{Re}_6\text{S}_4\text{Cl}_4^1\text{Cl}_6^{2-}$)^[80], liegen isolierte Cluster vor. Die sukzessive Verknüpfung der Cluster über Atome in X^a -Positionen führt zu ein-, zwei- und dreidimensionalen Bindungsverbänden. So liegen in den Salzen $\text{AMo}_6\text{Cl}_{13}$ und in $\text{Re}_6\text{Se}_4\text{Cl}_8$ ^[81] Ketten vor. Die Strukturen der Mo-Dihalogenide^[82] und des isotypen $\text{Re}_6\text{S}_4\text{Cl}_6$ ^[81] enthalten Schichten, und die vollständige Verknüpfung nach $\text{M}_6\text{X}_8\text{X}_6^{2-2}$ in allen Raumrichtungen wird mit Nb_6I_{11} ^[75] und den isotypen Verbindungen $\text{Mo}_6\text{X}_{10}\hat{\text{X}}$ ^[83] erreicht.

$\text{Li}_4\text{Re}_6\text{S}_{11}$ ^[84] ist mit $\text{Mo}_6\text{X}_{10}\hat{\text{X}}$ isoelektronisch, wenn man davon ausgeht, daß die Li-Atome ihre Elektronen auf die Re_6S_{11} -Cluster übertragen haben, die wie in Nb_6I_{11} verknüpft sind. Neben einfachen Brückenatomen vom X^{a-a} -Typ sind seit langem polyanionische Brücken bekannt,

z. B. in W_6Br_{16} ($= \text{W}_6\text{Br}_8\text{Br}_4^a(\text{Br}_4)_{6/2}^{a-a}$)^[85] oder $\text{K}_4\text{Re}_6\text{S}_{12}$ ($= \text{K}_4\text{Re}_6\text{S}_8\text{S}_{4/2}^{a-a}(\text{S}_2)_{6/2}^{a-a}$)^[86]. Für Re_2Te_5 ($= \text{Re}_6\text{Te}_8^a(\text{Te}_7)_{6/2}^{a-a}$) wurde eine besonders bemerkenswerte Struktur gefunden^[87, 88], in der die Brücken aus Te_7 -Einheiten mit einem zentralen Te-Atom bestehen, welches planar-quadratisch von vier Te-Atomen umgeben ist.

Mit geringen Nichtmetallgehalten $(\text{X}, \hat{\text{X}})/\text{M} \leq 10$ kommt es zu X^{i-a} - und X^{i-i} -Verknüpfungen. In der Struktur von $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ ($= \text{Re}_6\text{Se}_4^1\text{Se}_4^{1-a}\text{Cl}_2^{1-2}$)^[89] sind die Cluster über X^{i-a} -Bindungen zu Schichten verknüpft, die von Cl-Atomen umgeben sind und damit über van-der-Waals-Bindungen zusammenhängen. Entfallen diese X^a -Atome, so resultiert der $\text{Mo}_6\hat{\text{X}}_8$ -Typ, in dem die Cluster mit ihren Nachbarn allseitig über X^{i-a} -Bindungen verknüpft sind.

Die X^{i-i} -Verknüpfung erfolgt stets eindimensional unter Bildung von Ketten, die in $\text{Mo}_6\text{X}_8\hat{\text{X}}_2$ durch van-der-Waals-Bindungen zusammengehalten werden. Die Verknüpfung dieser Ketten über X^{i-a} -Atome zu Schichten führt zur Struktur von $\text{Mo}_6\text{Br}_6\text{S}_3$. Werden derartige Schichten über X^{i-a} -Atome zusammengefügt, so erhält man das Mo-S-Gerüst in $\text{Cs}_{0.6}\text{Mo}_6\text{S}_7$. Damit ist eine kritische Grenze in der Strukturchemie dieser Clusterverbindungen erreicht: Die weitere Erniedrigung des X/M -Gehaltes muß zur Kondensation der M_6 -Oktaeder selbst führen.

Alle Verbindungen, die 24 Elektronen pro M_6 -Einheit in M-M-bindenden Zuständen haben, bei denen mithin das Valenzband voll besetzt ist, sind auch dann Isolatoren oder Halbleiter, wenn die Cluster nur noch über X^i -Atome verbrückt sind. Bei $\text{Mo}_6\text{Br}_6\text{S}_3$ ist die Energielücke bereits nahezu geschlossen (Bandabstand 0.037 eV bei Raumtemperatur). Doch auch bei partieller Besetzung der M-M-bindenden Zustände findet man Nichtleiter, wenn die elektronischen Systeme der Cluster durch X^{i-a} -Brücken weit voneinander getrennt sind und daher lokalisiert bleiben. Das dunkelgrüne $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$ ($= \text{Ta}_6\text{Cl}_{12}^i\text{Cl}_{6/2}^{i-a}$)^[90] und das schwarzbraune Nb_6I_{11} ($= \text{Nb}_6\text{I}_4^i\text{I}_{6/2}^{i-a}$) sind Isolatoren bzw. Halbleiter, obwohl nur 15 bzw. 19 anstelle von 16 bzw. 24 Elektronen in M-M-bindenden Zuständen vorliegen. Die Beschreibung von beispielsweise Nb_6I_{11} als $(\text{Nb}^{5+})_6(\text{I}^-)_{11}(\text{e}^-)_{19}$ erfüllt auch hier den Zweck einer ein-

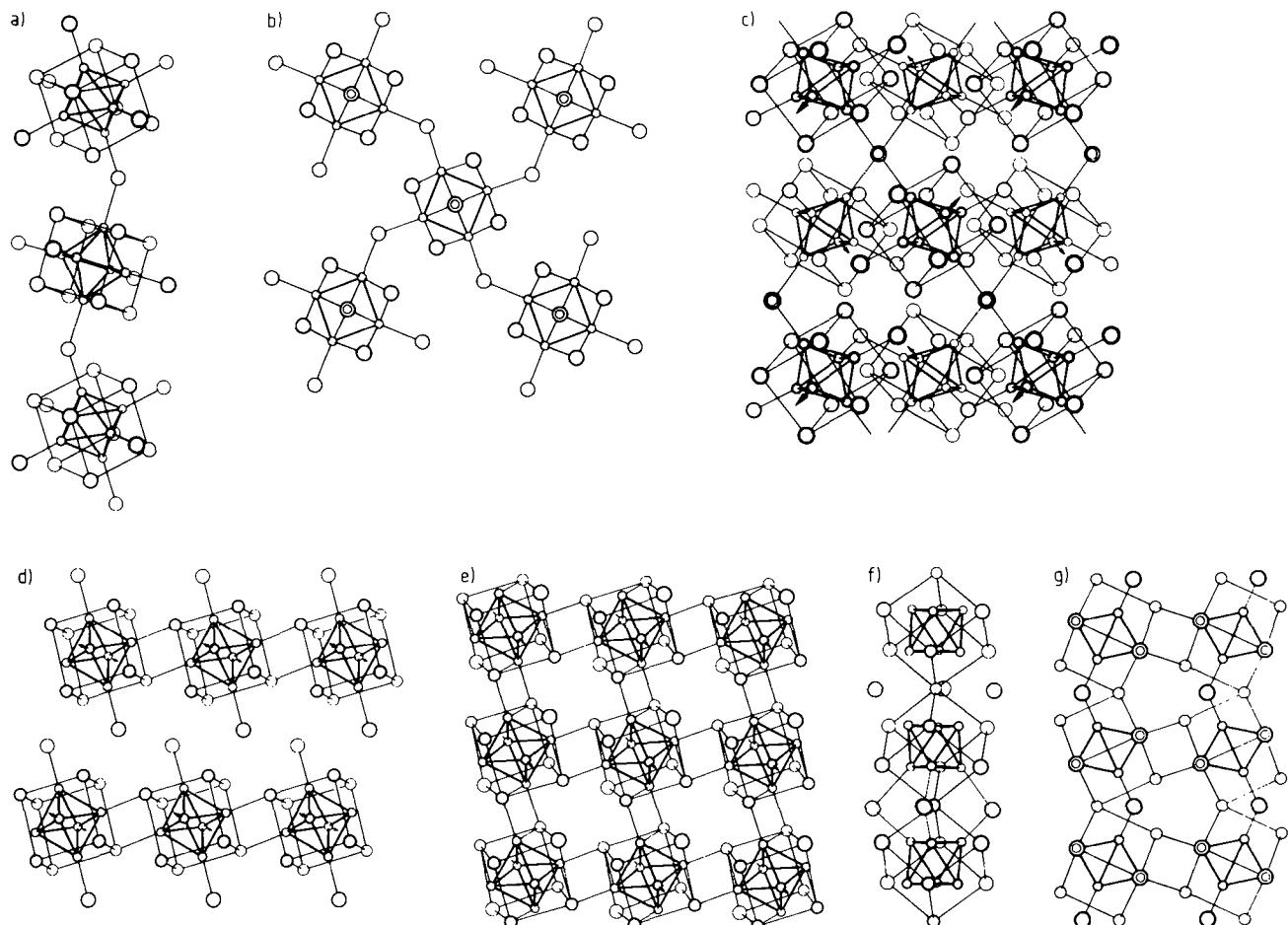


Abb. 7. Zunehmende Verbrückung von $M_6(X,X')_8$ -Clustern bei Halogeniden, Halogenidchalcogeniden und Chalcogeniden von Nb, Mo und Re. X²⁻-Verbrückung in a) $Re_6Se_8Cl_8$ (Kette), b) Mo_6Cl_{12} (Schicht) und c) Nb_6I_{11} (Netzwerk); X¹⁻-Verbrückung in d) $Re_6Se_8Cl_8$ (Schicht) und e) $Mo_6S_8Br_2$ (Netzwerk); X¹⁻+(X²⁻)-Verbrückung in f) $Mo_6Br_8S_2$ (Kette) und g) $Mo_6Br_8S_3$ (Schicht). M-, X- und X'-Atome mit zunehmender Größe gezeichnet (vgl. Tabelle 2 und Text).

heitlichen Zählung der Elektronen in M-M-bindenden Zuständen, ohne allerdings der chemischen Bindung allzu gerecht zu werden. Eine quantitative Beschreibung der Bindung, zumindest in der Einelektronen-Näherung, liegt für Nb_6I_{11} vor^[91]. Aufgrund der geringen elektronischen Wechselwirkung zwischen Clustern sind die Valenzbänder schmal, und für die Beschreibung der Bindung genügt das MO-Bild für den isolierten Cluster.

In Verbindungen mit derart separierten Einheiten sind die d-Elektronen lediglich innerhalb der Cluster delokalisiert. Bei einer nur partiellen Besetzung der M-M-bindenden Zustände können sich interessante magnetische Eigenschaften ergeben, die an Nb_6I_{11} eingehend untersucht wurden^[92-94]. Bei tiefen Temperaturen sind von den 19 Elektronen in M-M-bindenden Zuständen alle bis auf eines spingepaart; die berechnete Spindichte-Verteilung wird auch experimentell mit Neutronenstreuung gefunden^[95]. Im Verlauf einer etwa bei 0°C abgeschlossenen Phasentransformation werden die Nb_6I_8 -Cluster geringfügig deformiert. Dabei kommt es im Transformationsintervall zur relativen Annäherung der Zustände um die HOMO-LUMO-Lücke und beim Unterschreiten der Spinpaarungsenergie entkoppelt ein Elektronenpaar, so daß die Umwandlung von einer Änderung des magnetischen Grundzustandes (Dublett/Quartett) begleitet wird (Abb. 8). Solche

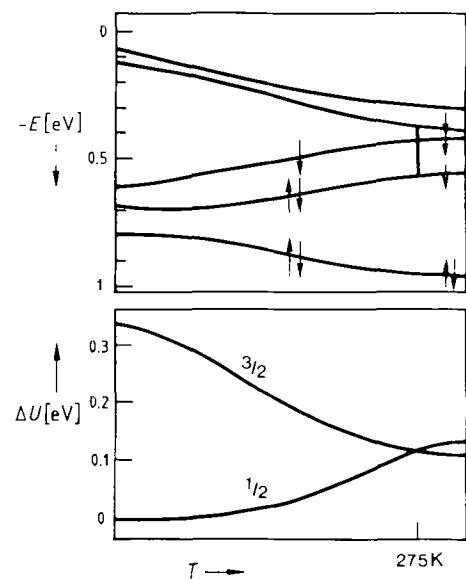


Abb. 8. Oben: Änderung der Einelektronen-Energien E der obersten besetzten (HOMOs) und untersten unbesetzten (LUMOs) d-Zustände in Nb_6I_1 als Funktion der Temperatur und damit der Deformation des Nb_6 -Oktaeders [91, 92]. Mit Erreichen der Spinpaarungsenergie bei 275 K (als Balken eingezeichnet) verschwindet die Energiedifferenz zwischen Low-spin ($S=1/2$) und High-spin-Zustand ($S=3/2$), und es kommt zu einem Dublett-Quartett-Übergang (unten). ΔU = Gesamtenergien.

Spin-Crossover-Übergänge^[96] sollten bei Metalcluster-Verbindungen häufig beobachtbar sein, da bei niedriger Symmetrie viele eng benachbarte M-M-bindende Zustände vorliegen, deren Energieunterschiede empfindlich von der Detailgeometrie des jeweiligen Clusters abhängen.

Die in Tabelle 2 zum Schluß angeführten Verbindungen vereinen mit der Teilbesetzung der M-M-bindenden Zustände eine enge Nachbarschaft der Cluster, die zu sehr verbreiterten Valenzbändern führt. Sie sind metallisch. Die starken Wechselwirkungen zwischen den Clustern beruhen vor allem auf den engen Kontakten zwischen Mo- und X-Atomen und nicht auf direkten Mo-Mo-Wechselwirkungen^[64]. So beträgt beispielsweise in $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Br}_2$ $d(\text{Mo-Mo})$ innerhalb der Mo_6 -Oktaeder 272 und 273 pm und zwischen Mo_6 -Oktaedern 322.5 pm. Dagegen sind die Interclusterabstände $d(\text{Mo-S})$ (248.5 pm) nur geringfügig größer als die Intraclusterabstände (240–247.5 pm)^[97].

Die als Chevrel-Verbindungen bezeichneten Phasen $(\text{M},\text{M}')_6(\text{X},\text{X})_8\text{A}$, gestatten in weiten Grenzen eine Variation der Elektronenzahl in M-M-bindenden Zuständen. Eine der Möglichkeiten, die Variation der Nichtmetallatome, wurde schon angesprochen. Auch der Austausch der Mo-Atome durch elektronenreichere Übergangsmetallatome gelingt. Wird dabei die „magische Zahl“ von 24 Elektronen pro $(\text{M},\text{M}')_6$ -Einheit erreicht, beispielsweise in $\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{Se}_8$ oder $\text{Mo}_2\text{Re}_4\text{Se}_8$ ^[98], so liegen Halbleiter vor. Eine dritte Möglichkeit besteht in der Intercalation von Metallen A als Elektronendonoren; Metalle aus nahezu dem gesamten Periodensystem lassen sich einbauen. Dabei sind die Mo-Mo-Abstände im Cluster ein empfindlicher Indikator für die Zahl der in den Cluster eingespeisten Elektronen. Bei niedriger Elektronenkonzentration findet man trigonal elongierte Mo_6 -Einheiten, die mit der Annäherung an die 24-Elektronen-Grenze zunehmend regulär werden^[99, 100].

Die chemischen und physikalischen Untersuchungen an Chevrel-Verbindungen füllen Bücher^[101]. Das enorme Interesse röhrt daher, daß mit $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Pb}$ gleich am Anfang ein Supraleiter ($T_c \approx 14$ K) gefunden wurde^[102, 103], der mit

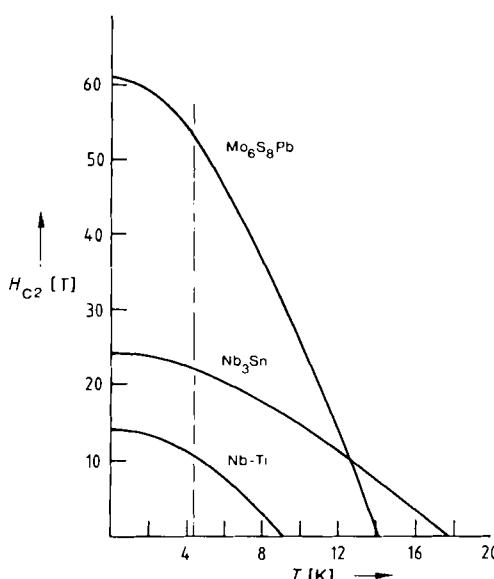


Abb. 9 Vergleich der oberen kritischen Magnetfeldstärken H_{c2} für $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Pb}$ und die technisch eingesetzten Supraleiter Nb-Ti und Nb₃Sn [105]. Der Siedepunkt von He (4.2 K) ist hervorgehoben.

einem oberen kritischen Feld $H_{c2} \approx 60$ T eine neue Rekordmarke setzte. In Abbildung 9 ist $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Pb}$ mit den heute technisch verwendeten Supraleitern Nb-Ti und Nb₃Sn verglichen. Übrigens gehörte das früh gefundene $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Pb}$ bereits zu den nahezu optimierten Systemen. Inzwischen gibt es kalt gezogene Multifilament-Drähte, in denen dünne $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Pb}$ -Adern in Kupfer eingebettet sind^[104].

Magnetische Felder, seien es unabhängige äußere oder durch den im Supraleiter fließenden Strom erzeugte, erniedrigen in der Regel die Sprungtemperatur. Der hohe Wert für die kritische Feldstärke H_{c2} von $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Pb}$ ist daher anwendungstechnisch interessant. Doch auch für das grundsätzliche Verständnis der Konkurrenz von Supraleitung und Magnetismus tragen die Untersuchungen an Chevrel-Phasen Wesentliches bei.

Der Nachweis des Übergangs in den supraleitenden Zustand bei $T_c < 1$ K ließ sich für das Element Mo erst führen, nachdem ppm-Mengen magnetischer Verunreinigungen, insbesondere Fe, entfernt worden waren. In $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Pb}$ zerstören erst 0.5 Atom-% Fe in ungeordneter Verteilung die Supraleitung.

Große magnetische Ionen wie Lanthanoid-Ionen werden jedoch zwischen den Clustern streng geordnet eingebaut, mit großen Abständen zu den Mo-Atomen ($d(\text{Ln-Mo}) > 410$ pm); sie beeinträchtigen die Supraleitung nur wenig. Zum ersten Mal konnte sogar die Koexistenz von Supraleitung und langreichweiter magnetischer Ordnung demonstriert werden^[101]. Die Verbindungen $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Ln}$ (Ln z. B. Dy, Pr, Gd, Tb) ordnen sich im Ln-Untergitter antiferromagnetisch und sind supraleitend. Erst ferromagnetische Ordnung der Ln^{3+} -Ionen entspricht einem starken äußeren Magnetfeld und bricht die Cooper-Paare auf, so daß die Supraleitung verschwindet. $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Ho}$ zeigt aus diesem Grunde ein ungewöhnliches Verhalten: Bei Abkühlung wird die Verbindung zunächst supraleitend ($T_c = 1.2$ K) und bei 0.65 K wieder normalleitend, und zwar mit dem Einsetzen der ferromagnetischen Ordnung der Ho^{3+} -Momente. Noch ungewöhnlicher ist das Verhalten von $\text{Mo}_6\text{S}_{7.2}\text{Se}_{0.8}\text{Sn}_{0.25}\text{Eu}_{0.75}$ (vgl. Abb. 10)^[108, 109]: Bei $T < 1$ K

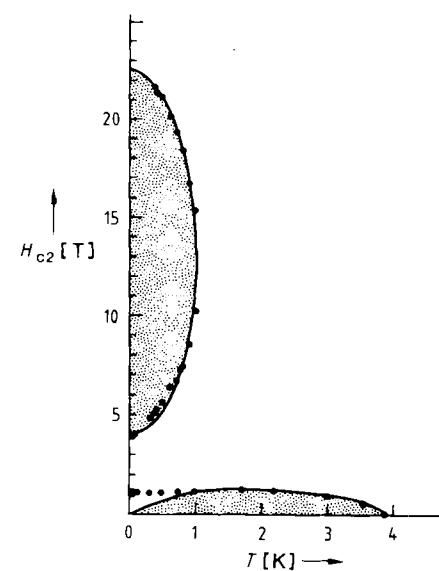


Abb. 10. Feldinduzierte Supraleitung in $\text{Mo}_6\text{S}_{7.2}\text{Se}_{0.8}\text{Sn}_{0.25}\text{Eu}_{0.75}$ [108, 109]. Die Gebiete mit Supraleitung sind schattiert (Linien berechnet, Punkte gemessen).

verschwindet die Supraleitung zunächst in einem Feld von ca. 1 T. Bei höheren Feldstärken wird die Phase wieder supraleitend und verliert diese Eigenschaft endgültig in Feldern um 22 T. Die Erklärung für dieses Phänomen besteht darin, daß die f-Elektronen am Eu ein Austauschfeld erzeugen, das entgegengesetzt zum äußeren Feld gerichtet ist und dieses kompensiert.

Die besonderen physikalischen Eigenschaften der Chevrel-Verbindungen, aber auch die vergleichsweise einfachen Kristallstrukturen, in denen quasi-molekulare $\text{Mo}_6\hat{\text{X}}_8$ -Einheiten in primitiver Anordnung vorliegen, haben eine Reihe theoretischer Arbeiten zum Verständnis der chemischen Bindung in diesen Phasen ausgelöst^[64, 65, 110, 111]. Sie zeigen, daß es durch die enge Nachbarschaft der Cluster zu starken Wechselwirkungen ihrer Elektronensysteme kommt. Geradezu modellhaft läßt sich daher der Übergang vom lokalen Bindungsbild für das „Molekül“ $\text{Mo}_6\hat{\text{X}}_8$ zum Bänderbild für den ausgedehnten Kristall zeigen (Abb. 11). Für die isolierte, reguläre $\text{Mo}_6\hat{\text{X}}_8$ -Einheit folgen auf die zwölf über den M- $\hat{\text{X}}$ -Zuständen liegenden M-M-bindenden Zustände^[60] die antibindenden Zustände e_g , t_{1u} , a_{2g} , t_{1g} und t_{2u} . In den deformierten Clustern der realen Systeme sind die Entartungen teilweise aufgehoben.

In Abbildung 11 sind die Molekülorbitale (MOs) um die HOMO-LUMO-Lücke für die realen Cluster in Mo_6S_8 und $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Pb}$ eingezeichnet. Die Wechselwirkungen im Kristall ergeben bandartige Verbreiterungen aller Zustände, deren Dispersion im Impulsraum in der ausgezeichneten Symmetrierichtung längs der dreizähligen Achse des rhomboedrischen Systems dargestellt ist. Die Bänder sind bis zur Fermi-Kante E_F gefüllt.

innerhalb der Cluster, während die Mo-Mo-Bindungen zwischen den Clustern nur etwa 10% der Stärke der Mo-Mo-Bindungen im Cluster haben. Dieses Bild von der chemischen Bindung im Kristall wird bereits durch die Betrachtung der Mo-Mo- und Mo- $\hat{\text{X}}$ -Abstände in $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{Br}_2$ nahegelegt.

Die selbstkonsistenten Bandstrukturrechnungen für verschiedene Chevrel-Verbindungen mit 20 bis 23 d-Elektronen in M-M-bindenden Zuständen führen zu einem für das Verständnis der supraleitenden Eigenschaften wichtigen Ergebnis. Man sieht, daß das Bänderschema nicht starr ist, sondern sich drastisch mit der Elektronenkonzentration im Cluster ändert. Insbesondere das Leitungsband ändert seine Form stark^[112]. Die antibindenden Wechselwirkungen von e_g mit p-Zuständen am $\hat{\text{X}}^{a-i}$ -Atom haben π -Charakter und reagieren daher empfindlich auf Änderungen der Interclusterabstände. Mit voller Besetzung des Leitungsbandes (24 Elektronen) führen die antibindenden Wechselwirkungen zwischen den Clustern zu großen Mo- $\hat{\text{X}}^{a-i}$ -Abständen. Die Entleerung des Leitungsbandes verringert nun die abstoßenden Wechselwirkungen; die Cluster kommen sich näher. Dadurch wird jedoch wiederum das Leitungsband nahe Γ angehoben, wie der Vergleich der Bandstrukturen von Mo_6S_8 (20 Elektronen) und $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Pb}$ (22 Elektronen) deutlich zeigt.

In $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Pb}$ sind die Leitungsbandzustände im lokalen Minimum um Γ besetzt. Schwingungen der Cluster gegeneinander verändern die Mo- $\hat{\text{X}}^{a-i}$ -Abstände periodisch, heben und senken damit die Leitungsbandzustände um Γ und führen zu einer Besetzung und Entleerung dieser Zustände im Rhythmus der Schwingungen. Man kann vermuten, daß die resultierende Elektron-Phonon-Kopplung von entscheidender Bedeutung für die Supraleitung ist. Doch wodurch wird die Kopplung der Elektronen zu Cooper-Paaren bewirkt? Spielt die Tendenz zur paarweisen Lokalisierung von Elektronen in einem Clusterzustand eine Rolle, und haben damit die Änderung der magnetischen Eigenschaften im isolierenden Nb_6I_{11} und die Supraleitung im metallischen $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Pb}$ gemeinsame Züge?

4. Kondensierte Cluster, „Polymere“ und „Oligomere“

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, wie die schrittweise Erniedrigung des Nichtmetall-Metall-Verhältnisses in Verbindungen mit M_6X_8 - und M_6X_{12} -Clustern zur Erhöhung des Verbrückungsgrades und damit zum Wechsel von Isolatoren über Halbleiter zu Metallen führt. Doch selbst in den metallreichen Systemen, den Chevrel-Phasen $\text{Mo}_6\hat{\text{X}}_8$, reicht die Zahl der $\hat{\text{X}}$ -Atome aus, um alle Positionen der inneren Koordinationssphäre vollständig zu besetzen, und sogar die X^a -Positionen sind von $\hat{\text{X}}$ -Atomen benachbarter Cluster vollständig besetzt. M-M-Bindungen zwischen benachbarten Clustern spielen eine untergeordnete Rolle.

Bei weiterer Erniedrigung des Nichtmetall-Metall-Verhältnisses entsteht eine neue Situation, indem nicht nur X -Atome, sondern schließlich auch M-Atome zwischen benachbarten Clustern geteilt werden. Eine derartige Kondensation von Metalclustern kann über Ecken, Kanten oder Flächen der M_6 -Einheit erfolgen. Tatsächlich lassen sich die Strukturen einer Vielzahl metallreicher Verbindun-

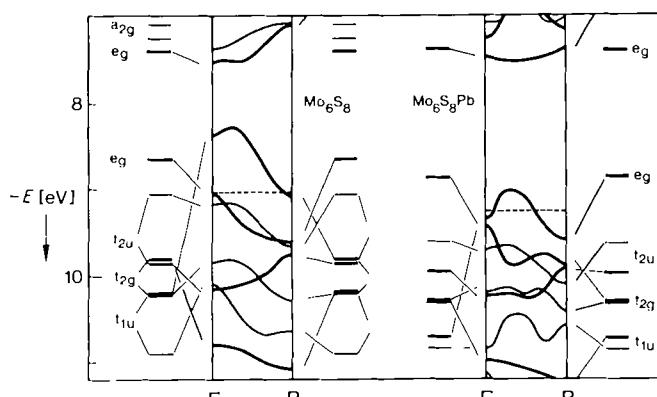


Abb. 11. MOs um die HOMO-LUMO-Lücke für die diskreten Mo_6S_8 -Cluster in Mo_6S_8 und $\text{Mo}_6\text{S}_8\text{Pb}$ sowie die daraus für den ausgedehnten Kristall resultierenden Energiebänder. Das Bandschema ist in der jeweils ausgezeichneten Symmetrierichtung längs der dreizähligen Achse des rhomboedrischen Systems dargestellt^[64]. Das Fermi-Niveau ist jeweils gestrichelt eingezeichnet.

Die Anordnung der Cluster zueinander (vgl. Abb. 7e) ermöglicht jedem Mo-Atom eine Donor-Acceptor-Bindung mit einem $\hat{\text{X}}$ -Atom (Typ X^{i-a}) aus einem Nachbarcluster. Die Bindung kommt durch die Vergrößerung der HOMO-LUMO-Lücke zustande, wobei der M-M-bindende e_g -Zustand kaum Überlappung mit den p-Zuständen am $\hat{\text{X}}^{a-i}$ -Atom hat (δ -Bindung) und daher kaum verschoben wird. Die Populationsanalyse zeigt, daß die Mo- $\hat{\text{X}}$ -Bindungen zwischen den Clustern praktisch genauso stark sind wie in-

gen von d-Metallen mit p-Elementen mit dem Bild kondensierter Cluster beschreiben und interpretieren. Eine ausführliche Ausarbeitung des Konzeptes wurde an anderer Stelle gegeben^[49]. Daher sollen hier nur einige für das strukturchemische Konzept wesentliche neue Ergebnisse vorgestellt werden, insbesondere solche, die die Betonung von „Struktur“ auf „Chemie“ verschieben.

Die Kondensation von M_6X_8 -Clustern über *trans*-ständige Spitzen der M_6 -Oktaeder ist ein besonders einfacher Fall, weil die monomere Einheit dabei vollständig erhalten bleibt. Da sowohl das verknüpfende M-Atom, als auch das Quadrat der umgebenden X-Atome zu jeweils zwei Clustern gehört, hat die resultierende Kette die Zusammensetzung $M_{2/2}M_4X_{8/2} = M_5X_4$. Die Kette wurde erstmals in der Struktur von Ti_5Te_4 gefunden^[113]. Es existiert eine größere Zahl isotypen Verbindungen mit $M = V, Nb, Ta, Mo$ und $X = S, Se, Te, As, Sb$. Ihr Aufbau ist als Projektion längs der tetragonalen Achse in Abbildung 12 wiedergegeben.

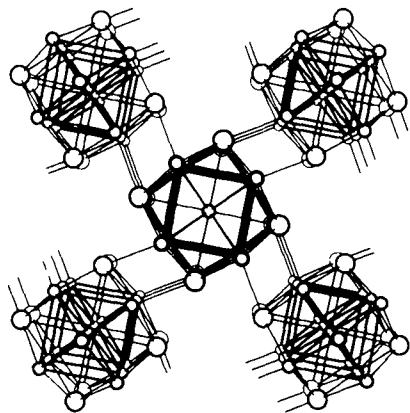


Abb. 12. Zentralprojektion der Struktur von Ti_5Te_4 [113] längs der tetragonalen c-Achse. Die Ti-Atome (kleine Kreise) sind durch starke Linien verbunden.

Man erkennt die unversehrten M_6X_8 -Cluster. Die Verknüpfung der Ketten geschieht, wie in den Chevrel-Verbindungen, über $M-X^{1a}$ -Bindungen. In Abbildung 13 ist der Übergang vom sehr vereinfachten Bild der Bindung im isolierten Cluster zur Bandstruktur für die Kette dargestellt^[67, 114]. Das Schema der d-Zustände im Einzelcluster bleibt bei der Bildung der Kette prinzipiell erhalten: Die vier Atome in der Äquatorebene der M_6 -Einheit sind von der Kondensation nicht betroffen. Ihre Valenzzustände kombinieren (2e-2z-Bindungen) zu je vier bindenden und antibindenden MOs. Dagegen verknüpft ein Atom in der Oktaederspitze die Atome in zwei benachbarten Äquatorebenen über vier entartete 2e-3z-Bindungen, und es resultieren je vier bindende, nichtbindende und antibindende Kombinationen. Im Bänderschema ist der Ursprung der Bänder, zumindest bei niedrigen Energien, trotz der teilweise starken Dispersionen noch zu erkennen. Gegenüber dem einfachen MO-Bild ergeben sich allerdings gravierende Unterschiede, vor allem weil die M_6 -Oktaeder stets gestaucht und dadurch die M-M-Abstände in der Oktaederbasis nur noch geringfügig kürzer als zwischen benachbarten Ketten sind: in Ti_5Te_4 betragen die betreffenden Abstände 322 bzw. 343 pm. Auch die M-X-Abstände zwischen den Ketten ($d(Ti-Te) = 277$ pm) sind genauso

lang oder sogar kürzer als in den Ketten (277, 282, 295 pm)^[113].

Der M_5X_4 -Typ existiert mit variabler Besetzung der M-M-bindenden Zustände: Ti_5Te_4 (12 Elektronen) und Mo_5As_4 ^[115] (18 Elektronen) deuten die weit gesteckten Grenzen an. Diese experimentellen Befunde stehen in Einklang mit der Bandstruktur (Abb. 13), die auf den ersten Blick keine deutlichen Bereiche niedriger Zustandsdichte zeigt. Eindimensionale Bandstrukturrechnungen für die jeweils real verzerrte Kette ergeben allerdings kleine Lücken oder Bereiche stark erniedrigter Zustandsdichte für 12 und 13 sowie 17 und 18 Elektronen, was die Häufung von Verbindungen mit diesen Elektronenzahlen plausibel macht^[116, 117].

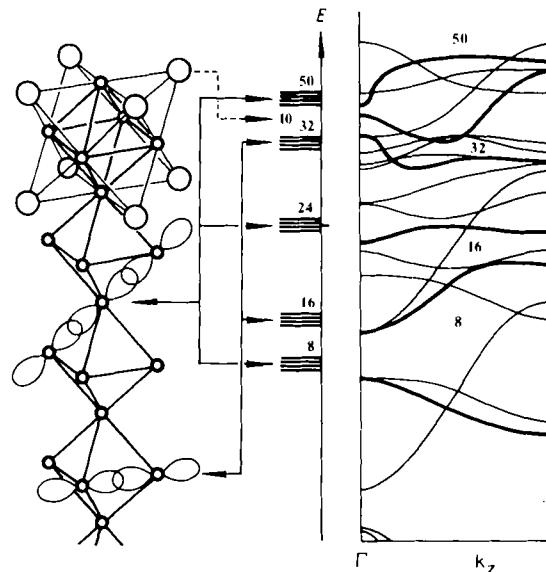


Abb. 13. Entwicklung der Bandstruktur für die M_5X_4 -Kette in Richtung [001] durch Kondensation von M_6X_8 -Clustern [67, 114]. Die 2e-2z-Bindungen in der Oktaederbasis und die 2e-3z-Bindungen über die Oktaederspitzen sind angedeutet, und die Zahl der Elektronen bis zu den jeweiligen Zuständen ist angegeben.

Die M_5X_4 -Kette kommt als charakteristisches Strukturlement in vielen Verbindungen mit ganz unterschiedlichen Zusammensetzungen vor. Als Beispiel ist in Abbildung 14 die schöne Struktur von $Nb_{21}S_8$ ^[118] gezeigt, in der M_5X_4 -Ketten neben parallel verlaufenden metallreicher Strukturelementen vorliegen, die durch Kondensation von vier solchen Ketten entstehen, wobei die X-Atome der Einzelketten durch M-Atome weitgehend ersetzt werden. Alle Nb_6 -Oktaeder sind so stark gestaucht, daß die Atome im Inneren der Ketten würfelförmig, d.h. wie im kubisch-raumzentrierten Gitter des elementaren Nb, umgeben sind. Nach Art einer Entmischung, die allerdings in atomaren Bereichen „steckengeblieben“ ist, liegt metallisches Nb in einer sulfidischen Verbindungsmatrix vor. In der Tat ist es eine Frage des Standpunktes, ob man die Strukturen metallreicher Verbindungen im Sinne kondensierter Monomere oder, ausgehend von den reinen Metallen, mit herausgeschnittenen Teilen der Elementstrukturen diskutiert^[47]. Polycyclische Arene sind schließlich auch gleichermaßen Abkömmlinge von Benzol und Graphit.

Auch für den M_6X_{12} -Cluster kennt man Verbindungen, in denen die M_6 -Einheiten über Spitzen verknüpft sind. In

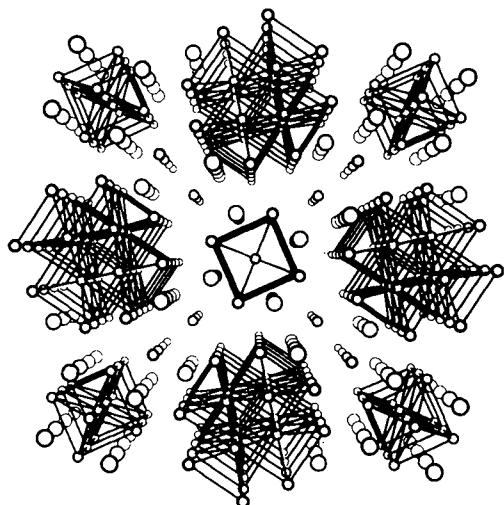


Abb. 14. Zentralprojektion der Struktur von Nb_{21}S_x [118] längs der tetragonalen c -Achse. Die vom M_6X_8 -Cluster abgeleiteten Strukturteile sind hervorgehoben, wobei die Nb-Atome durch Linien verbunden sind.

der Tieftemperaturform von TiO liegen Ketten vor, in denen die Ti_6 -Oktaeder über *trans*-ständige Spitzen wie im Pendant der M_5X_4 -Kette kondensiert sind^[49]. In NbO erfolgt die Kondensation über alle Oktaederspitzen zu einer dreidimensional über M-M-Bindungen vernetzten Struktur^[41]. Bandstrukturrechnungen zeigen eindrucksvoll den engen Bezug der chemischen Bindung in TiO und NbO zur Bindung in einer diskreten M_6O_{12} -Einheit^[119, 120]. Auch hier ist die Betrachtung von einem anderen Standpunkt aus hilfreich: Die Strukturen von TiO und NbO entsprechen nahezu dem Kochsalztyp mit der Besonderheit, daß 1/6 bzw. 1/4 der verfügbaren M- und O-Plätze unbesetzt sind. Der Verlust an Bindungsenergie aufgrund der Lücken muß durch den Gewinn an M-M-Bindungsenergie kompensiert werden. Der Anteil von Lücken steigt daher mit der Zahl von Elektronen für M-M-Bindungen. Für d^1 -Systeme (z. B. TiN , NbC ...) ist der Kochsalztyp stabil; die Struktur für das d^2 -System TiO steht zwischen Kochsalztyp und der Struktur des d^3 -Systems NbO . Das für metallreiche Komplexe in der Gasphase formulierte Fazit gilt auch hier: Stehen nur wenige Elektronen für M-M-Bindungen zur Verfügung, so werden die Cluster durch interstitielle Nichtmetallatome (hier im Kochsalztyp) stabilisiert. TiO ist ein interessanter Grenzfall: In der Tieftemperaturform sind alle Cluster leer, bei hohen Temperaturen erfolgt die Umwandlung in den (statistisch fehlgeordneten) Kochsalztyp.

Bei der Kondensation von M_6 -Einheiten über Spitzen bleiben die vollständigen M_6X_8 - und M_6X_{12} -Cluster, aber auch die Ausrichtung der Bindungssorbitale der diskreten Cluster erhalten. Dies gilt nicht für die Kondensation über Kanten oder Flächen. An die Stelle eines X-Atoms treten zwei bzw. drei M-Atome, deren Bindung eine drastische Änderung der Orientierungen der Orbitale (Umhybridisierung) für die diskrete Einheit erfordert. Die Zurückführung der elektronischen Bandstrukturen für die unendlich ausgedehnten Systeme kondensierter Cluster auf das MO-Bild der diskreten Einheit ist daher kaum möglich, und man mag fragen, ob die Beschreibung einer Oktaederkette im Bild kondensierter Cluster sinnvoll ist. Es ist aber in den letzten Jahren eine Fülle von Verbindungen gefunden

worden, in denen „Polymere“ oder auch „Oligomere“ mit kanten- und flächenverknüpften M_6 -Einheiten auftreten. Es deutet sich geradezu eine „Makromolekulare Chemie“ mit Metallclustern an.

Tabelle 3. Oxomolybdate mit Ketten aus kantenverknüpften Mo_6 -Oktaedern [50, 51, 53, 57]. Die Zahl z der metallzentrierten Valenzelektronen wurde (a) aus der Ionenformulierung und (b) aus den Bindungsordnungssummen $\Sigma_{\text{S}}(\text{Mo}-\text{O})$ für alle Mo-Atome ermittelt [121]. 2 enthält überschüssiges Mo in Oktaederlücken, so daß die Ableitung von z nach (a) einen Minimalwert liefert.

Verbindungen	Verknüpfung der Ketten	z/Mo_6
		(a) (b)
$\text{A}_x\text{Mo}_6\text{O}_6$ 1	$\text{A}_x = \text{Li} - \text{Rb}$ $\text{A}_x = \text{In}$ $\text{A}_x = \text{Ba}_{0.6}$ $\text{A}_x = \text{Pb}_{0.8}$ $\text{A}_x = \text{Sn}_{0.9}$	$\text{Mo}_6\text{O}_4\text{O}^{1/2}$ 13.0 12.8 13.0 13.1 13.2 [a] 13.6 13.3 13.8 13.4
$\text{A}_{2-x}\text{A}'_x\text{Mo}_6\text{O}_6$ 2	$\text{A}_{2-x}\text{A}'_x = \text{Sc}_{0.75}\text{Zn}_{1.25}$ $\text{A}_{2-x}\text{A}'_x = \text{Ti}_{0.8}\text{Zn}_{1.2}$ $\text{A}_{2-x}\text{A}'_x = \text{Sc}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}$	$\text{Mo}_6\text{O}_4\text{O}^{1/2}\text{O}^{1/2}$ ≥ 14.7 14.5 ≥ 14.5 14.4 ≥ 14.5 14.3
$\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_6\text{O}_{11}$ 3		$\text{Mo}_6\text{O}_4\text{O}^{1/2}\text{O}^{1/2}\text{O}^{1/2}$ 14.5 14.0
$\text{A}_x\text{Mo}_6\text{O}_{10}$ 4	$\text{A}_x = \text{Li}$ $\text{A}_x = \text{Zn}$	$\text{Mo}_6\text{O}_4\text{O}^{1/2}\text{O}^{1/2}$ 14.5 14.3 15.0 14.7
$\text{Ca}_{1.4}\text{Mo}_{10}\text{O}_{12}$ 5		— 14.6 15.6

[a] Nicht berechnet.

In Tabelle 3 sind in unterschiedlichen Strukturtypen kristallisierende, reduzierte Oxomolybdate aufgeführt, die sämtlich Ketten aus *trans*-kantenkondensierten Mo_6 -Oktaedern enthalten. Die besonders einfache Struktur von NaMo_6O_6 ist in Abbildung 15 wiedergegeben. Sie enthält parallel ausgerichtete Ketten aus Mo_6 -Oktaedern, die vor allen freien Kanten von O-Atomen (nach Art des M_6X_{12} -Clusters) umgeben sind. Die Zusammensetzung der Ketten ist $\text{Mo}_{4/2}\text{Mo}_{2}\text{O}_{2}\text{O}_{8/2}$ (= Mo_4O_6). Die nicht an der Kondensation beteiligten Mo- und O-Atome verknüpfen die Ketten nach $\text{Mo}_4\text{O}_4\text{O}^{1/2}$ miteinander wie im Rutil, und die Kationen besetzen die würfelförmigen Lücken in den Kanälen zwischen den Clusterketten. Die Struktur wird auch mit einer Reihe anderer Kationen gebildet. Pb rückt aus den Würzelzentren und besitzt die charakteristische pyramidal Koordination des „lone pair“-Ions Pb^{2+} , während In nahezu und Sn exakt planar quadratisch von O-Atomen umgeben sind. Die spezielle Koordination, in Ver-

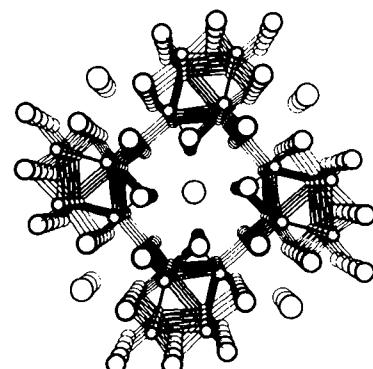


Abb. 15. Zentralprojektion der Struktur von NaMo_6O_6 [122] längs der tetragonalen c -Achse. Die Mo_6 -Oktaeder sind durch starke Linien hervorgehoben. Die Na^+ -Ionen füllen die Kanäle zwischen den Clusterketten (z. B. im Zentrum der Zeichnung).

bindung mit den kurzen Abständen (z. B. $d(\text{In-In}) = 286.3 \text{ pm}$), deutet darauf hin, daß nicht nur M-M-Bindungen im anionischen, sondern auch im kationischen Teil der Struktur vorliegen (siehe unten).

Die in Tabelle 3 zusammengestellten Verbindungstypen unterscheiden sich durch unterschiedliche Verknüpfungsmuster für die Ketten. In 1, 2, 3 und 5 verlaufen die Ketten parallel, in 4 sind Schichten aus verbrückten Mo_4O_6 -Ketten unter Drehung um 90° gestapelt, und in 5 treten zusätzlich zu den Mo_4O_6 -Ketten noch Ketten aus Mo-Atomen und Bänder kantenverknüpfter Mo_4 -Rhomben auf. Die Mo_4 -Rhomben bilden das einzige Strukturelement in NaMo_2O_4 . Im Gegensatz zu den X-Brücken bei diskreten Clustern können die O-Brücken in den Oxomolybdaten bis zu vier Mo-Atome koordinieren. Trigonal- und quadratisch-planare oder SF_4 -artige Anordnungen um die O-Atome sind durchaus häufige Koordinationsweisen.

Es gibt mehrere unabhängige Wege, die Zahl der Elektronen in M-M-bindenden Zuständen abzuschätzen. Der bisher benutzte Weg über Formalladungen (z. B. $\text{Na}(\text{Mo}^{6+})_4(\text{O}^{2-})_6(\text{e}^-)_{13}$) liefert sehr ähnliche Werte wie die detaillierte Analyse aller Mo-O-Abstände mit Hilfe einer empirischen Bindungslänge-Bindungsstärke-Beziehung^[121]. Danach stehen für die M-M-Bindungen im Mo_4 -Fragment 13 bis 15 Elektronen zur Verfügung. Bei hohen Elektronenkonzentrationen bleibt die nach *Pauling* aus den Abständen $d(\text{Mo-Mo})$ abgeschätzte Summe der M-M-Bindungen unter den Erwartungswerten. Sicherlich ist die logarithmische Beziehung *Paulings* eine (zu) sehr vereinfachte Beziehung zur Analyse von M-M-Bindungen schwerer Übergangsmetalle^[123]; möglicherweise weist das Ergebnis in Verbindung mit den beobachteten Kettenverzerrungen jedoch darauf hin, daß ein Teil der Elektronen nicht-bindende oder antibindende Zustände besetzt. So liegen die Mo_6 -Oktaeder in 2 um die verknüpfende Kante gekippt vor, und zwischen den Oktaederspitzen treten alternierend kurze und lange Abstände auf. In 3 und 4 sind die Atome in den Spitzen benachbarter Oktaeder jeweils unter Öffnung der gemeinsamen Kante aufeinander zu verschoben. Natürlich läßt sich ein Einfluß der Kettenverknüpfung und der Kationenanordnung nicht ausschließen, doch offensichtlich sind die Verzerrungen vor allem elektronischen Ursprungs, wie Extended-Hückel(EH)-Rechnungen für die unverzerrte sowie die verzerrte Kette in 2 zeigen^[124].

Die wesentlichen Züge der Bandstruktur von Verbindungen mit Mo_4O_6 -Ketten können wegen der nur geringen Dispersion der Bänder in Richtungen senkrecht zu den Ketten für das quasi-eindimensionale System berechnet werden. Besonders instruktiv ist die Zerlegung der berechneten Zustandsdichten in bindende und antibindende Wechselwirkungen für die verschiedenen Arten von Mo-Mo-Kontakten. Die entsprechenden Diagramme sind in Abbildung 16 wiedergegeben. Erwartungsgemäß ist die Bindung längs der verknüpfenden Oktaederkante am stärksten und zwischen den Oktaederspitzen am schwächsten. Pro Mo_4 -Fragment können 13 Elektronen aufgenommen werden, ohne daß antibindende Zustände gefüllt werden. Doch auch mit 15 Elektronen ergibt sich noch eine günstige Energiebilanz, da die Schwächung der Bindungen in Kettenrichtung durch die Verstärkung der Bindungen in den verknüpfenden Kanten kompensiert wird. Bei hoher

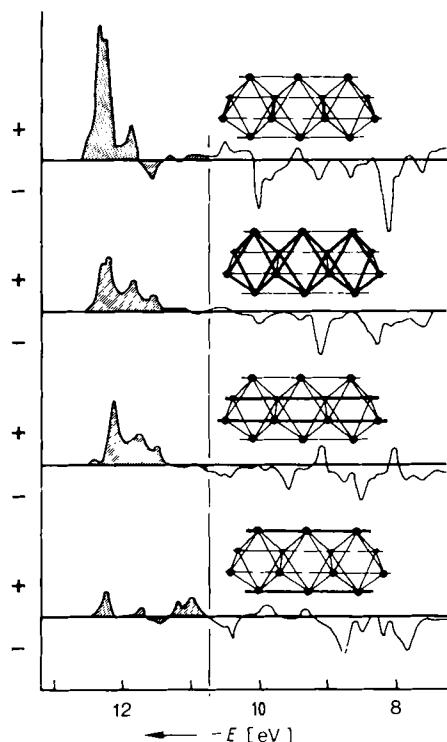


Abb. 16. COOP-Diagramme (crystal orbital overlap population) [161] mit der Darstellung von bindendem (+) und antibindendem (-) Bandcharakter für die verschiedenen Arten von Mo-Mo-Kontakten in der Oktaederkette von NaMo_2O_4 [124]. Die Bänder sind bis zur Fermi-Kante (senkrechte Linie) gefüllt (Schraffur).

Elektronenkonzentration führt allerdings die Bildung einer starken anstelle von zwei schwachen Bindungen zwischen Atomen in den Spitzen benachbarter Oktaeder zur Energieabsenkung. Die beobachteten Verzerrungen der Ketten haben damit (vor allem) elektronische Gründe.

Die erwähnten Oxomolybdate enthalten sämtlich quasi-unendliche Mo_6 -Oktaederketten. Unter schwach oxidierenden Bedingungen lassen sich nun Phasen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{In}_{1+x}\text{Mo}_{6+2x}$ darstellen, die aus Teilstücken der Kette aufgebaut sind. Röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchungen deuten auf vielfältige Variationsmöglichkeiten hin^[125, 126]. In $\text{In}_3\text{Mo}_{11}\text{O}_{17}$ treten ausschließlich Schichten mit Einheiten aus fünf Oktaedern auf (Abb. 17a). Die Verbindung $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$ enthält, alternierend schichtweise gestapelt, Einheiten aus vier und fünf Mo_6 -Oktaedern (Abb. 17b). Elektronenmikroskopisch sind auch Einheiten aus sechs Oktaedern beobachtbar (Abb. 17c), und diffuse oder „inkommensurable“ Überstrukturreflexe in Röntgenaufnahmen von „ InMo_4O_6 “ sprechen für die Existenz noch erheblich längerer Kettenbruchstücke. Die Darstellung homogener Phasen ist schwierig, weil sich die Zusammensetzungen nur minimal unterscheiden. So hat die nur aus Clustern mit fünf Mo_6 -Oktaedern aufgebaute Verbindung die Zusammensetzung $\text{In}_{1.091}\text{Mo}_{4}\text{O}_{6.182}$ ($\cong \text{In}_3\text{Mo}_{11}\text{O}_{17}$); eine hypothetische Phase mit Clustern aus sechs Oktaedern hätte die Zusammensetzung $\text{In}_{1.077}\text{Mo}_{4}\text{O}_{6.154}$. Die Mischung verschiedener Schichten, wie sie begrenzt in Abbildung 17b,c zu erkennen ist, ermöglicht nahezu kontinuierliche Übergänge.

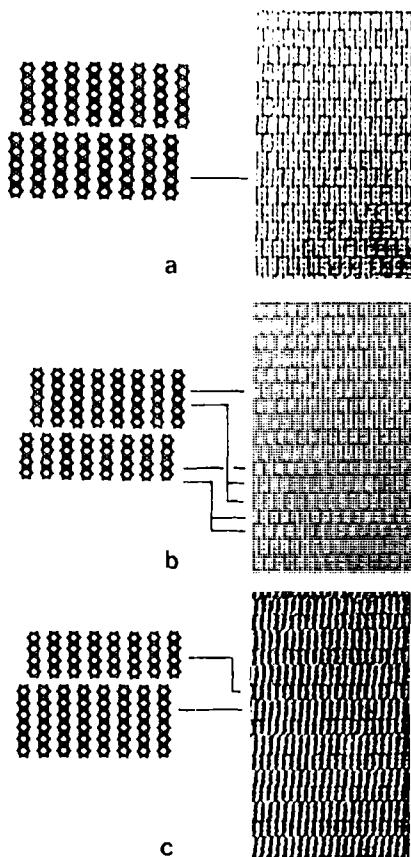


Abb. 17. Hochauflöste elektronenmikroskopische Aufnahmen von a) $\text{In}_{11}\text{Mo}_{11}\text{O}_{11}$, mit Schichten aus Clustern mit $n=5$, b) $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$, mit alternierenden Schichten aus Clustern mit $n=4$ und $n=5$ (sowie angedeuteten Baufchlern) und c) einem Mischkristall (in anderer Projektionsrichtung), in dem Schichten mit $n=4$, 5 und 6 in unregelmäßiger Folge auftreten [126]. Die Einheiten aus n über Kanten kondensierten Mo_6 -Oktaedern sind jeweils links angedeutet.

Die Einheiten aus n kantenverknüpften Mo_6 -Oktaedern sind vor allen freien Kanten von O-Atomen wie im monomeren Cluster M_6X_{12} umgeben. So enthält die Struktur von $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$ alternierend Schichten aus $\text{Mo}_{18}\text{O}_{30}^-$ - und $\text{Mo}_{22}\text{O}_{36}^-$ -Clustern, die über die O-Atome an den Enden nach $(\text{Mo}_{18}\text{O}_{26}\text{O}_{4/2}^{\pm})_2(\text{Mo}_{22}\text{O}_{32}\text{O}_{4/2}^{\pm})_2$ verknüpft sind. Bindungen über X^{i-a} bewirken den Zusammenhalt zwischen parallel liegenden Clustern. Zwischen den Clustern befinden sich parallel verlaufende Ketten aus fünf bzw. sechs In-Atomen.

Der $\text{Mo}_{18}\text{O}_{30}^-$ -Cluster und die zugehörige In_5 -Kette mit den umgebenden O-Atomen sind in Abbildung 18 wiedergegeben. Interessanterweise liegen M-M-gebundene Polycationen und Polyanionen nebeneinander vor. Die In_5 -Kette läßt sich formal in $2 \times \text{In}^{2+}$ und $3 \times \text{In}^+$ zerlegen und daher als $(\text{In}_5)^{7+}$ -Ion beschreiben. Zur gleichen Ladung kommt man durch Summation aller In-O-Bindungsordnungen, und sie entspricht auch der aus allen Mo-O-Abständen ermittelten Anionenladung.

In der Regel sind die beiden Valenzelektronen eines In^+ -Ions nichtbindend (lone pair). In den Molybdaten erzwingt die Matrix der parallel zu den In-Ketten liegenden Clusteranionen (Mo-Mo-Abstände zwischen 276 und 284 pm) so kurze In-In-Abstände, daß die lone-pair-Konfiguration zugunsten zweier In-In-Einfachbindungen für jedes In^+ -Ion aufgegeben wird. Die Bindungen sind leicht daran erkennbar, daß die Abstände innerhalb der In-Ket-

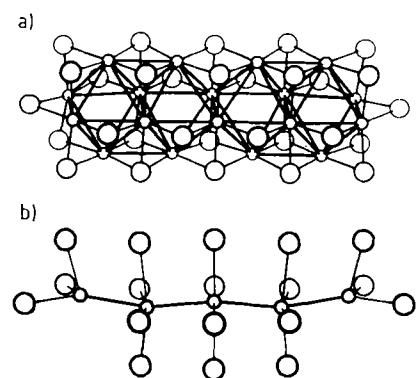


Abb. 18. a) $\text{Mo}_{18}\text{O}_{30}^-$ -Cluster in $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$ [125]. Die Koordination aller Mo-Atome durch O-Atome benachbarter Cluster (O^{4-}) ist nicht gezeichnet. b) $(\text{In}_5)^{7+}$ -Ion in $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$ mit den nächstliegenden O-Atomen. Das zentrale In-Atom ist exakt planar von vier O-Atomen umgeben.

ten gegenüber denen in der Matrix noch signifikant verkürzt sind ($d(\text{In-In}) \geq 262$ pm). Bislang unbekannte kettenförmige Polykationen von In (und möglicherweise anderen Hauptgruppenmetallen) können so durch geeignete Anionencluster stabilisiert werden.

Für die Clusterschichten in den Verbindungen vom Typ $\text{In}_{1+n}\text{Mo}_4\text{O}_{6+2r}$ – und für die Verbindungen selbst, wenn sie nur eine Clusterart enthalten – läßt sich die allgemeine Formel $(\text{In}_{n+1})^{(n+3)+}(\text{Mo}_{4n+2}\text{O}_{6n+4})^{(n+3)-}$ angeben. Darin ist n die Zahl der Mo_6 -Oktaeder im Cluster. Welche Werte kann n annehmen?

Die Cluster können in die Fragmente Mo_4O_7 (Kopf) und Mo_2O_5 (Fuß), die zusammen einen geteilten Mo_6O_{12} -Cluster ergeben, sowie $n-1$ eingefügte Mo_4O_6 -Fragmente (aus der unendlichen Kette) zerlegt werden. Die Fragmentorbitale entsprechen jeweils denen im monomeren Cluster und in der polymeren Kette, so daß auch im Oligomer pro Mo_6O_{12} -Fragment 16 (oder 14^[128]) und pro Mo_4O_6 -Fragment 13 bis 15 Elektronen in metallzentrierten Zuständen untergebracht werden können. In Abbildung 19 ist die unter diesen Randbedingungen errechnete Spanne erlaubter d-Elektronenkonzentrationen mit der nach obiger Formel für das Anion berechneten Konzentration verglichen. Offensichtlich sind in den In-Verbindungen nur Cluster mit $n \geq 3$ erlaubt. Die gefundene Verzerrung des $\text{Mo}_{18}\text{O}_{30}^-$ -Clusters mit den paarweise kurzen Abständen zwischen Atomen in den Oktaederspitzen wie in der unendlichen Kette

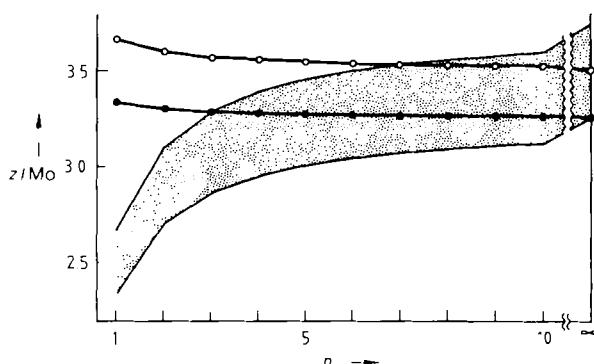


Abb. 19. Stabilitätsbereich für oligomere Cluster mit n kantenverknüpften Mo_6 -Oktaedern in den Phasen $\text{A}_{11}\text{Mo}_{6+2r}$ ($\text{A} = \text{O}$, Sn, ● In). Der schattierte Bereich optimaler Elektronenkonzentration wurde durch Zerlegung der Oligomere in ein Mo_6O_{12} -Fragment (14-16 Elektronen) und $n-1$ Mo_4O_6 -Fragmente (13-15 Elektronen) ermittelt [127] (vgl. Text).

von 3 und 4 (vgl. Abb. 18a) läßt auf eine hohe d-Elektronenkonzentration schließen. Mit Sn anstelle von In ist die Elektronenkonzentration so hoch, daß nach Abbildung 19 Cluster mit $n \leq 7$ nicht auftreten dürften. Tatsächlich wurde bislang mit Sn nur die unendliche Kette gefunden, und die Erniedrigung des Sn-Gehaltes in $\text{Sn}_{0.9}\text{Mo}_4\text{O}_6$ deutet sogar darauf hin, daß die obere Stabilitätsgrenze in Abbildung 19 etwas tiefer liegen sollte.

Es liegt auf der Hand, nach kleineren oligomeren Clustern bei elektronenärmeren d-Metallen zu suchen. Tatsächlich fand man in jüngster Zeit beim Nachbarelement Nb eine größere Zahl reduzierter Oxoverbindungen, die nahezu alle verwirrend komplizierte Zusammensetzungen haben^[131]. Manche dieser Verbindungen enthalten diskrete Nb_6O_{12} -Cluster; bislang fand man jedoch keine kondensierten Cluster. Die Anordnung dieser monomeren Cluster hat in der Struktur von $\text{SrNb}_8\text{O}_{14}$ (Abb. 20 unten) unmittelbar erkennbaren Bezug zur polymeren Oktaederkette in Oxomolybdaten (Abb. 20 oben).

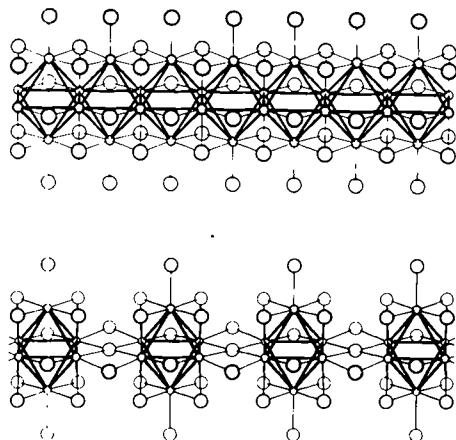


Abb. 20. Vergleich der Kette aus kondensierten Mo_6O_{12} -Clustern in Oxomolybdaten (oben) mit der Anordnung einzelner Nb_6O_{12} -Cluster in der Struktur von $\text{SrNb}_8\text{O}_{14}$ (unten) [133].

Tabelle 4. An Einkristallen charakterisierte, ternäre Molybdänchalcogenide $\text{A}_x\text{Mo}_{3n+1}\hat{\text{X}}_{3n+5}$ mit jeweils einer Sorte von Clustern, die n flächenverknüpfte Mo₆-Oktaeder enthalten, und mit verschiedenen Sorten von Clustern [54, 53]. Bei der ersten Gruppe ist die aus der Zusammensetzung abgeleitete, auf ein Mo-Atom bezogene Zahl von Elektronen in M-M-bindenden Zuständen der durch Fragmentierung abgeschätzten optimalen Spanne gegenübergestellt.

n	Verbindung	Cluster	Ladung	z/Mo	
				experimentell	geschätzt
<i>Cluster einer Sorte</i>					
1	$\text{A}_x\text{Mo}_6\hat{\text{X}}_8$ ($\text{A} = \text{S, Se, Te}$)	$\text{Mo}_6\hat{\text{X}}_8$	0 bis 4 –	4.00	3.33
2	$\text{Ag}_{2.2}\text{CsMo}_9\text{Se}_{11}$	$\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$	3.3 –	3.92	4.11
2	$\text{Ag}_{1.4}\text{ClMo}_9\text{Se}_{11}$	$\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$	3.4 –	3.93	4.11-3.67
2	$\text{Ag}_{1.6}\text{Mo}_{10}\text{Se}_7$	$\text{Mo}_{10}\text{Se}_7$	3.6 –	3.96	4.11-3.67
3	$\text{Cs}_2\text{Mo}_{12}\text{Se}_{14}$	$\text{Mo}_{12}\text{Se}_{14}$	2 –	3.83	4.17
5	$\text{Rh}_{2.0}\text{Mo}_{18}\text{Se}_{20}$	$\text{Mo}_{18}\text{Se}_{20}$	4 –	4.00	4.22-4.00
7	$\text{Cs}_2\text{Mo}_{24}\text{Se}_{26}$	$\text{Mo}_{24}\text{Se}_{26}$	6 –	4.08	4.25-4.08
9	$\text{Cs}_2\text{Mo}_{30}\text{Se}_{32}$	$\text{Mo}_{30}\text{Se}_{32}$	8 –	4.13	4.27-4.13
∞	TMo_6Se_7	$\text{Mo}_{6/2}\text{Se}_{6/2}$	1 –	4.33	–
<i>Cluster verschiedener Sorten</i>					
1	$\text{In}_{1.1}\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$	$\text{Mo}_{15}\text{Se}_8$			
2		$\text{Mo}_{15}\text{Se}_{11}$			
1	$\text{In}_{1.2}\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$	$\text{Mo}_{15}\text{Se}_8$			
2		$\text{Mo}_{15}\text{Se}_{11}$			
1	$\text{Ti}_{1.2}\text{Mo}_{18}\text{S}_{22}$	Mo_{18}S_8			
3		$\text{Mo}_{18}\text{S}_{14}$			

Besonders eindrucksvoll ist die Chemie für die letzte Variante der Kondensation von Clustern, nämlich die über Flächen der Mo_6 -Oktaeder. Abbildung 21 zeigt, wie sich durch *trans*-Flächenverknüpfung des Mo_6 -Oktaeders im $\text{Mo}_{3n}\hat{\text{X}}_{3n+5}$ -Cluster unter Fortfall der $\hat{\text{X}}$ -Atome vor den beteiligten Flächen eine Kette der Zusammensetzung $\text{Mo}_3\hat{\text{X}}_3$ bildet, die in den Verbindungen $\text{AMo}_3\hat{\text{X}}_3$ mit einwertigen Kationen wie $\text{A} = \text{K, Tl}$ etc. vorliegt. In den letzten Jahren konnte eine Vielfalt von ternären Verbindungen dargestellt und charakterisiert werden, die die gleichfalls in Abbildung 21 wiedergegebenen oligomeren Cluster enthalten^[54, 58]. Tabelle 4 gibt Auskunft über die durch Einkristall-Strukturuntersuchungen charakterisierten Verbindungen.

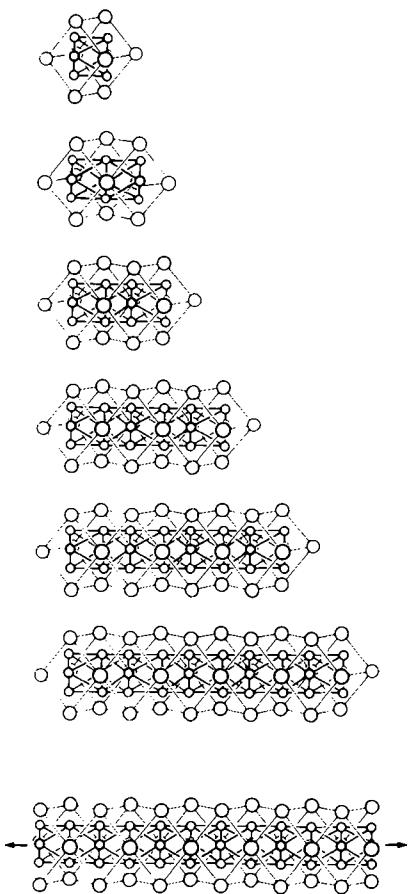


Abb. 21. Monomere, oligomere und polymere Cluster $\text{Mo}_{3n+1}\hat{\text{X}}_{3n+5}$ (Mo kleine Kreise) mit flächenverknüpften Mo_6 -Oktaedern [54, 58]. Die Zusammensetzungen der Cluster sind $\text{Mo}_6\hat{\text{X}}_8$, $\text{Mo}_{12}\hat{\text{X}}_{14}$, $\text{Mo}_{18}\hat{\text{X}}_{20}$, $\text{Mo}_{24}\hat{\text{X}}_{26}$, $\text{Mo}_{30}\hat{\text{X}}_{32}$ und für die polymere Kette $\text{Mo}_3\hat{\text{X}}_3$.

Die Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{A}_x\text{Mo}_{3n+1}\hat{\text{X}}_{3n+5}$ können ausschließlich eine Clustersorte oder auch verschiedene Cluster geordnet nebeneinander enthalten. Insbesondere bei den nur aus einer Clustersorte aufgebauten Verbindungen ergibt sich (mit Ausnahme der Silberverbindungen) ein enger struktureller Zusammenhang zum Anfangsglied der in der gleichen Raumgruppe $\text{R}\bar{3}$ kristallisierenden Chevrel-Phasen $\text{A}_x\text{Mo}_6\hat{\text{X}}_8$: Das Mo_6 -Oktaeder wird längs der dreizähligen Achse gestreckt, und es werden $n-1$ planare $\text{Mo}_3\hat{\text{X}}_3$ -Fragmente sowie die gleiche Zahl von A-Atomen in die entstehenden Kanäle zwischen den Clustern eingefügt. Diese Beschreibung gibt bereits das Rezept für die geeignete Fragmentierung der Oli-

gomere zur Bestimmung der optimalen Elektronenkonzentration an. Alle Intra- und Interclusterkontakte sind für die $\text{Mo}_3\hat{\text{X}}_4$ -Fragmente (Kopf und Fuß) die gleichen wie in den Chevrel-Phasen. Beide können daher zusammen 20 bis 24 Elektronen für M-M-Bindungen haben. Die Zahl der Elektronen in M-M-bindenden Zuständen des $\text{Mo}_3\hat{\text{X}}_3$ -Fragments in der unendlichen Kette beträgt 13. Daher sollte die Zahl der Elektronen z in M-M-bindenden Zuständen des oligomeren Clusters mit n kondensierten Mo_6 -Oktaedern in den Grenzen $13n+7 \leq z \leq 13n+11$ liegen, wobei die obere Grenze der geschlossenen Konfiguration entspricht^[135]. Diese Abschätzung steht in Einklang mit Ergebnissen von MO-Berechnungen für die Ionen $[\text{Mo}_9\text{S}_{11}]^4$ und $[\text{Mo}_{12}\text{S}_{14}]^{6-165}$. Mit $z=13n+11$ und $n=2$ bzw. 3 erhält man $z=37$ bzw. 50. Die MO-Rechnung ergibt gleichfalls 50 Elektronen in M-M-bindenden Zuständen für $n=3$. Für $n=2$ (und alle Cluster mit geradem n) existiert ein nichtbindender Zustand. Besetzt man diesen, so enthält der Cluster 38, im anderen Fall 36 Elektronen.

Die in Tabelle 4 aufgeführten Beispiele zeigen, daß alle oligomeren Cluster weniger Elektronen enthalten, als der geschlossenen Konfiguration entspricht. Bei den Verbindungen mit großen Clustern und Alkalimetallen als Kationen ist die Zahl der Elektronen in den Clustern genau definiert; in allen diesen Fällen fehlen vier Elektronen zur geschlossenen Konfiguration.

Für die quasi-unendliche Kette $\text{Mo}_3\hat{\text{X}}_3$ - ergeben Bandstrukturrechnungen^[65, 111], daß die sechs äquivalenten, von jedem $\text{Mo}_3\hat{\text{X}}_3$ -Fragment in Kettenrichtung gebildeten Mo-Mo-Bindungen zu einem Band mit sehr starker Dispersion führen. Dieses Band ist mit 13 Elektronen pro Fragment halb gefüllt, d.h. die Verbindungen $\text{AMo}_3\hat{\text{X}}_3$ sind Metalle mit weitgehend eindimensionalem Charakter, und die für ein solches System erwartete Peierls-Verzerrung tritt offensichtlich bei den Alkalimetallverbindungen tatsächlich ein. Sie zeigen mit abnehmender Temperatur einen allmählichen Übergang zu halbleitendem Verhalten^[138], während die elektronische Kopplung der Tl-Ionen und Cluster-Ketten in TiMo_3Se_3 offensichtlich stark genug ist, den Metall-Halbleiter-Übergang zu unterdrücken. Die Verbindung bleibt bei tiefen Temperaturen metallisch und wird bei $T < 6$ K supraleitend^[139].

Auch chemisch kommt der eindimensionale Charakter in einer faszinierenden Reaktion zum Ausdruck: LiMo_3Se_3 bildet mit polaren Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid (DMSO) kolloidale Suspensionen, in denen nach elektronenmikroskopischen Untersuchungen einzelne $\text{Mo}_3\hat{\text{X}}_3$ -Ketten nachweisbar sind^[140]. Ohne eine solche Auflösung des gesamten Strukturgerüsts verlaufen viele topochemische Reaktionen mit derartigen Clusterverbindungen („soft chemistry“)^[141]. So lässt sich aus InMo_3Se_3 das In durch Reaktion mit HCl bei 420°C als InCl vollständig entfernen, und auf elektrochemischem Weg können in das verbleibende Mo_3Se_3 reversibel bis zu 4.5 Li intercaliert werden^[142]. Damit ist Mo_3Se_3 ein interessanter Kandidat für den Aufbau einer Feststoffbatterie. Theoretisch ergibt sich für eine $\text{Li}/\text{Mo}_3\text{Se}_3$ -Zelle nahezu die gleiche (auf das Volumen bezogene) Energiedichte wie für die vielfach verwendete Li/TiS_2 -Zelle.

Die für InMo_3Se_3 beschriebene topochemische Reaktion lässt sich im übrigen dazu verwenden, neue, auf direktem Weg nicht synthetisierbare binäre und ternäre Molybdän-

chalcogenide darzustellen. So erhält man von den direkt aus den Elementen synthetisierten Verbindungen $\text{In}_2\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$ und $\text{In}_{13}\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$ ausgehend durch In-Entzug reines $\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$ ^[143, 144]. Da die Anordnung der Cluster in den Ausgangsverbindungen unterschiedlich ist, entsteht $\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$ in zwei Modifikationen. Das Clustergerüst lässt sich anschließend durch direkte Reaktion mit Metallen bei erhöhter Temperatur oder durch elektrochemische Reaktionen mit Metallen (z. B. Alkalimetalle, Zn, Cd, Tl, Sn, Pb) unter Bildung neuer ternärer Verbindungen auffüllen.

Bei den zuletzt genannten Reaktionen bleiben die Cluster starr miteinander verknüpft. Die chemisch kontrollierte Zerlegung des Gerüstes ist bisher noch nicht gelungen. Ist eine solche Zerlegung möglich und führt sie zu einer Lösungsschemie mit oligomeren Clustern, zu der die Feststoffe das Ausgangsmaterial liefern?

5. Interstitielle Atome im Cluster

Cluster mit wenigen Valenzelektronen für M-M-Bindungen können durch interstitielle Atome stabilisiert werden, indem auf Kosten schwacher M-M-Bindungen starke Bindungen zu diesen Atomen geknüpft werden. Diese einangs für die Cluster der Alkalimetalle getroffene Feststellung gilt auch für die der Übergangsmetalle. Die Übergangsmetalle der dritten und vierten Gruppe bilden eine Fülle von Clusterverbindungen, die größtenteils isostruktuell mit denen der elektronenreicherer Nachbarn sind, sich jedoch durch zusätzliche Atome in den Zentren der M_6 -Oktaeder unterscheiden. Tabelle 5 gibt einen Überblick über das breite Spektrum von interstitiellen Atomen und Strukturtypen.

Tabelle 5. Halogenide mit interstitiellen Atomen in diskreten M_6X_n - und M_6X_{12} -Clustern und ihr Verknüpfungsmuster sowie die zugehörigen Strukturtypen mit leeren Clustern.

„leerer“ Cluster	„gefüllter“ Cluster	Verknüpfung
Nb_6I_{11} [75]	$\text{Nb}_6\text{I}_{11}\text{H}$ [145]	$\text{M}_6\text{X}_8\text{X}_{6,2}^{2,2}$
$\text{CsNb}_6\text{I}_{11}$ [76]	$\text{CsNb}_6\text{I}_{11}\text{H}$ [76]	$\text{M}_6\text{X}_8\text{X}_{6,2}^{2,2}$
	$\text{Sc}_2\text{Cl}_1\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{B}, \text{N}$) [146]	$\text{M}_6\text{X}_8\text{X}_{6,2}^{2,2}\text{X}_{6,2}^{2,2}$
	$\text{Sc}_2\text{Cl}_1\text{M}'$ ($\text{M}' = \text{Ca}, \text{Ni}$) [147]	
	$\text{M}_2\text{I}_{12}\text{M}'$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Gd}; \text{M}' = \text{Fe}, \text{Co}$) [147]	
	$\text{Pr}_2\text{I}_{12}\text{M}'$ ($\text{M}' = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) [147]	
	$\text{Zr}_6\text{I}_{12}\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{B}, \text{C}$) [66, 148]	$\text{M}_6\text{X}_8\text{X}_{6,2}^{2,2}\text{X}_{6,2}^{2,2}$
	$\text{Zr}_6\text{Cl}_{12}\text{Be}$ [149]	
	$\text{Zr}_6\text{I}_{12}\text{Mn}$ [147]	
	$\text{Zr}_6\text{X}_{14}\text{B}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [149]	$\text{M}_6\text{X}_{10}\text{X}_{6,2}^{2,2}\text{X}_{6,2}^{2,2}$
	$\text{KZr}_6\text{Cl}_{13}\text{Be}$ [149]	
$\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ [150]	$\text{Zr}_6\text{Cl}_{14}\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{B}, \text{C}$) [148]	$\text{M}_6\text{X}_{10}\text{X}_{6,2}^{2,2}\text{X}_{6,2}^{2,2}\text{X}_{6,2}^{2,2}$
	$\text{Zr}_6\text{X}_{14}\text{Fe}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) [147]	
	$\text{AZr}_6\text{I}_{14}\text{C}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Cs}$) [66]	$\text{M}_6\text{X}_{10}\text{X}_{6,2}^{2,2}\text{X}_{6,2}^{2,2}\text{X}_{6,2}^{2,2}$
	$\text{AZr}_6\text{Cl}_{14}\text{B}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{Cs}$) [148, 149]	
	$\text{Cs}_2\text{Zr}_6\text{I}_{14}\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{Al}, \text{Si}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) [147, 148]	
Nb_6F_{15} [151]	$\text{Th}_6\text{Br}_{15}\text{M}'$ ($\text{M}' = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) [152]	$\text{M}_6\text{X}_{12}\text{X}_{6,2}^{2,2}$
$\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$ [90]	$\text{Zr}_6\text{Cl}_{15}\text{N}$ [149]	$\text{M}_6\text{X}_{12}\text{X}_{6,2}^{2,2}$
$\text{NaNb}_6\text{Cl}_{15}$ [153]	$\text{Na}_2\text{Zr}_6\text{Cl}_{15}\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{B}, \text{C}$) [149]	$\text{M}_6\text{X}_{12}\text{X}_{6,2}^{2,2}$
$\text{CsNb}_6\text{Cl}_{15}$ [153]	$\text{AZr}_6\text{Cl}_{15}\text{C}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Cs}$) [154]	$\text{M}_6\text{X}_{12}\text{X}_{6,2}^{2,2}$
	$\text{KZr}_6\text{Cl}_{15}\text{N}$ [154]	
	$\text{CsZr}_6\text{Br}_{15}\text{Fe}$ [147]	
	$\text{CsRbZr}_6\text{Cl}_{15}\text{B}$ [154]	
	$\text{K}_2\text{Zr}_6\text{Cl}_{15}\text{B}$ [149]	$\text{M}_6\text{X}_{12}\text{X}_{6,2}^{2,2}$
	$\text{A}_2\text{Zr}_6\text{Cl}_{15}\text{Be}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$) [154]	$\text{M}_6\text{X}_{12}\text{X}_{6,2}^{2,2}$
	$\text{Na}_2\text{Zr}_6\text{Cl}_{15}\text{Be}$ [149]	$\text{M}_6\text{X}_{12}\text{X}_{6,2}^{2,2}\text{X}_{6,2}^{2,2}$

Die Besetzung des Zentrums eines Metallclusters durch ein Nichtmetallatom konnte erstmals bei $\text{Nb}_6\text{I}_{11}\text{H}$ ^[145, 155] nachgewiesen werden; übrigens gelang gleichzeitig die Darstellung von $[\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}\text{Cl}]$ ^[156], der ersten Molekülverbindung mit einem interstitiellen C-Atom in einem M_6 -Oktaeder. In der Zwischenzeit wurde eine Vielzahl verwandter metallorganischer Verbindungen synthetisiert^[157, 158].

Nur $\text{Nb}_6\text{I}_{11}\text{H}$ und $\text{CsNb}_6\text{I}_{11}\text{H}$ enthalten den M_6X_8 -Cluster mit einem interstitiellen Atom. Es gibt keine Hinweise, daß beispielsweise Chevrel-Verbindungen trotz des Elektronenmangels im Cluster ($\text{M}_6\hat{\text{X}}_8$: 20 Elektronen in M-M-bindenden Zuständen) Atome in diesem einschließen können. $\text{Nb}_6\text{I}_{11}\text{H}$ bildet sich (wie $\text{CsNb}_6\text{I}_{11}\text{H}$) durch Erhitzen der binären bzw. ternären Verbindung in H_2 ; der Nb_6I_8 -Cluster ist also sowohl mit als auch ohne interstitielles Atom bekannt. H_2 wird erst im Vakuum bei einer Temperatur abgegeben, bei der sich der Bodenkörper bereits unter Abspaltung von gasförmigem NbI_4 zersetzt. Verhindert man diese Zersetzungsreaktion durch Einschließen der Substanz in eine H_2 -durchlässige Nb-Kapsel, so ist die Hydrierung reversibel durchführbar.

Die Aufnahme von H_2 durch Nb_6I_{11} führt zu einer dramatischen Änderung des magnetischen Verhaltens. $\text{Nb}_6\text{I}_{11}\text{H}$ ist bei tiefer Temperatur nichtmagnetisch und zeigt oberhalb von Raumtemperatur die gleiche Spin-Crossover-Umwandlung (Singulett-Triplett-Übergang) wie Nb_6I_{11} . Das H-Atom gibt danach sein Elektron an das System der Clusterelektronen ab. Dennoch ist die Funktion des H-Atoms nicht die eines einfachen Elektronendonors, wie z. B. die des (zwischen den Clustern angeordneten) Cs in $\text{CsNb}_6\text{I}_{11}$; bereits die Elektronegativitätsunterschiede zwischen H und Nb weisen darauf hin, daß H eher hydridisch vorliegt. Die Berechnung der Elektronendichteverteilung^[159] ergibt in der Tat eine Elektronendichteanhäufung am zentralen H-Atom.

Die Lösung dieses scheinbaren Widerspruchs^[91, 114, 160, 162] führt zu einfachen allgemeinen Aussagen über die Bindung interstitieller Atome in Clustern und über die Bedeutung von „Zählregeln“ für diesen Fall.

Die Wechselwirkung der H-1s-Funktion mit dem (voll besetzten) a_{1g} -Zustand des Clusters führt zu starker Energieerniedrigung dieses Zustandes; die antibindende Kombination liegt weit oberhalb der HOMO-LUMO-Lücke. Die Zahl bindender Clusterzustände bleibt daher gleich, und nur die Zahl der Elektronen in diesen Zuständen erhöht sich um das Elektron des H-Atoms. Die Stabilisierung des Clusters führt jedoch weniger vom zusätzlichen Elektron im (nahezu nichtbindenden) HOMO, als vielmehr von der Absenkung des ursprünglich M-M-bindenden a_{1g} -Zustandes zu einem weitgehend am H-Atom lokalisierten Bindungszustand her. Diese Beschreibung der chemischen Bindung von H im Cluster deckt sich mit der Beschreibung der Bindung für Metallhydride. Lediglich die Wortwahl ist verschieden: In NiH_x oder PdH_x findet man unterhalb des Leitungsbandes ein „impurity band“ aus tiefliegenden besetzten d-Band-Zuständen mit nun starkem H-1s-Charakter, und die von H-Atomen eingebrachten Elektronen besetzen Bandlöcher an der Fermi-Kante^[163-165].

Der Übergang von Nb zum elektronenärmeren Nachbarn Zr schafft eine qualitativ neue Situation. Für die Bildung des M_6X_8 -Clusters reicht die Valenzelektronenzahl

ohnehin nicht aus. Aber auch für die Bildung des M_6X_{12} -Clusters ist die Elektronenzahl zu niedrig. Anders als bei Nb_6I_{11} , dessen Clusterzentren reversibel durch Fremdatome (H) besetzt werden können, sind bei Zr Fremdatome nötig, um überhaupt Verbindungen mit der Zr_6X_{12} -Anordnung zu erhalten^[166].

Der Zr_6X_{12} -Cluster vermag sehr unterschiedliche Atome einzubauen (vgl. Tabelle 5), wobei B, C oder N noch am wenigsten überraschen. Zur Diskussion der Bindung dieser Atome muß die für H skizzierte Beschreibung nur geringfügig erweitert werden^[66, 168, 169]: Die 2s- und 2p-Zustände am Zentralatom, a_{1g} bzw. t_{1u} , senken die vier Clusterzustände mit gleicher Symmetrie stark ab. Die antibindenden Kombinationen liegen wieder unbesetztbar hoch, so daß die Zahl der Clusterorbitale konstant bleibt und lediglich die Elektronenzahl um die des Zentralatoms zunimmt^[170]. Der Cluster in $\text{Zr}_6\text{I}_{12}\text{C}$ hat damit die gleiche Zahl besetzbarer MOs und Elektronen darin wie der leere Cluster in $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$. Der wesentliche Unterschied besteht jedoch darin, daß alle 16 Elektronen im $\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}$ -Cluster M-M-bindende Zustände besetzen, während im $\text{Zr}_6\text{I}_{12}\text{C}$ -Cluster starke Bindungen zwischen dem anionischen C-Atom und umgebenden kationischen Zr-Atomen nur noch wenige M-M-Bindungen erlauben^[172]. Die Formulierung $(\text{Zr}^{4+})_6(\text{I}^-)_8\text{C}^{4-}(\text{e}^-)_8$ unterschlägt zwar die Kovalenz zwischen Zr und C (und I), zeigt jedoch eine realistische Abschätzung der in M-M-Bindungen involvierten Valenzelektronen und stellt den unmittelbaren Bezug zu einfachen Molekülen wie $(\text{Li}^+)_6\text{C}^{4-}(\text{e}^-)_2$ her (siehe Abschnitt I).

Besonders interessant ist der erst kürzlich gefundene Einbau von Übergangsmetallatomen in M_6X_{12} -Cluster von Zr^[147] und Th^[152]. Abbildung 22 zeigt den mit einem Fe-Atom besetzten Cluster in $\text{Th}_6\text{Br}_{15}\text{Fe}$ (= $\text{Th}_6\text{Br}_{12}\text{FeBr}_{6-2}$).

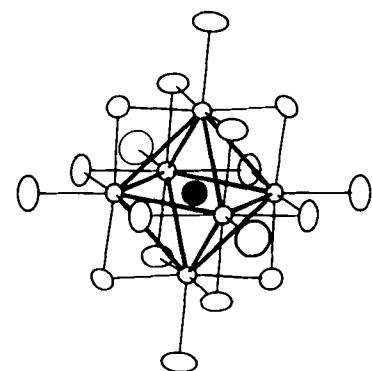


Abb. 22. $\text{Th}_6\text{Br}_{15}\text{Fe}$ -Cluster mit interstitiellem Fe-Atom in der Struktur von $\text{Th}_6\text{Br}_{12}\text{Fe}$ [152]. Die Ellipsoide umfassen 90% der Elektronen-Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die chemische Bindung des 3d-Metallatoms ist in Abbildung 23 mit dem MO-Diagramm für den $[\text{Zr}_6\text{I}_{12}\text{FeI}_8]^{4-}$ -Cluster beschrieben. Gegenüber der bisher diskutierten Bindung von interstitiellen Nichtmetallatomen ergeben sich vor allem zwei wesentliche Unterschiede: Die (geringe) Polarität der Bindung ist umgekehrt, und der a_{1g} -Zustand hat weitgehend Zr-Zr-bindenden Charakter. Ferner kann der Cluster vier weitere Elektronen am d-Metall in entarteten e_g -Zuständen lokalisieren, die mit den Zuständen des Zr₆-Gerüstes kaum wechselwirken.

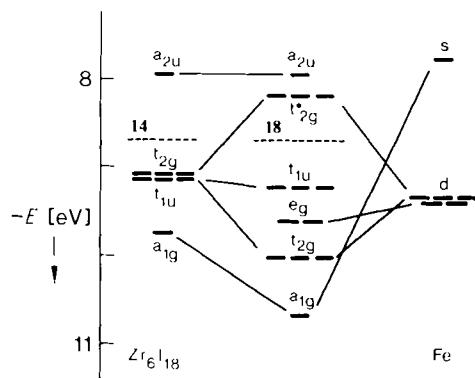


Abb. 23. MO Diagramm für die Bindung eines interstitiellen Fe-Atoms im Zentrum eines regulären $[Zr_6I_{18}]$ -Clusters [147]. Der Cluster enthält 18 Elektronen bis zur (gestrichelt gezeichneten) Fermi-Kante.

Welche Kriterien entscheiden über die Eignung eines Elementes, als interstitielles Atom zur Stabilisierung eines elektronenarmen Clusters beizutragen? Offensichtlich verhält sich das M_6 -Oktaeder wie ein mikroskopisch kleines Stückchen Metall, und die Frage muß daher lauten, mit welchen Elementen das kompakte Metall Verbindungen bilden kann. Mit der Beantwortung der Frage versteht man qualitativ, daß das Nb_6 -Oktaeder bei Elektronenmangel ein H-Atom aufnimmt, das Mo_6 -Oktaeder jedoch nicht^[173]. Zr bildet eine Vielzahl von intermetallischen Phasen mit Be, Al und 3d-Elementen^[175, 176] und verliert diese Fähigkeit auch nicht in der aus nur sechs Zr-Atomen bestehenden Einheit. *Miedemas* Konzept zur Erklärung der Stabilität intermetallischer Systeme^[177, 178] erweist sich bei der Suche nach möglichen interstitiellen Atomen als nützlich, wenn man die Suche auf solche Atome beschränkt, die in die oktaedrische Clusterlücke passen^[179]. Dabei zeigt der Vergleich von $Cs_{0.3}Zr_6I_{14}Si$ (Si im Zr_6 -Oktaeder^[148]) und $Na(Si, Nb)Nb_{10}O_{19}$ (Si im O_4 -Tetraeder^[132]), daß die Konkurrenz der verschiedenen Bindungen (Si-Zr gegen Si-I bzw. Si-Nb gegen Si-O) den Ausschlag darüber geben kann, ob das jeweilige Atom im Clusterzentrum oder zwischen den Clustern eingebaut ist.

Interstitialle Atome in diskreten Metallclustern sind, wie man sieht, häufig. Fast noch verbreiteter sind sie in Strukturen, die sich mit dem Bild kondensierter Cluster beschreiben lassen. Dabei gibt es ebenfalls Verbindungen, die unter Gleichgewichtsbedingungen zusätzliche Atome reversibel einbauen und solche, die überhaupt nur mit interstitiellen Atomen existieren.

Die Zr-Halogenide $ZrCl$ und $ZrBr$ ^[181] enthalten als charakteristische Repetitionseinheiten X-Zr-Zr-X-Schichtpaket mit jeweils dicht gepackten X- und Zr-Schichten, die sich mit über Kanten kondensierten Zr_6 -Oktaedern beschreiben lassen, über deren freien Flächen (wie im M_6X_8 -Cluster) X-Atome angeordnet sind. Die Verbindungen nehmen reversibel H_2 auf^[182]. Interessanterweise befinden sich bei der Zusammensetzung ZrX zwei H-Atome im trigonal elongierten Zr_6 -Oktaeder^[183, 184], und aus elektrostatischen Gründen findet man die X-Atome vor den Kanten der Oktaeder, d.h. die Schichtpaket leiten sich formal vom M_6X_{12} -Cluster ab.

Die Aufnahme von H_2 durch die Halogenide ZrX ist ein direktes chemisches Indiz für den Mangel an Elektronen in M-M-bindenden Zuständen. Die mit ZrX isovalenzelek-

tronischen Chalkogenide $Ta\tilde{X}$ existieren gar nicht; die Verbindung Ta_2S_2C mit C-Atomen in allen Ta_6 -Oktaedern (und \tilde{X} -Atomen vor den Kanten) ist jedoch darstellbar^[185]. Die zunächst als reine Halogenide aufgefaßten, in den ZrX -Typen kristallisierenden Verbindungen „ MX “^[186-189] mit den valenzelektronenarmen Metallen $M = Sc, Y, Ln$ existieren als binäre Verbindungen nicht, sondern sind stets durch H stabilisiert^[52, 146, 190]. Auch die mit Ta_2S_2C isostrukturelle Verbindung Gd_2Br_2C wurde hergestellt^[191].

Mit dem letzten Beispiel ist eine wichtige Grenze erreicht. Wie auch immer die Valenzelektronen in Ta_2S_2C verteilt werden, es bleiben selbst in der Formulierung $(Ta^{5+})_2(S^{2-})_2C^{4-}(e^-)_2$ Elektronen für M-M-Bindungen übrig. Dagegen werden in Gd_2Br_2C ($= (Gd^{3+})_2(Br^-)_2C^{4-}$) alle Elektronen für die Bildung starker Metall-Heteroatom-Bindungen verbraucht. Die „Stabilisierung der Cluster“ durch interstitielle Atome hat zur Auflösung der Cluster geführt, sofern man mit dem Begriff „Cluster“ das Vorliegen von M-M-Bindungen assoziiert. Gd_2Br_2C ist eine einfache Ionenverbindung wie das isostrukturelle und isoelektronische La_2O_2S ^[192]. Wie verläuft die Grenze zwischen Clusterverbindungen und einfachen Salzen?

6. Eine d-Metall-Chemie der Lanthanoide

Alle in den vorigen Abschnitten präsentierten Facetten von Clusterverbindungen finden sich bei metallreichen Halogeniden der Lanthanoide wieder. Es gibt leere und gefüllte, diskrete und kondensierte Cluster, und die Spanne reicht von M-M-gebundenen Clusterstrukturen über solche mit starken heteropolaren Bindungen an interstitielle Atome bis zu rein salzartigen Verbindungen, die noch die atomaren Strukturen mit Clusterverbindungen gemeinsam haben, ohne daß jedoch Elektronen für M-M-Bindungen verfügbar sind. Die Verbindungen Gd_2Cl_3 (kondensierte Cluster) und $Gd_7I_{12}C$ (diskrete, gefüllte Cluster) markieren die Grenzen des breiten Spektrums^[193].

Die Struktur von Gd_2Cl_3 ^[195, 196] enthält parallele Ketten aus *trans*-kantenverknüpften Gd_6 -Oktaedern (Abb. 24), die vor den freien Flächen von Cl-Atomen (wie im M_6X_8 -Cluster) umgeben sind. Die Atomabstände in den verknüpften Kanten sind kürzer als im elementaren Gd ($d(Gd-Gd) = 337$ gegenüber 357 pm). Die Oktaederbasis ist stark elongiert (390 pm), und die Abstände zu den Oktaederspitzen sind 373 und 378 pm. Die M-M-Abstände sind damit

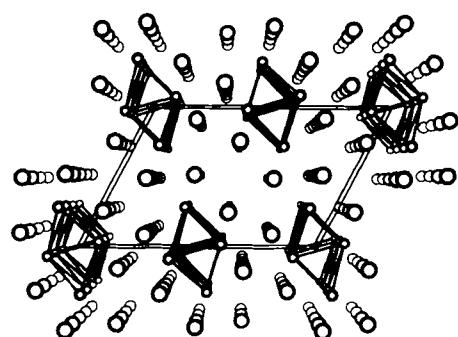


Abb. 24. Zentralprojektion der Struktur von Gd_2Cl_3 [194, 195] längs der monoklinen b -Achse. Die Ketten aus kantenverknüpften Gd_6 -Oktaedern sind durch starke Linien hervorgehoben.

sehr viel länger als bei den zuvor behandelten Clustern der 4d- und 5d-Metalle ($d(M-M) < 300$ pm). Daraus ergeben sich interessante Konsequenzen für den Einbau interstitieller Atome (siehe unten).

Das PE-Spektrum von Gd_2Cl_3 ^[196] lässt im Vergleich mit dem von Gd auf einen Blick das Wesentliche der chemischen Bindung erkennen (Abb. 25). Das 10 eV unterhalb der Fermi-Kante liegende Gd-4f-Band zeigt keine Multiplettaufspaltung und entspricht damit der für das Gd^{3+} -Ion typischen 4f⁷-Konfiguration. Die starke Polarität der Gd-Cl-Bindungen äußert sich im tiefliegenden Cl-3p-Band. Die nach der Formulierung $(Gd^{3+})_2(Cl^-)_3(e^-)_3$ noch vorhandenen Valenzelektronen haben d-Charakter und befinden sich in M-M-bindenden Zuständen. Diese Elektronen sind trotz der gebrochenen Zahl ($1.5e^-$) pro Metallatom überraschenderweise lokalisiert. Die im Spektrum fehlende Zustandsdichte an der Fermi-Kante sowie die über die Leitfähigkeit gemessene Bandlücke $E_g = 0.85$ eV^[197] für die schwarze Verbindung belegen die Elektronenlokalisierung, für die sich eine Deutung aus der Bandstruktur^[198] ergibt.

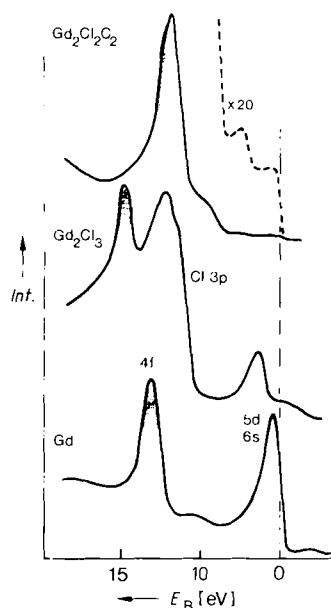


Abb. 25. PE-Spektren von Gd und Gd_2Cl_3 , beide mit He(I)-Anregung (40.8 eV) [196] sowie von $Gd_2Cl_2C_2$ (He(I), 21.2 eV) [199]. Das schmale 4f-Band ist jeweils hervorgehoben. Die Strukturen oberhalb der Fermi-Kante ($E_B = 0$) in den Spektren von Gd und Gd_2Cl_3 entsprechen Anregungen aus dem 4f-Band mit der 50.3 eV-Satellitenlinie.

Nur sehr wenige Elektronen stehen in Gd_2Cl_3 für die Bildung der M-M-gebundenen Oktaederstränge zur Verfügung. Das Subchlorid zerfällt leicht in Gd und $GdCl_3$; für die Enthalpie dieser Reaktion erhält man mit der kalorimetrisch bestimmten Bildungsenthalpie von Gd_2Cl_3 den Wert 30 ± 15 kJ mol⁻¹^[200]. Experimente zur Cokristallisation anderer Lanthanoide in Gd_2Cl_3 deuten an, daß nur Tb in signifikanter Menge eingebaut wird^[201]. Offenbar gibt es nur bei diesen Metallen eine kleine Insel der Stabilität von Subhalogeniden der Lanthanoide.

Formal erreicht man eine „Stabilisierung“ von Gd_2Cl_3 mit zwei interstitiellen N-Atomen pro Gd_6 -Oktaeder in der Verbindung Gd_2Cl_3N ^[202]. Strukturell lässt sich dieser Schritt sogar nachvollziehen: Nach der Formulierung

$(Gd^{3+})_2(Cl^-)_3N^{3-}$ sind alle Elektronen aus M-M-bindenden Zuständen entfernt und tragen zu starken Gd-N-Bindungen bei. Dennoch sind die Abstände zwischen benachbarten Gd-Atomen innerhalb weniger pm die gleichen wie in Gd_2Cl_3 . Die gegenseitige Abstoßung der N^{3-} -Ionen deformiert das Gd_6 -Oktaeder zu zwei kantenverknüpften, durch N-Atome besetzten Gd_4 -Tetraedern, und die Cl^- -Ionen rearrangieren sich um die Tetraederkette und bilden gemeinsam mit N die typische Koordinationsfigur des dreifach überdachten trigonalen Prismas um die Gd^{3+} -Ionen aus.

Die Bandstrukturrechnung und Populationsanalyse^[198] rücken zwar das obige extreme Ionenbild durch die Formulierung $(Gd^{2+})_2(Cl^{0.7-})_3N^{1.8-}$ zurecht, ändern aber nichts an der grundsätzlichen Aussage, daß die Gd-d-Bänder leer und daher keine M-M-Bindungen möglich sind. Dennoch bleibt der skizzierte Übergang von Gd_2Cl_3 zu Gd_2Cl_3N formal, denn er lässt sich topochemisch nicht durchführen, und die topologische Ähnlichkeit beider Strukturen ist mehr oder weniger zufällig. Der Sprung vom schwarzen Gd_2Cl_3 zum farblosen Gd_2Cl_3N ist zu groß, um im Detail das Überschreiten der Grenze zwischen Clustersystemen und einfachen Salzen nachzuvollziehen. Der Reichtum an Carbidhalogeniden der Lanthanoide erlaubt kleinere Schritte.

Tabelle 6. Gd-Carbidhalogenide. Kristallographisch verschiedene C-C-Abstände weichen um maximal ± 5 pm von den angegebenen Werten ab. Die Zahl z der Elektronen pro Formeleinheit in M-M-bindenden Zuständen ergibt sich aus der ionischen Grenzschreibweise unter Berücksichtigung der jeweiligen C-C-Abstände ($(C_2)^4-$ bzw. $(C_2)^6+$ für 130 bzw. 145 pm).

Verbindung	„Verknüpfung“ der C_n Gd_6 -Oktaeder	$d(C-C)$	z	Lit.
$Gd_7I_{12}C$	ein Oktaeder	C	—	5 [203]
$Gd_{10}Cl_{18}C_4$	zwei Oktaeder	C_2	145	0 [204, 205]
$Gd_{10}Cl_{18}C_4$	zwei Oktaeder	C_2	145	1 [205]
$Gd_{10}I_{18}C_4$	zwei Oktaeder	C_2	145	2 [206]
Gd_4I_6C	gerade Kette	C	—	3 [206]
$Gd_4I_6C_6$ ($X = Br, I$)	gewinkelte Kette	C_2	145	1 [207, 208]
$Gd_4I_6C_2$	Doppelkette	C	—	3 [206]
$Gd_6X_2C_2$ ($X = Br, I$)	Doppelkette	C	—	3 [209]
Gd_3I_3C	Doppelkette	C	—	2 [210]
Gd_2Br_2C	ebene Schicht	C	—	0 [191]
$Gd_2X_2C_2$ ($X = Cl, Br, I$)	ebene Schicht	C_2	130	0 [191, 210]
Gd_2XC ($X = Cl, Br, I$)	ebene Schicht	C	—	1 [210]
$Gd_6Cl_5C_{10-3.5}$	gewellte Schicht	C	—	1-0 [211]
Gd_3Cl_3C	Raumnetz	C	—	2 [212]

Tabelle 6 gibt einen Überblick über die strukturell charakterisierten Carbidhalogenide des Gadoliniums. Alle Strukturen enthalten oktaedrische Gd_6 -Einheiten, die unverknüpft oder über Kanten kondensiert vorliegen und über allen freien Kanten (wie im M_6X_{12} -Cluster) von Halogenatomen umgeben sind. Als Besonderheit gegenüber den bisher behandelten Clustern findet man neben einzelnen C-Atomen auch C_2 -Einheiten im Inneren der Oktaeder. Das Auftreten von C und C_2 sowie die unterschiedlichen Abstände in den C_2 -Einheiten können dazu benutzt werden, die bisher geübte Zählung von Elektronen auf einer fein gestuften Skala chemisch zu überprüfen.

$Gd_7I_{12}C$ ist wie $Sc_7Cl_{12}N$ ^[213] aufgebaut. Es liegt der diskrete $Gd_7I_{12}C$ -Cluster vor, dessen sehr niedrige Valenzelektronenkonzentration durch ein weiteres, zwischen die Cluster eingefügtes Gd-Atom erhöht wird, welches als

3e⁻-Donor fungiert^[214]. Zusätzlich werden die Cluster durch interstitielle C-Atome stabilisiert.

Über eine gemeinsame Oktaederkante kondensierte Gd_6X_{12} -Dimere treten in den Verbindungen $\text{Gd}_{10}\text{Cl}_{18}\text{C}_4$ (diskret), $\text{Gd}_{10}\text{Cl}_{17}\text{C}_4$ (nach $\text{Gd}_{10}\text{Cl}_{16}\text{Cl}_{2+2}^{+}$ verknüpft) und $\text{Gd}_{10}\text{I}_{16}\text{C}_4$ (nach $\text{Gd}_{10}\text{I}_{14}\text{I}_{4+2}^{+}$ verknüpft) auf. Im Inneren der Gd_6 -Oktaeder befinden sich parallel ausgerichtete C_2 -Gruppen (Abb. 26). Die $\text{Gd}_{10}\text{Cl}_{18}\text{C}_4$ -Anordnung repräsentiert die erste Stufe einer Kondensation von M_6 -Oktaedern über Kanten und schließt sich damit strukturell eng an die im Abschnitt 4 besprochenen (leeren) oligomeren Cluster und Clusterketten in den reduzierten Oxomolybdaten an. Selbst die Art der Verknüpfung über X^{+i} in $\text{Gd}_{10}\text{I}_{16}\text{C}_4$ gleicht der über O^{+i} in $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$.

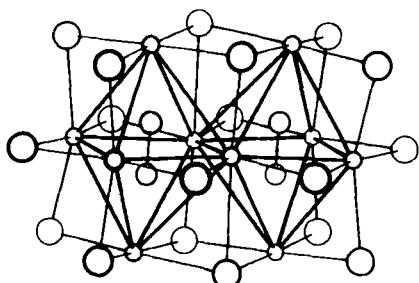


Abb. 26. $\text{Gd}_{10}\text{Cl}_{18}\text{C}_4$ -Einheit in den Strukturen von $\text{Gd}_{10}\text{Cl}_{18}\text{C}_4$, $\text{Gd}_{10}\text{Cl}_{17}\text{C}_4$ und $\text{Gd}_{10}\text{I}_{16}\text{C}_4$ [204, 206]. Zwei von C_2 -Einheiten zentrierte und über eine gemeinsame Kante kondensierte Gd_6 -Oktaeder sind (wie im M_6X_{12} -Cluster) von X-Atomen vor allen freien Kanten koordiniert.

Die zunehmende Kondensation von (C-haltigen) Gd_6X_{12} -Einheiten über gemeinsame Oktaederkanten lässt sich anhand der in Abbildung 27 zusammengestellten Strukturbeispiele leicht nachvollziehen. Die geraden Ketten aus *trans*-kantenverknüpften Gd_6C -Oktaedern in der Struktur von $\text{Gd}_4\text{I}_5\text{C}$ (Abb. 27a) entsprechen mit ihrer Umgebung aus I-Atomen denen in NaMo_4O_6 ; lediglich die Verknüpfung der Ketten untereinander ist anders. Der folgende Schritt der Kondensation, der im Zusammenfügen zweier M_4X_6 -Ketten unter Fortfall der X-Atome vor verknüpfenden Kanten besteht, konnte mit leeren Clustern noch nicht realisiert werden. Mit Gd_6C -Oktaedern ist er z. B. in der Struktur von $\text{Gd}_6\text{X}_7\text{C}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) verwirklicht (Abb. 27b). Der Kristall enthält parallele Doppelketten aus kantenverknüpften Gd_6C -Oktaedern. Die Fortführung dieses Aufbauprinzips ergibt eine hypothetische Verbindungsreihe der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Gd}_{2a+2}\text{X}_{2a+3}$ für das Metall/Halogen-Gerüst, wobei a die Zahl der kondensierten Oktaederketten bezeichnet. Außer den beiden Anfangsgliedern ($a=1, 2$) ist bislang nur das Endglied ($a=\infty$) in den Verbindungen $\text{Gd}_2\text{Br}_2\text{C}$ und $\text{Gd}_2\text{X}_2\text{C}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) erhalten worden (Abb. 27c). Diese Verbindungen haben typische Schichtstrukturen mit van-der-Waals-Bindungen zwischen benachbarten Schichten von X-Atomen. In den Strukturen der Verbindungen Gd_2XC ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sind die Oktaederschichten über X^{+i} -Brücken verknüpft (Abb. 27d). Im Aufbau von $\text{Gd}_3\text{Cl}_5\text{C}$ wird schließlich eine Raumnetzstruktur kantenverknüpfter Gd_6C -Oktaeder erreicht. Vielfältige strukturelle Variationen wie die gewinkelten Ketten in $\text{Gd}_{12}\text{I}_{17}\text{C}_6$ oder die gewellten Schichten in $\text{Gd}_6\text{Cl}_5\text{C}_{3.0-3.5}$ (Abb. 27e) sind denkbar und deuten sich in weiteren Carbidhalogeniden an, die

röntgenographisch identifiziert, jedoch noch nicht näher charakterisiert werden konnten.

Die in Abbildung 27 gewählte Darstellung betont die Strukturverwandtschaft der Lanthanoidcarbidhalogenide

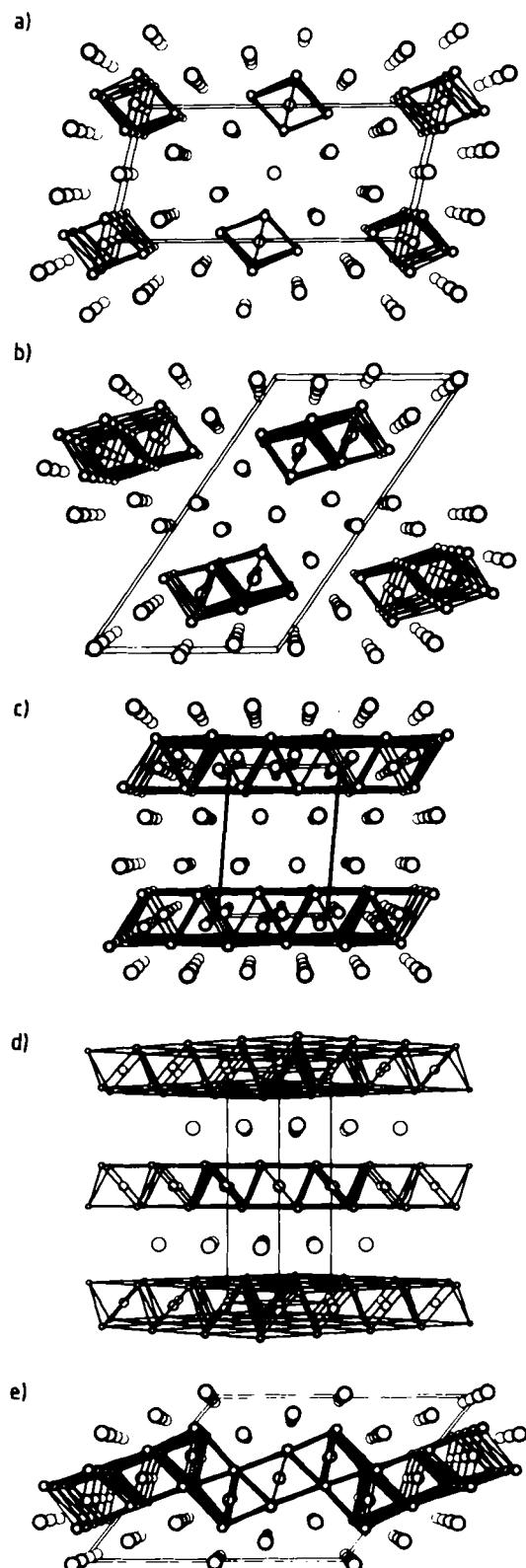


Abb. 27. Zentralprojektionen der Strukturen entlang der kürzesten Achsen von a) $\text{Gd}_4\text{I}_5\text{C}$ (Oktaederketten), b) $\text{Gd}_2\text{Br}_2\text{C}_2$ (Doppelketten), c) $\text{Gd}_2\text{Cl}_2\text{C}_2$ (ebene Schichten), d) Gd_2IC (ebene Schichten) und e) $\text{Gd}_6\text{Cl}_5\text{C}_3$ (gewellte Schichten) (vgl. Tabelle 6). Die Gd_6 -Oktaedergerüste sind durch starke Linien hervorgehoben.

mit den in den Abschnitten 4 und 5 behandelten reduzierten d-Metall-Verbindungen. Sie darf nicht darüber hinwegtäuschen, daß die zwischen Metallatomen gezeichneten Linien verschiedene Bedeutung haben können. Bei NaMo_4O_6 stehen sie für M-M-Bindungen, bei $\text{Gd}_2\text{Cl}_2\text{C}_2$ verdeutlichen sie nur die Topologie der Struktur, denn hier fehlen die Elektronen für M-M-Bindungen.

Besonders nah an der Grenze zwischen Clusterverbindungen einerseits und einfachen Salzen andererseits steht die Verbindung Gd_2CIC . Sie ist aus dicht gepackten Schichten von Gd- (abc), Cl- (ABC) und C-Atomen ($\alpha\beta\gamma$) in kubisch dichter Abfolge ($\text{Ac}\beta\text{aC}\beta\text{aC}\beta\text{aC}\dots$) aufgebaut. Diese Anordnung hat Ähnlichkeit mit der Struktur des Silbersubfluorides Ag_2F ^[215], einer Struktur mit Schichten kondensierter leerer Ag_6 -Oktaeder. In Gd_2CIC sind alle Oktaederlücken zur Clusterstabilisierung durch interstitielle C-Atome besetzt. Ignoriert man den chemischen Unterschied der Anionen in Gd_2CIC , ABC = $\alpha\beta\gamma$, so hat man die Kochsalzstruktur vor sich.

In den Carbidhalogeniden liegen einzelne C-Atome oder C_2 -Einheiten vor. Die vielfach beobachteten C-C-Abstände um 145 pm entsprechen einer verkürzten C-C-Einfachbindung, die C-C-Abstände um 130 pm in $\text{Gd}_2\text{X}_2\text{C}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) einer C-C-Doppelbindung. In Raman-Spektren findet sich die Bande der C-C-Valenzschwingung bei 1158 cm^{-1} ($\text{Gd}_{10}\text{Cl}_{18}\text{C}_4$) und 1175 cm^{-1} ($\text{Gd}_{10}\text{Cl}_{17}\text{C}_4$, $\text{Gd}_{12}\text{Br}_{17}\text{C}_6$) einerseits sowie 1578 cm^{-1} ($\text{Gd}_2\text{Cl}_2\text{C}_2$) andererseits^[216]. Nach Siebert^[217] ergeben sich aus den zugehörigen Kraftkonstanten Bindungsordnungen um 1.2 bzw. 1.9.

Erwartungsgemäß ergibt die Hydrolyse von $\text{Gd}_{10}\text{Cl}_{18}\text{C}_4$ mit H_2O bei Raumtemperatur ein Kohlenwasserstoffgemisch mit 95 Mol-% C_2H_6 . Die eindeutige Zuordnung des Solvolyseproduktes zur C-Spezies im Kristall, ähnlich wie bei CaC_2 , ist jedoch eher die Ausnahme. Diese Zuordnung kann insbesondere bei delokalisierten Elektronensystemen im Kristall völlig verloren gehen. Die mit Gd_2CIC unter gleichen Bedingungen freigesetzten Gase (55% CH_4 , 30% H_2 , 15% C_2 -Kohlenwasserstoffe) entsprechen zwar noch weitgehend der Erwartung für die Zersetzung eines „Methantetraids“, machen jedoch Nebenreaktionen deutlich. Bei der Zersetzung von $\text{Gd}_2\text{Cl}_2\text{C}_2$ dominieren diese Nebenreaktionen vollends: Man findet nur 15% C_2H_4 neben 45% C_2H_2 und 30% C_2H_6 sowie C_4 -Kohlenwasserstoffen.

Versteht man das Auftreten der einzelnen C-Spezies in den Strukturen der Lanthanoidcarbidhalogenide im Rahmen der einfachen Vorstellung einer Stabilisierung valenzelektronenärmer Cluster durch interstitielle Atome?

Bereits das Beispiel $\text{Nb}_6\text{I}_{11}\text{H}$ hatte gezeigt, daß das interstitielle Nichtmetallatom dem elektronenarmen Cluster noch Elektronen aus M-M-bindenden Zuständen entzieht. Dieser Effekt ist bei den Carbidhalogeniden der elektropositiven Lanthanoide sogar verstärkt; denn das Fermi-Niveau des Metalls liegt relativ zu den s- und p-Zuständen des Kohlenstoffs hoch. Es ist daher lediglich die Frage, wie viele Elektronen den Metallatomen nach Abzug der bereits für die Bindung der Halogenatome beanspruchten bleiben, um damit die leeren π -, π^* - und σ_p^* -Zustände der (neutralen) C_2 -Einheit zu füllen. In $\text{Gd}_2\text{Cl}_2\text{C}_2$ ($= (\text{Gd}^{3+})_2(\text{Cl}^-)_2(\text{C}_2)^4$) überträgt das Gerüst vier Elektronen auf die C_2 -Einheit; damit bleiben zwei antibindende Zustände der C_2 -Einheit unbesetzt. Der gefundene

kurze C-C-Abstand entspricht der Länge einer Doppelbindung. In $\text{Gd}_{10}\text{Cl}_{18}\text{C}_4$ ($= (\text{Gd}^{3+})_5(\text{Cl}^-)_9(\text{C}_2)^6$) wird auch ein antibindender Zustand besetzt, und es resultiert eine C-C-Einfachbindung. In $\text{Gd}_2\text{Br}_2\text{C}$ ($= (\text{Gd}^{3+})_2(\text{Br}^-)_2\text{C}^{4-}$) stehen acht Elektronen zur Besetzung aller bindenden und antibindenden MOs zur Verfügung, und es liegen einzelne C-Atome vor. Alle in Tabelle 6 aufgeführten Strukturen entsprechen dieser naiven Zählung von Elektronen in der jeweiligen ionischen Grenzstruktur im Sinne der verallgemeinerten (8-n)-Regel^[7].

Die herausgegriffenen Beispiele sind insofern speziell, als die Zahl der verfügbaren Elektronen gerade der Zahl der von der C_2 -Einheit aufgenommenen entspricht. Im allgemeinen Fall stimmen die Zahlen nicht überein, und mit einem Überschuß an Elektronen werden M-M-bindende Zustände besetzt. Damit ergeben sich einige unmittelbare Schlußfolgerungen: Nur bei Spaltung der C_2 -Einheiten durch vollständige Besetzung der antibindenden MOs können sich ein oder mehrere Elektronen pro C-Atom in M-M-bindenden Zuständen befinden. Auch für das Nebeneinander verschiedener C-Spezies in einer Verbindung ergeben sich Einschränkungen. So existieren trotz der strukturellen Ähnlichkeit von $\text{Gd}_2\text{Br}_2\text{C}$ und $\text{Gd}_2\text{Br}_2\text{C}_2$ keine Mischkristalle zwischen diesen Verbindungen, in denen C^{4-} gegen $(\text{C}_2)^4$ ausgetauscht wäre. Ein Nebeneinander dieser Ionen ist wegen der Synproportionierung zu $(\text{C}_2)^6$ nicht zu erwarten. Dagegen können C^{4-} und $(\text{C}_2)^6$ sowie $(\text{C}_2)^4$ und $(\text{C}_2)^6$ nebeneinander vorliegen, sofern die Struktur dies erlaubt. Das Homogenitätsgebiet von $\text{Gd}_6\text{Cl}_5\text{C}_{3.0-3.5}$ läßt sich mit einem partiellen Ersatz von C^{4-} durch $(\text{C}_2)^6$ verstehen, der bis zur vollständigen Entleerung der M-M-bindenden Zustände führt^[218].

Im Voranstehenden wurde die Zahl der Elektronen in M-M-bindenden Zuständen mit der vereinfachenden Annahme von Ionen ermittelt, welche „Bilderbuch“-Ladungen wie Gd^{3+} , $(\text{C}_2)^6$ usw. tragen. Um Mißverständnissen über die Relevanz einer solchen Zählweise vorzubeugen, ist in Abbildung 28 oben das Ergebnis einer selbstkonsistent durchgeführten Rechnung für $\text{Gd}_{10}\text{Cl}_{18}\text{C}_4$ wiedergegeben^[219]. Die MOs der schwach wechselwirkenden (freien) C_2 -Gruppen sind in der $\text{Gd}_{10}\text{Cl}_{18}\text{C}_4$ -Einheit energetisch so weit abgesenkt, daß die π^* -Zustände unterhalb der Fermi-Kante liegen^[220], d. h. besetzt sind. Die Gd-5d-Bänder sind leer. Zwar haben die Valenzbänder einen signifikanten Anteil an Gd-5d-Charakter, insbesondere durch Rückbindung aus den π^* -Zuständen in leere d-Zustände, doch diese Beimischung bedeutet Kovalenz der Gd-C- und Gd-Cl-Bindungen im Sinne der realistischeren Bindungsbeschreibung ($\text{Gd}^{1.3+})_{10}(\text{Cl}^{0.45-})_{18}(\text{C}_2^{2.4-})_2$, ohne daß Gd-Gd-Bindungen vorliegen. Erst die Erniedrigung des Halogengehaltes in den Verbindungen $\text{Gd}_{10}\text{Cl}_{17}\text{C}_4$ und $\text{Gd}_{10}\text{I}_{16}\text{C}_4$ beläßt Valenzelektronen am Gd und führt zur Besetzung des vom Gd-5d-Block abgespaltenen Bandes, das zu 90% d-Charakter hat. Wie Abbildung 28 unten deutlich macht, hat dieses Band M-M-bindenden Charakter in der Basis jedes Gd₆-Oktaeders und hier insbesondere entlang der gemeinsamen Kante beider Oktaeder. Die experimentell gefundene Verkürzung dieser Kante um 9 pm beim Übergang von $\text{Gd}_{10}\text{Cl}_{18}\text{C}_4$ zu $\text{Gd}_{10}\text{Cl}_{17}\text{C}_4$ ist in Einklang mit den Ergebnissen dieser Rechnung.

In der Struktur kaum erkennbar, wird mit diesen Verbindungen die Grenze zwischen Clusterverbindungen und

einfachen Salzen überschritten. Der „Cluster“ in $\text{Gd}_{10}\text{Cl}_{18}\text{C}_4$ entsteht auch, wenn man niedrig und hoch geladene Anionen Cl^- bzw. $(\text{C}_2)^6^-$ im Verhältnis 9:1 wie im Kochsalz kubisch flächenzentriert anordnet und nur die elektrostatisch günstigen Oktaederlücken um die hoch geladenen Anionen mit Kationen besetzt. $\text{Gd}_{10}\text{Cl}_{18}\text{C}_4$ ist dann lediglich eine Defektvariante von Kochsalz.

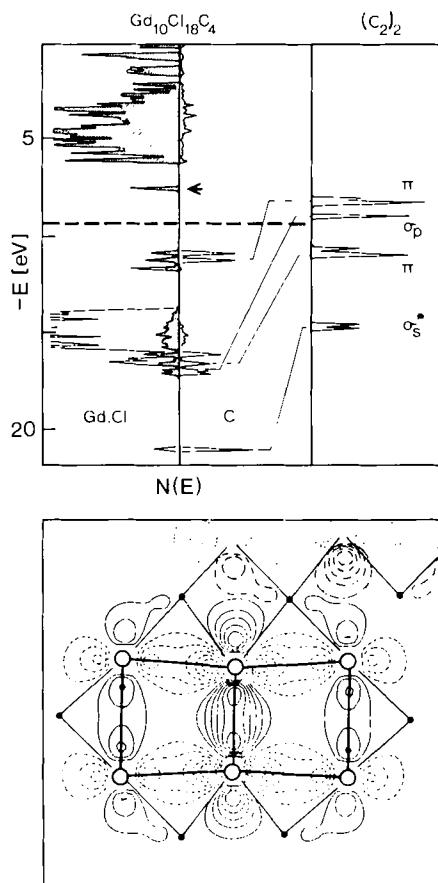


Abb. 28. Oben: MO-Diagramm zweier freier, wie in $\text{Gd}_{10}\text{Cl}_{18}\text{C}_4$ angeordneter C_2 -Gruppen (rechts) und projizierte Zustandsdichten für die Einheit $\text{Gd}_{10}\text{Cl}_{18}\text{C}_4$ (Gd-Anteil schraffiert) [216, 217]. Die Fermi-Kante ist gestrichelt eingezeichnet. Unten: Darstellung des oberhalb der Fermi-Kante liegenden diskreten, durch einen Pfeil markierten M-M-bindenden Zustandes in der Ebene der Gd_6 -Oktaederbasen. Die Gd-Atome sind als große, leere Kreise, die Cl-Atome als kleine schwarze Punkte gezeichnet. Der Zustand wird in $\text{Gd}_{10}\text{Cl}_{18}\text{C}_4$ einfach und in $\text{Gd}_{10}\text{Cl}_{16}\text{C}_4$ doppelt besetzt.

Die Diskussion zeigt, daß ein einfaches Ionenmodell geeignet ist, die Zahl der Elektronen in M-M-bindenden Zuständen abzuschätzen. Bei den in Abschnitt 2 behandelten Alkalimetallsuboxiden ließen sich die so ermittelten Zahlen experimentell durch die Messung der durch diese Elektronen verursachten Energieverluste belegen. Bei den Carbiddihalogeniden der Lanthanoide dient die C_n -Einheit in den Kristallstrukturen als eine Art chemischer Indikator für die Richtigkeit der so bestimmten Elektronenbilanzen. Doch auch physikalische Eigenschaften, insbesondere die elektrische Leitfähigkeit der Verbindungen, stehen mit diesem Bild in Einklang. Metallisches Verhalten wird stets beobachtet, wenn ausgedehnte Strukturbereiche mit M-M-Bindungen vorliegen (Ketten, Doppelketten, Schichten, Raumnetze und überschüssige Valenzelektronen der M-Atome). Isolatoren oder Halbleiter treten bei diskreten Clustern (vgl. Abschnitt 3) und bei ausgedehnten Berei-

chen mit engen Kontakt zwischen M-Atomen, jedoch leeren Bändern mit M-M-bindendem Charakter auf.

Nur $\text{Gd}_2\text{Cl}_2\text{C}_2$ und $\text{Gd}_2\text{Br}_2\text{C}_2$ erscheinen als Ausnahmen. Sie bilden goldglänzende, (zweidimensional) metallisch leitende Kristalle, obwohl nach der Elektronenbilanz alle M-M-bindenden Zustände leer sein sollten. Die Erklärung für diesen scheinbaren Widerspruch ist trivial. Die Aussage über eine Besetzung von Energiebändern enthält keinen Hinweis auf deren Abstand, und metallisches Verhalten kann sich „zufällig“ einstellen, wenn volle Valenz- und leere Leitungsbänder nicht durch eine Energielücke getrennt sind.

Das PE-Spektrum von $\text{Gd}_2\text{Cl}_2\text{C}_2$ (Abb. 25) spricht für Zustandsdichte an der Fermi-Kante. Die auffällige Verschiebung des Gd-4f-Bandes zu höherer Energie läßt bereits erkennen, daß diese Zustandsdichte auf Gd-C-Wechselwirkungen zurückgeht, die sich mit einer Rückbindung aus den besetzten $\text{C}_2\pi^*$ -Zuständen (Valenzband) in leere Gd-d-Zustände (Leitungsband) deuten ließe. Die Analyse der Bindungen in $\text{Gd}_2\text{Cl}_2\text{C}_2$ mit Hilfe von EH-Rechnungen^[199] bestätigt und präzisiert diese Vorstellung. Abbildung 29 oben gibt die berechnete Zustandsdichte

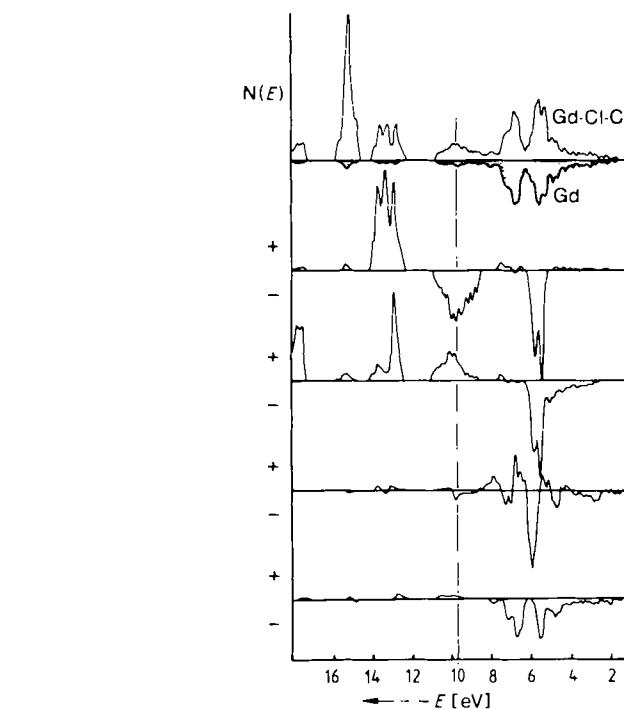


Abb. 29. Ergebnisse von EH-Rechnungen für $\text{Gd}_2\text{Cl}_2\text{C}_2$ [199]. Von oben nach unten: Gesamt-Zustandsdichte und projizierter Anteil für Gd (schraffiert); COOP-Diagramme für C-C-, C-Gd_{4f}-, Gd_{4f}-Gd_{4f}- und Gd_{4f}-Gd_{5d}-Wechselwirkungen. Die Fermi-Kante ist als senkrechte Linie eingezeichnet.

(ohne 4f) und die projizierten Gd-Anteile (schraffiert) wieder. Der Charakter der Zustände an der Fermi-Kante geht unmittelbar aus den jeweiligen COOP-Kurven für C-C-, Gd-C- und Gd-Gd-Wechselwirkungen hervor. Sie sind erwartungsgemäß C-C-antibindend (π^*), jedoch bindend bezüglich der Gd-C-Kontakte, insbesondere für die bezüglich der C_2 -Einheit colinear angeordneten Gd-Atome. Ihre Besetzung ist ein Kompromiß zwischen der Lockerung der C-C-Bindung und der Bildung von π -Bindungen zwischen C und Gd. Der relativ hohe Gd-5d-Anteil der Bandzu-

stände bei E_F geht jedoch praktisch ausschließlich auf diese kovalenten Gd-C-Bindungen zurück. Zu Gd-Gd-Bindungen tragen diese Zustände nichts bei. $\text{Gd}_2\text{Cl}_2\text{C}_2$, nach der Populationsanalyse $(\text{Gd}^{1.36+})_2(\text{Cl}^{0.46-})_2(\text{C}^{0.90-})_2$ hat keine M-M-Bindungen. Die Bildung schwacher M-M-Bindungen unter gleichzeitiger Umwandlung der C-C-Doppel- in eine C-C-Einfachbindung sollte nach den Rechnungen durch Reduktion von $\text{Gd}_2\text{Cl}_2\text{C}_2$ möglich sein. Tatsächlich lässt sich, beispielsweise elektrochemisch, eine Intercalation von Lithium bis zur Grenzzusammensetzung $\text{Gd}_2\text{Cl}_2\text{C}_2\text{Li}_{0.9}$ erreichen^[208]. Allerdings wird die Struktur dabei weitgehend gestört, so dass eine strukturchemische Charakterisierung des Produktes nicht möglich ist.

Sehr schön lassen sich Bildung und Auflösung von M-M-Bindungen auf chemischem Weg bei den strukturell eng mit $\text{Gd}_2\text{Cl}_2\text{C}_2$ verwandten Hydridhalogeniden der dreiwertigen Lanthanoide zeigen. Wegen der starken Absorption von Neutronen durch Gd werden die Beugungsuntersuchungen mit den isotypen Tb-Verbindungen durchgeführt. TbClH hat, sieht man von den H-Atomen ab, die Struktur von ZrBr ^[189, 190, 221]. Schichtweise über Kanten kondensierte Tb_6 -Oktaeder sind von Cl-Atomen über allen freien Flächen (wie im M_6X_8 -Cluster) umgeben. Die Tb-Atome bilden damit dicht gepackte Doppelschichten. Neutronenbeugungsuntersuchungen an der deuterierten Verbindung ergaben eine Besetzung der Tetraederlücken innerhalb dieser Doppelschichten durch D-Atome^[222] (vgl. Abb. 30). Die Verbindung weist aufgrund der Möglichkeit einer partiellen Besetzung dieser Lücken ein Homogenitätsgebiet auf ($\text{TbClD}_{0.67-1.00}$).

TbClH_{1-x} sieht graphitartig aus und ist ein guter (zweidimensional) metallischer Leiter, wie es aufgrund der Formulierung $\text{Tb}^{3+}\text{Cl}^-(\text{H})_{1-x}(\text{e}^-)_{1+x}$ zu erwarten ist. Beim Erhitzen in H_2 entsteht in einer topochemischen reversiblen Reaktion TbClH_2 . Nach einer Neutronenbeugungsuntersuchung^[224] besetzen dabei je zwei H-Atome eine „Oktaederlücke“ unter erheblicher Aufweitung der Tb-Doppelschichten (Abb. 30). Zudem wandern alle Halogenatome in Positionen über den Oktaederkanten.

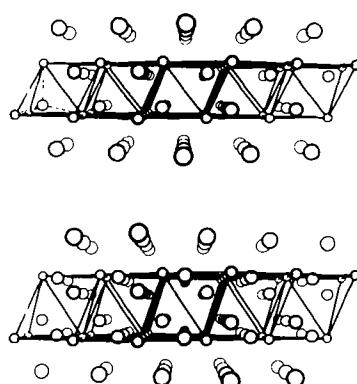


Abb. 30. Oben: Charakteristischer Strukturausschnitt aus $\text{TbClD}_{0.8}$ [223]; die D-Atome befinden sich in Tetraederlücken innerhalb der Tb-Doppelschichten, die durch Linien verbunden sind. Unten: Entsprechender Strukturausschnitt für TbBrD_2 [225] mit zusätzlicher doppelter Besetzung der „Oktaederlücken“. (Diese D-Atome befinden sich fast in der gleichen Ebene wie die Tb-Atome.)

Die Hydrierung von TbClH_{1-x} führt auch zu drastischen Änderungen der physikalischen Eigenschaften.

TbClH_2 bildet durchsichtige Kristalle und ist ein Isolator. In TbClH_{1-x} sind die überschüssigen Elektronen des Metalls in einem Band mit M-M-bindendem Charakter delokalisiert. Die Reaktion mit H_2 bewirkt ihre Lokalisierung in einem schmalen Band, das im wesentlichen H-1s-Charakter hat. Beim Erhitzen von TbClH_2 (und des isotypen GdClH_2) im Vakuum werden synchron mit dem Verlust von Wasserstoff M-M-Bindungen „eingeschaltet“, und es kommt zu der in Abbildung 31 für GdClH_2 gezeigten Abnahme des elektrischen Widerstandes der Probe um einige Größenordnungen.

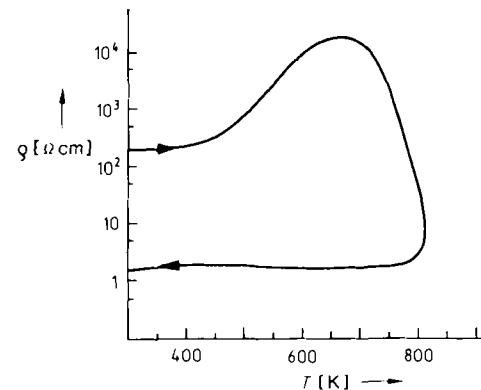


Abb. 31. Änderung des elektrischen Widerstandes ρ beim Erhitzen von GdClH_2 (polykristalliner Preßling) im Vakuum [226]. Das entstehende GdClH_{1-x} ist metallisch.

Natürlich sind derartige Reaktionen seit langem bekannt. Man kann den Übergang vom Metall zum Salz bei der Hydrierung der Alkalimetalle und die Wiedergewinnung der Metalle aus den Hydriden mit obiger Reaktion unmittelbar vergleichen. Doch gerade diese Reaktion macht deutlich, wie die skizzierten Zusammenhänge – ausgehend von molekularen Clustern, ihrer Verknüpfung und Kondensation, von der Rolle interstitieller Atome und der letztlich durch diese Atome erreichten Auflösung der Metall-Metall-Bindungen – eine einheitliche Betrachtungsweise in einem großen Gebiet ermöglichen. Das Gebiet umfasst Moleküle und Feststoffe, Metalle und Salze. Man erkennt graduelle Unterschiede, doch kaum Grenzen.

Der Aufsatz enthält viele, zum Teil noch nicht veröffentlichte Ergebnisse meiner Mitarbeiter, denen ich für ihre engagierte Arbeit herzlich danke. Dem Fonds der Chemischen Industrie gilt mein besonderer Dank für die jahrelange großzügige Unterstützung unserer Untersuchungen. Frau I. Remón und Frau B. Krauter waren eine große Hilfe bei der Erstellung des Textes und der Strukturzeichnungen.

Eingegangen am 3. September 1987 [A 652]

- [1] B. Pötter, K. Seppelt, A. Simon, E.-M. Peters, B. Hettich, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 980.
- [2] J. E. Boggs, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3577.
- [3] D. A. Dixon, B. E. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2688.
- [4] D. Christen, H.-G. Mack, C. J. Marsden, H. Oberhammer, G. Schatte, K. Seppelt, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4009.
- [5] P. von R. Schleyer, E.-U. Würthwein, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5839.

[6] P. von R. Schleyer in P.-O. Löwdin, B. Pullman (Hrsg.): *New Horizons of Quantum Chemistry*, Reidel, Dordrecht, Niederlande 1983, S. 95.

[7] A. Kjekshus, T. Rakke, *Struct. Bonding (Berlin)* 19 (1974) 45.

[8] E.-U. Würthwein, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6973.

[9] S.-S. Lin, *Rev. Sci. Instrum.* 44 (1973) 576.

[10] O. F. Hagen, W. Obert, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 1793.

[11] T. P. Martin in P. Grosse (Hrsg.): *Festkörperprobleme XXIV*, Vieweg, Braunschweig 1984, S. 1.

[12] T. P. Martin, *Angew. Chem.* 98 (1986) 197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 197.

[13] T. P. Martin, H. Limberger in G. Benedek, T. P. Martin, G. Pacchioni (Hrsg.): *Elemental and Molecular Clusters*, Springer, Berlin 1987, im Druck.

[14] M. A. Bredig, J. W. Johnson, W. T. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 307.

[15] M. A. Bredig, H. R. Bronstein, W. T. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 1454.

[16] J. F. Jal, P. Chieux, J. Dupuy, J. P. Dupin, *J. Phys. (Les Ulis, Fr.)* 41 (1980) 657.

[17] A. Simon, *Struct. Bonding (Berlin)* 36 (1979) 81.

[18] Alle Verbindungen mit Ausnahme von $Rb_{n-3}O$ und $Cs_{2.78-3.19}O$ sind durch Einkristall-Strukturuntersuchungen gesichert. Die Phasenverhältnisse [19] wurden thermoanalytisch und mittels modifizierter Guinier-Technik [20] bestimmt. Neue Untersuchungen [21, 22] im Cs/Cs_2O -System stellen den Zustand vor den eigenen Untersuchungen wieder her. Auch für die Existenz eines kürzlich postulierten stabilen Rb_2O [23, 24] ergeben sich keine Hinweise aus einer Vielzahl eigener Experimente.

[19] A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 395 (1973) 301.

[20] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* 3 (1970) 11; 4 (1971) 138.

[21] C. F. Knights, B. A. Phillips, *J. Nucl. Mater.* 84 (1979) 196.

[22] H. U. Borgstedt in R. W. Ohse (Hrsg.): *Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals*, IUPAC Chem. Data Ser. 30 (1985) 901.

[23] T. Suzuki, S. Masuda, Y. Tanazawa, *J. Nucl. Mater.* 127 (1985) 113.

[24] T. Suzuki, S. Masuda, Y. Matsui, Y. Nakanishi, *J. Nucl. Mater.* 137 (1986) 250.

[25] H.-J. Deiseroth, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 714.

[26] T. P. Martin, H.-J. Stoltz, G. Ebbinghaus, A. Simon, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 1096.

[27] Für das Minimum der Gesamtenergie E ergaben sich folgende Abstände [pm] ($3 \times Rb_1$, $6 \times Rb_2$, experimentelle Werte in Klammern): $d(Rb_1-Rb_1) = 384$ (394), $d(Rb_2-Rb_2) = 325$ (354), $d(Rb_1-O) = 262$ (270), $d(Rb_2-O) = 279$ (280).

[28] A. Simon, E. Westerbeck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 428 (1977) 187.

[29] G. Metsch, W. Bauhofer, A. Simon, *Z. Naturforsch. A* 40 (1985) 303.

[30] W. Bauhofer, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 447 (1978) 29.

[31] H.-J. Deiseroth, A. Simon, *Rev. Chim. Miner.* 20 (1983) 475.

[32] A. Simon, B. Hettich, unveröffentlicht.

[33] E. Gimelin, A. Simon, W. Brämer, R. Villar, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 6256.

[34] G. Ebbinghaus, A. Simon, *Chem. Phys.* 43 (1980) 117.

[35] A. H. Sommer: *Photoemissive Materials*, Wiley, New York 1968.

[36] G. Ebbinghaus, W. Braun, A. Simon, K. Berresheim, *Phys. Rev. Lett.* 37 (1976) 1770.

[37] M. G. Burt, V. Heine, *J. Phys. C* 11 (1978) 961.

[38] B. Woraatschek, G. Ertl, J. Küppers, W. Sesselmann, H. Haberland, *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986) 1484.

[39] B. Woraatschek, W. Sesselmann, J. Küppers, G. Ertl, H. Haberland, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 2411.

[40] S. Rundquist, *Ark. Kemi* 20 (1962) 67.

[41] H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angew. Chem.* 76 (1964) 833.

[42] K. Schubert: *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*, Springer, Berlin 1964.

[43] F. Hulliger, *Struct. Bonding (Berlin)* 4 (1968) 83.

[44] H. Nowotny, *Prog. Solid State Chem.* 5 (1971) 27.

[45] W. Jeitschko, *MTP Int. Rev. Sci., Inorg. Chem. Ser. 2* 5 (1974) 219.

[46] M. J. Taylor: *Metal-to-Metal Bonded States of Main Group Elements*, Academic Press, London 1975.

[47] H. F. Franzen, *Prog. Solid State Chem.* 12 (1978) 1.

[48] J. D. Corbett, *Adv. Chem. Ser. (Solid State Chem.)* 186 (1980) 329.

[49] A. Simon, *Angew. Chem.* 93 (1981) 23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1.

[50] R. E. McCarley, *Phil. Trans. R. Soc. London A* 308 (1982) 141.

[51] R. E. McCarley, *ACS Symp. Ser.* 211 (1983) 273.

[52] A. Simon, *J. Solid State Chem.* 57 (1985) 2.

[53] R. E. McCarley, K.-H. Lii, P. A. Edwards, L. F. Brough, *J. Solid State Chem.* 57 (1985) 17.

[54] R. Chevrel, P. Gougeon, M. Potel, M. Sergent, *J. Solid State Chem.* 57 (1985) 25.

[55] C. Perrin, M. Sergent, *J. Less-Common Met.* 123 (1986) 117.

[56] E. Parthé, B. Chabot in K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring (Hrsg.): *Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 6, North Holland, Amsterdam 1984, S. 113.

[57] a) J. Rouxel (Hrsg.): *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-One-Dimensional Structures*, Reidel, Dordrecht, Niederlande 1986; b) J. D. Corbett, R. E. McCarley in [57a], S. 179.

[58] R. Chevrel, M. Sergent in [57a], S. 315.

[59] A. Simon in A. K. Cheetham, P. Day (Hrsg.): *Solid State Chemistry*, Vol. 2, Clarendon Press, Oxford 1987, im Druck.

[60] Im M_6X_8 -Cluster haben die M-M-bindenden Zustände die Symmetrien (nach steigender Energie geordnet) a_{1g} , t_{1u} , t_{2g} , t_{2u} und e_g . Sie können 24 Elektronen aufnehmen. Die entsprechenden, mit 16 Elektronen besetzten Zustände im M_6X_{12} -Cluster sind a_{1g} , t_{2g} , t_{1u} und a_{2u} [61-66].

[61] F. A. Cotton, R. E. Haas, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 10.

[62] L. J. Guggenberger, A. W. Sleight, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 2041.

[63] B. E. Bursten, F. A. Cotton, G. G. Stanley, *Israel J. Chem.* 19 (1980) 132.

[64] H. Nohl, O. K. Andersen, *Supercond. d-f-Band Met.*, Proc. Conf. 4h, Karlsruhe 1982, S. 161.

[65] T. Hughbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1150.

[66] J. D. Smith, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5704.

[67] O. K. Andersen, unveröffentlicht.

[68] S. F. A. Kettle, *Theor. Chim. Acta* 3 (1965) 211.

[69] A. Simon, H. G. von Schnering, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 357 (1969) 1.

[70] H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 385 (1971) 75.

[71] A. Simon, M. Sägebarth, unveröffentlicht.

[72] K. F. Herzfeld, *Phys. Rev.* 29 (1927) 701.

[73] N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc. A* 62 (1949) 416.

[74] P. P. Edwards, M. J. Sienko, *Int. Rev. Phys. Chem.* 3 (1983) 83.

[75] A. Simon, H. G. von Schnering, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 355 (1967) 295.

[76] H. Imoto, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1241.

[77] F. Stollmaier, A. Simon, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 168.

[78] A. Perrin, C. Perrin, M. Sergent, *J. Less-Common Met.*, im Druck.

[79] W. Bronger, M. Spangenberg, *J. Less-Common Met.* 76 (1980) 73.

[80] L. Leduc, A. Perrin, M. Sergent, F. LeTraon, J. C. Pilet, A. LeTraon, *Mater. Lett.* 3 (1985) 209.

[81] L. Leduc, A. Perrin, M. Sergent, *C. R. Acad. Sci. (Paris) Ser. II* 296 (1983) 961.

[82] H. Schäfer, H. G. von Schnering, J. Tillack, F. Kuhnen, H. Wöhrl, H. Baumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 353 (1967) 281.

[83] C. Perrin, M. Sergent, F. LeTraon, A. LeTraon, *J. Solid State Chem.* 25 (1978) 197.

[84] W. Bronger, H. J. Miessen, P. Müller, R. Neugroschel, *J. Less-Common Met.* 105 (1985) 303.

[85] R. Siepmann, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 357 (1968) 289.

[86] W. Bronger, H.-J. Miessen, R. Neugroschel, D. Schmitz, M. Spangenberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 325 (1985) 41.

[87] F. Klaiber, W. Petter, F. Hulliger, *J. Solid State Chem.* 46 (1983) 112.

[88] V. E. Federov, N. V. Podberezkaya, A. V. Mischenko, G. F. Khudorozko, I. P. Asanov, *Mater. Res. Bull.* 21 (1986) 1335.

[89] L. Leduc, A. Perrin, M. Sergent, *Acta Crystallogr. C* 39 (1983) 1503.

[90] D. Bauer, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 361 (1968) 259.

[91] H. Nohl, O. K. Andersen, *Conf. Ser. Inst. Phys.* 55 (1980) 61.

[92] J. J. Finley, H. Nohl, E. E. Vogel, H. Imoto, R. E. Camley, V. Zevin, O. K. Andersen, A. Simon, *Phys. Rev. Lett.* 46 (1981) 1472.

[93] J. J. Finley, R. E. Camley, E. E. Vogel, V. Zevin, E. Gmelin, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 1023.

[94] H. Imoto, A. Simon, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 308.

[95] P. J. Brown, K. R. A. Ziebeck, A. Simon, M. Sägebarth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.

[96] P. Gülich, *Struct. Bonding (Berlin)* 44 (1981) 83.

[97] C. Perrin, R. Chevrel, M. Sergent, O. Fischer, *Mater. Res. Bull.* 14 (1979) 1505.

[98] A. Perrin, M. Sergent, O. Fischer, *Mater. Res. Bull.* 13 (1978) 259.

[99] K. Yvon, *Curr. Top. Mater. Sci.* 3 (1979) 53.

[100] J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* 39 (1981) 56.

[101] O. Fischer, M. B. Maple (Hrsg.): *Superconductivity in Ternary Compounds*; Vol. 1, 2 (Top. Curr. Phys. 32), Springer, Berlin 1982.

[102] B. T. Matthias, M. Marezio, E. Corenzwit, A. S. Cooper, H. E. Barz, *Science* 175 (1972) 1465.

[103] R. Odermatt, O. Fischer, H. Jones, G. Bongi, *J. Phys. C* 7 (1974) L 13.

[104] Die 1 mm dicken Drähte enthalten 285 supraleitende Adern mit 10-30 μm Durchmesser. Damit werden Sprungtemperaturen $T_c \approx 14$ K und kritische Stromdichten von $10^4 A/cm^2$ bei $4.2 K/5 T$ erreicht. dH/dT ist $4 T K^{-1}$ [105]. Bei den kürzlich gefundenen Hochtemperatur-Supraleitern $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($T_c > 90$ K) [106] werden kritische Felder $H_c > 250$ T bei 4.2 K diskutiert [107]. Innerhalb eines halben Jahres nach der Entdeckung von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ gelang bereits die Erzeugung von Drähten (0.8 mm Durchmesser; Einbettung in Ag), die eine kritische Stromdichte von $4 \cdot 10^3 A/cm^2$ haben (*Nature* 327 (1987) 356).

[105] R. Chevrel, H. Hirrien, M. Sergent, *Polyhedron* 5 (1986) 87.

[106] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torug, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 908.

[107] J. C. Ousset, M. F. Ravet, M. Maurer, A. Menny, J. P. Ulmet, H. Rakoto, J. M. Broto, S. Askenazy, J. Durand, *Abstr. Eur. Mater. Res. Soc. Meet.*, Straßburg, Juni 1987, B 20.

[108] N. E. Alekseevskii, M. Glinski, N. M. Dobrovolskii, V. I. Isebro, *JETP Lett. (Engl. Transl.)* 23 (1976) 412.

[109] T. Luhmann, D. Dew-Hughes, *J. Appl. Phys.* 34 (1979) 409.

[110] O. K. Andersen, W. Klose, H. Nohl, *Phys. Rev. B* 17 (1978) 1209.

[111] H. Nohl, W. Klose, O. K. Andersen in [101], S. 166.

[112] Ursache ist die Beimischung der (bindenden) Mo-d -artigen t_{1u} -Zustände, die von tiefer liegenden (antibindenden) $\tilde{\text{X}}\text{-p}$ -artigen t_{1u} -Zuständen angehoben werden. Die Leitungsbandzustände in Γ liegen daher niedrig für $\tilde{\text{X}} = \text{S}$ und hoch für $\tilde{\text{X}} = \text{Te}$. - Das Ergebnis steht im Gegensatz zum einfachen ϵ_g -Leitungsbandmodell [58], in dem die Energielage der Leitungsbandzustände wegen der δ -artigen Wechselwirkungen zwischen den Clustern mit deren Abstand kaum variiert.

[113] F. Grönwald, A. Kjekshus, F. Raaum, *Acta Crystallogr. I* 14 (1961) 930.

[114] A. Simon, *Ann. Chim. (Paris)* 7 (1982) 539.

[115] P. Jensen, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* 20 (1966) 1309.

[116] V. Kumar, V. Heine, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1498.

[117] V. Kumar, V. Heine, *J. Phys. F* 14 (1984) 365.

[118] H. F. Franzen, T. A. Beineke, B. R. Conrad, *Acta Crystallogr. B* 24 (1968) 412.

[119] O. K. Andersen, S. Satpathy in A. Dominguez, J. Castaing, R. Marquez (Hrsg.): *Basic Properties of binary Oxides*, Serv. Publ. Univ. Sevilla, Sevilla, Spanien 1983, S. 21.

[120] J. K. Burdett, T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3103.

[121] R. E. McCarley, *Polyhedron* 5 (1986) 51.

[122] C. C. Torardi, R. E. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3963.

[123] A. Simon, *Angew. Chem.* 95 (1983) 94; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 95.

[124] T. Hughbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3528.

[125] H. Mattausch, A. Simon, E.-M. Peters, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 3428.

[126] A. Simon, W. Martin, H. Mattausch, R. Gruenh, *Angew. Chem.* 98 (1986) 831; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 845.

[127] Die Breite des Stabilitätsbereiches ist $(15n+1)/(4n+2) \leq z/\text{Mo} \leq (13n+1)/(4n+2)$; Linien für Ir mit $(13n+7)/(4n+2)$ und Sn mit $(14n+8)/(4n+2)$ sind eingezeichnet.

[128] In Oxoniobaten findet man in der Regel nur etwa 14 Elektronen in M-M-bindenden Zuständen der diskreten Nb_6O_{12} -Cluster, z. B. in $\text{Mg}_2\text{Nb}_6\text{O}_{12} = (\text{Mg}^{2+})_2(\text{Nb}^{5+})_6(\text{O}^{2-})_6(\text{e}^-)_4$ [129, 130].

[129] B. O. Marinder, *Chem. Scr.* 11 (1977) 97.

[130] R. Burnus, J. Köhler, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 536.

[131] $\text{Mg}_2\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ und $\text{Mn}_2\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ [129, 130] sowie die neuen Verbindungen $\text{Na}(\text{Si}, \text{Nb})\text{Nb}_{10}\text{O}_{19}$ [132], $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Nb}_{14}\text{O}_{64}$ [132], $\text{SrNb}_8\text{O}_{14}$ [133] und $\text{Na}(\text{Nb}, \text{V})_2\text{Nb}_6\text{O}_{14}$ [134] enthalten Nb_6O_{12} -Cluster neben einzelnen Nb-Atomen und Nb_2 -Einheiten.

[132] J. Köhler, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

[133] J. Köhler, A. Simon, S. Hibble, A. Cheetham, unveröffentlicht.

[134] J. Köhler, A. Simon, unveröffentlicht.

[135] Eine früher formulierte Regel [136, 137] besagt, daß die geschlossene Konfiguration einer Besetzung der M-M-bindenden Zustände mit $12n+12$ Elektronen entspricht, d. h. daß die Valenzelektronenkonzentration pro Mo-Atom konstant ist.

[136] W. Höhne, H. G. von Schnerring, A. Lipka, K. Yvon, *J. Less-Common Met.* 71 (1980) 135.

[137] K. Yvon in [101], S. 87.

[138] J. M. Tarascon, F. J. DiSalvo, J. V. Waszczak, *Solid State Commun.* 52 (1984) 227.

[139] R. Lepetit, P. Monceau, M. Potel, P. Gougeon, M. Sergent, *J. Low. Temp. Phys.* 56 (1984) 219.

[140] J. M. Tarascon, F. J. DiSalvo, C. H. Chen, P. J. Carroll, M. Walsh, L. Rupp, *J. Solid State Chem.* 58 (1985) 290.

[141] M. Potel, P. Gougeon, R. Chevrel, M. Sergent, *Rev. Chim. Miner.* 21 (1984) 509.

[142] J. M. Tarascon, *Solid State Ionics* 18/19 (1986) 802.

[143] J. M. Tarascon, G. W. Hull, J. V. Waszczak, *Mater. Res. Bull.* 20 (1985) 935.

[144] J. M. Tarascon, *Solid State Ionics* 18/19 (1986) 768.

[145] A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 355 (1967) 295.

[146] S.-J. Hwu, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* 64 (1986) 331.

[147] T. Hughbanks, G. Rosenthal, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8289.

[148] J. D. Smith, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1927.

[149] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4571.

[150] A. Simon, H. G. von Schnerring, H. Wöhrle, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 339 (1965) 155.

[151] H. Schäfer, H. G. von Schnerring, K.-J. Niehues, H. G. Niedervahrenholz, *J. Less-Common Met.* 9 (1965) 95.

[152] A. Simon, F. Böttcher, unveröffentlicht.

[153] H. Imoto, M. Sägebarth, A. Simon, unveröffentlicht.

[154] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4844.

[155] A. Simon, F. Stollmaier, D. Gregson, H. Fuess, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 431.

[156] B. F. G. Johnson, R. D. Johnston, J. Lewis, *Chem. Commun.* 1967, 1057.

[157] V. G. Albano, S. Martinengo, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 654.

[158] J. N. Nicholls, *Polyhedron* 3 (1984) 1307.

[159] H.-G. Fritzsche, F. Dübler, H. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 513 (1984) 46.

[160] A. Simon, *Naturwissenschaften* 71 (1984) 171.

[161] R. Hoffmann: *Angew. Chem.* 99 (1987) 871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 846.

[162] F. Dübler, H. Müller, C. Opitz, *Chem. Phys. Lett.* 88 (1982) 467.

[163] D. E. Eastman, J. K. Cashion, A. C. Switendick, *Phys. Rev. Lett.* 27 (1971) 35.

[164] O. Jepsen, R. M. Nieminen, J. Madsen, *Solid State Commun.* 34 (1980) 375.

[165] A. C. Switendick in G. Alefeld, J. Volkl (Hrsg.): *Hydrogen in Metals I*, Springer, Berlin 1978.

[166] Die zunächst als reine Halogenide (z. B. Zr_6I_{12} oder $\text{CsZr}_6\text{I}_{14}$ [167]) beschriebenen Phasen sind durch Fremdatome in den Clustern stabilisiert. Es handelt es sich hauptsächlich um Carbiddihalogenide [66].

[167] D. H. Guthrie, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3290.

[168] J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5305.

[169] S. D. Wijeyesekera, R. Hoffmann, *Organometallics* 3 (1984) 949.

[170] Der am höchsten liegende, nahezu nichtbindende Zustand a_{1u} kann wie beim leeren M_6X_{12} -Cluster (z. B. $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2-}$, $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{1+}$ und $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{0+}$ [171]) besetzt oder unbesetzt bleiben ($\text{Zr}_6\text{I}_{12}\text{C}$, $\text{CsZr}_6\text{I}_{14}\text{C}$ und $\text{Zr}_6\text{I}_{14}\text{C}$). In der Regel wird $z=14$ im Fall des $\text{Zr}_6\text{X}_{12}\text{Y}$ -Clusters angestrebt, übrigens wie beim Nb_6O_{12} -Cluster [128].

[171] B. Spreckelmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 358 (1968) 148.

[172] Die Populationsanalyse ergibt eine Ladung 1.8 – am C-Atom [66].

[173] Die Schwingungsfrequenz des H-Atoms in der Nb_6H -Einheit von $\text{Nb}_6\text{I}_{12}\text{H}$ entspricht nahezu der von H im metallischen Hydrid NbH_3 [174].

[174] A. N. Fitch, S. A. Barrett, B. E. Fender, A. Simon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 501.

[175] M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York 1958.

[176] T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett, H. Baker: *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 1, 2, Am. Soc. Metals, Metals Park, OH, USA 1986.

[177] A. R. Miedema, R. Boom, F. R. de Boer in C. J. M. Rooymans, A. Rabenau (Hrsg.): *Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry*, North Holland, Amsterdam 1975, S. 163.

[178] A. K. Niessen, F. R. de Boer, R. Boom, P. F. Châtel, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema, *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 7 (1983) 51.

[179] Das interstitielle K-Atom in $\text{Zr}_6\text{I}_{14}\text{K}$ [180] ist nach diesen Kriterien nicht zu verstehen.

[180] J. D. Smith, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4618.

[181] A. W. Struss, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1373.

[182] A. W. Struss, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 360.

[183] S. D. Wijeyesekera, J. D. Corbett, *Solid State Commun.* 54 (1985) 657.

[184] Es existiert eine Phase $\text{ZrH}_{0.8}$ mit Besetzung der Tetraederlücken in den Zr-Doppelschichten [185] und Beibehaltung der $\text{AbcA-Abf}\text{olge}$.

[185] S. D. Wijeyesekera, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4709.

[186] H. Nowotny, H. Boller, O. Beckmann, *J. Solid State Chem.* 2 (1970) 462.

[187] K. R. Poeppelmeier, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 694.

[188] H. Mattausch, J. B. Hendricks, R. Eger, J. D. Corbett, A. Simon, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2128.

[189] H. Mattausch, A. Simon, N. Holzer, R. Eger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 466 (1980) 7.

[190] A. Simon, H. Mattausch, R. Eger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 550 (1987) 50.

[191] U. Schwanitz-Schüller, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 710.

[192] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* 2 (1949) 60.

[193] Die quantitativ darstellbaren isotopen Verbindungen Y_2X_3 [188], Gd_2X_3 [194, 195] ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und Tb_2Cl_3 [195] sind binäre Subhalogenide. Die nur in kleinen Ausbauten erhaltenen, aufgrund von Einkristalluntersuchungen zunächst als binär angesehenen [49] Phasen mit $\text{X}/\text{M} < 1.5$ existieren dagegen nur mit eingeschlossenen Fremdatomen [52]. Sie lassen sich gezielt als Carbiddihalogenide (und Hydridhalogenide MXH_3) mit hohen Ausbeuten präparieren.

[194] D. A. Lokken, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 556.

[195] A. Simon, N. Holzer, H. Mattausch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 456 (1979) 207.

[196] G. Ebbinghaus, A. Simon, A. Griffith, *Z. Naturforsch.* A 37 (1982) 564.

[197] W. Bauhofer, A. Simon, *Z. Naturforsch.* A 37 (1982) 568.

[198] D. W. Bullett, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3319.

[199] G. J. Miller, J. K. Burdett, C. Schwarz, A. Simon, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4437.

[200] L. R. Morss, H. Mattausch, R. Kremer, A. Simon, J. D. Corbett, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.

[201] A. Simon, H. Mattausch, N. B. Mikheev, C. Keller, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 666.

[202] U. Schwanitz-Schüller, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 705.

[203] A. Simon, E. Warkentin, K. Berroth, unveröffentlicht.

[204] A. Simon, E. Warkentin, R. Masse, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1071; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1013.

[205] E. Warkentin, R. Masse, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 491 (1982) 323.

[206] E. Warkentin, A. Simon, unveröffentlicht.

[207] A. Simon, E. Warkentin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 497 (1983) 79.

[208] C. Schwarz, A. Simon, unveröffentlicht.

[209] A. Simon, E. Warkentin, U. Schwanitz-Schüller, C. Schwarz, unveröffentlicht.

[210] H. Mattausch, C. Schwarz, A. Simon, unveröffentlicht.

[211] A. Simon, C. Schwarz, W. Bauhofer, *J. Less-Common Met.*, im Druck.

[212] E. Warkentin, A. Simon, *Rev. Chim. Miner.* 20 (1983) 488.

[213] J. D. Corbett, K. R. Poeppelmeyer, *J. Solid State Chem.* 57 (1985) 43.

[214] Bei Einkristalluntersuchungen von $\text{Ln}_7\text{I}_{12}\text{C}$ ($\text{Ln} = \text{La, Gd, Tb, Er}$) [203] treten verschiedene Probleme auf, die eine eindeutige Charakterisierung bislang verhinderten: a) Variable Gitterkonstanten weisen auf Heterogenitätsgebiete hin; b) die Streudichte im Clusterzentrum variiert stark, möglicherweise aufgrund unterschiedlicher interstittielärer Atome (vgl. Tabelle 5); c) mit Ausnahme des untersuchten $\text{Er}_7\text{I}_{12}\text{C}$ sind die „Schwingungsellipsoide“ für die isolierten Ln^{3+} -Ionen (wie auch bei $\text{Sc}_2\text{Cl}_{12}\text{N}$) extrem elongiert.

[215] G. Argay, I. Naray-Szabo, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 49 (1966) 329.

[216] R. Kliche, C. Schwarz, A. Simon, unveröffentlicht.

[217] H. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 273 (1953) 170.

[218] 1/6 der einzelnen C-Atome (C^{4-}) können durch C_2 -Einheiten ($(\text{C}_2)^{4-}$) aufgrund der Elektronenbilanz (Tabelle 6) ersetzt werden [211]. Die Wellung der Schichten in $\text{Gd}_6\text{Cl}_3\text{C}_3$ erlaubt auch elektrostatisch den Einbau des höher geladenen Ions.

[219] S. Satpathy, O. K. Andersen, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2604.

[220] Die tiefsten und höchsten Zustände, σ , bzw. σ_p^* , sind in Abbildung 28 nicht enthalten.

[221] H. Mattausch, W. Schramm, R. Eger, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 530 (1985) 43.

[222] Die Untersuchung wurde mit $\text{TbClD}_{0.8}$ durchgeführt [223].

[223] H. Mattausch, A. Simon, K. Ziebeck, *J. Less-Common Met.* 113 (1985) 149.

[224] Die Untersuchung wurde mit TbBrD_2 durchgeführt [225].

[225] F. Ueno, K. Ziebeck, H. Mattausch, A. Simon, *Rev. Chim. Miner.* 21 (1984) 804.

[226] W. Bauhofer, A. Simon, unveröffentlicht.