

(Ausb. 52%)^[13]. Daß 7 unter den Bedingungen der katalytischen Hydrierung stabil ist, wurde durch Kontrollversuche sichergestellt. Die Struktur von 7 ergibt sich aus der Ähnlichkeit seiner Spektren mit denen von 2,3-Dihydroporphycen sowie nicht zuletzt aus einer Röntgenstrukturanalyse^[14].

Die im Vergleich zur noch unbekannten *N,N'*-Dihydroporphycen-Stammverbindung 2 abgeschwächte Oxidationsbereitschaft des 9,10,19,20-Tetrapropyl-Derivats 5, die dessen Isolierung ermöglichte, ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß das Einschwenken der Pyrrolringe in die für die Oxidation erforderliche planare oder angenähert planare Konformation durch nichtbindende Wechselwirkungen zwischen den Propylgruppen und den Wasserstoffatomen in 2,7,12,17-Stellung erschwert wird. Die bevorzugte Hydrierung von 6 unter Bildung von 5 anstelle des erwarteten 7 dürfte auf bislang nicht geklärte kinetische Faktoren zurückgehen, denn aufgrund der säurekatalysierten Tautomerisierung von 5 zu 7 erscheint sicher, daß 7 das thermodynamisch stabilere Tautomer ist.

Eingegangen am 17. Juli 1989 [Z 3447]

- [1] R. B. Woodward, *Angew. Chem.* 72 (1960) 651; R. B. Woodward, *Ind. Chim. Belge* 27 (1962) 1293.
- [2] E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* 98 (1986) 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 257; E. Vogel, M. Balci, K. Pramod, P. Koch, J. Lex, O. Ermer, *ibid.* 99 (1987) 909 bzw. 26 (1987) 928.
- [3] Pyrrolophane mit gegenüberliegenden Pyrrolringen sind bisher nur in Gestalt des [2.2](2.5)Pyrrolophans und einiger seiner Derivate bekannt; siehe die Zusammenfassung: W. W. Paudler, M. D. Bezoari in P. M. Kiehn, S. M. Rosenfeld: *Cyclophanes, Vol. II*, Academic Press, New York 1983, S. 359; W. Flitsch, H.-G. Kneip, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 1895.
- [4] Das Furan-Analogon von 2 liegt im Kristall als planares Molekül vor; E. Vogel, M. Sicken, P. Röhrlig, H. Schmickler, J. Lex, O. Ermer, *Angew. Chem.* 100 (1988) 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 411.
- [5] E. Vogel, M. Köcher, J. Lex, O. Ermer, *Isr. J. Chem.* 29 (1989) 257 (David-Ginsburg-Gedenkheft).
- [6] Vergleichbar kurze Wasserstoffbrücken zwischen zwei N-Atomen wurden unseres Wissens bisher nur bei „Protonenschwämmen“ (in protonierter Form) beobachtet, siehe: H. A. Stab, T. Saupe, *Angew. Chem.* 100 (1988) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 865; T. Saupe, C. Krieger, H. A. Stab, *ibid.* 98 (1986) 460 bzw. 25 (1986) 451; R. W. Alder, A. Casson, R. B. Sessions, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3652.
- [7] E. Vogel, M. Köcher, M. Balci, I. Teichler, J. Lex, H. Schmickler, O. Ermer, *Angew. Chem.* 99 (1987) 912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 931.
- [8] Das ¹H-NMR-Spektrum (von +70°C bis -80°C) zeigt unterhalb -30°C Veränderungen, die sich auf eine beginnende Rotationshinderung der Alkylgruppen zurückführen lassen.
- [9] Über die Entschirmung von Protonen, die an starken Wasserstoffbrücken beteiligt sind, informiert eine Zusammenfassung: J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* 9 (1980) 91.
- [10] Zum Einfluß von starken Wasserstoffbrückenbindungen auf Bandenlage und -form der involvierten Element-Wasserstoff-Schwingungen siehe: C. Sandorfy, *Top. Curr. Chem.* 120 (1984) 41; A. Novak, *Struct. Bonding (Berlin)* 18 (1974) 177; siehe auch Zitat [9].
- [11] 5: C₃₂H₄₀N₄. Zers. ab 180°C. Quader aus Dichlormethan/Hexan; Messung bei Raumtemperatur: tetragonal, Raumgruppe *P4/ncc*, *Z* = 4; *a* = 16.458(4), *c* = 10.699(3) Å; $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.103 g cm⁻³; Intensitätsmessungen auf Vierkreisdiffraktometer [λ_{Mo} = 0.71069 Å, θ_{Mo} (max.) = 27°]; Verfeinerung (C, N anisotrop, H isotrop) unter Berücksichtigung von 565 Reflexen mit $F_o > 4\sigma(F_o)$; *R* = 0.095; *R_w* = 0.097; die H-Atome der Propylgruppen wurden wegen der Fehlordnung bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt. Messung bei -20°C: orthorhombisch, Raumgruppe *Pccn*, *Z* = 4; *a* = 16.099(2), *b* = 16.716(2), *c* = 10.619(1) Å; $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.117 g cm⁻³; Intensitätsmessungen auf Vierkreisdiffraktometer [λ_{Mo} = 0.71069 Å, θ_{Mo} (max.) = 27°]; Verfeinerung (C, N anisotrop, H isotrop) unter Berücksichtigung von 998 Reflexen mit $F_o > 4\sigma(F_o)$; *R* = 0.059, *R_w* = 0.060 [15].
- [12] A. Gossauer: *Die Chemie der Pyrrole*, Springer, Berlin 1974, S. 71.
- [13] Die Umlagerung von 5 in 7 ist unter den genannten Reaktionsbedingungen praktisch irreversibel. Infolge leichter Luftoxidation zum Porphycen 6 enthält 7 auch bei vorsichtiger Aufarbeitung gewöhnlich 1-2% des Oxidationsproduktes.
- [14] 7: C₃₂H₄₀N₄, *Fp* = 250-252°C, Rhomben aus Dichlormethan/Hexan; monoklin, Raumgruppe *P2₁/c*, *Z* = 4; *a* = 17.507(3), *b* = 9.938(2), *c* = 15.742(3) Å, β = 93.59(2)°; $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.168 g cm⁻³; Intensitätsmessun-

gen auf Vierkreisdiffraktometer [Raumtemperatur, λ_{Mo} = 0.71069 Å, θ_{Mo} (max.) = 27°]; Verfeinerung (C, N anisotrop, H isotrop) unter Berücksichtigung von 1893 Reflexen mit $F_o > 4\sigma(F_o)$; *R* = 0.060, *R_w* = 0.062. In Analogie zu den Verhältnissen bei dem Paar Porphycen 3/2,3-Dihydroporphycen [7] hat der Übergang von 6 zu 7 keinen nennenswerten Einfluß auf die Gesamtkonformation des Ringgerüsts (nach wie vor planar). Eine genauere Analyse der Bindungsängste legt den Schluß nahe, daß 7 im Kristall partiell fehlgeordnet ist [15].

- [15] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen an 5 und 7 können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54208, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

LiCaN und Li₄SrN₂, Abkömmlinge der Fluorit- bzw. Lithiumnitrid-Struktur**

Von Gerhard Cordier, Axel Gudat, Rüdiger Kniep und Albrecht Rabenau*

Professor Robert Juza zum 85. Geburtstag gewidmet

Ternäre Nitride (Li, M)₂N^[1] kristallisieren bei Ionenradienverhältnissen^[2] $r(\text{Li}^{\oplus})/r(\text{M}^{\oplus\oplus}) \geq 1$ bevorzugt in der Fluorit-Struktur. Die Kationen besetzen statistisch (LiMgN^[3]) oder geordnet (LiZnN^[3], Li₃AlN₂^[4], Li₃GaN₂^[4], Li₅GeN₃^[5], Li₅TiN₃^[5], Li₇VN₄^[6], Li₇MnN₄^[7]) die Tetraederlücken einer in etwa kubisch dichtest gepackten Matrix aus Nitrid-Ionen. Auch die erst kürzlich bestimmten Kristallstrukturen von Li₃FeN₂, Li₁₅Cr₂N₉ und Li₆MN₄ (M = Cr, Mo, W)^[8] passen in dieses Konzept.

In der Reihe der Erdalkalimetallverbindungen ist neben LiMgN ($r(\text{Li}^{\oplus})/r(\text{Mg}^{2\oplus}) = 1.0$) bisher lediglich die Kristallstruktur von LiSrN^[9] bekannt. LiSrN ($r(\text{Li}^{\oplus})/r(\text{Sr}^{2\oplus}) < 1$) kristallisiert in der YCoC-Struktur^[10], die energetisch günstiger ist als eine hypothetische Fluorit-Struktur^[11]. Die homologe Verbindung LiCaN^[12] bot nun die Möglichkeit, ein kristallchemisches Bindeglied zwischen LiMgN und LiSrN zu untersuchen. Darüber hinaus wurde im ternären System Li-Sr-N eine Li-reichere Phase (Li₄SrN₂) erhalten und ihre Kristallstruktur bestimmt. Sie zeigt eine enge Verwandtschaft zur Li₃N-Struktur^[13]. Von den in den Systemen Li-Be-N und Li-Ba-N beobachteten intermediären Phasen^[14, 15] wurden bisher keine für Strukturuntersuchungen geeigneten Einkristalle erhalten.

LiCaN wird aus den Elementen dargestellt. Um Einkristalle für Strukturuntersuchungen zu erhalten, wird ein Gemisch aus Lithium und Calcium (Molverhältnis 6:1) im Tantalitiegel zunächst unter Argon bei 250°C aufgeschmolzen und anschließend mit Stickstoff (1 atm) bei 850°C umgesetzt. LiCaN fällt (neben Li₃N) in Form orangefarbener Einkristalle von plättchenförmigem Habitus an. Einphasige, polykristalline Proben von Li₄SrN₂ (dunkel-metallischer Glanz) werden durch Umsetzung von Lithiumnitrid mit Strontium (Molverhältnis Li: Sr = 4:1) unter Stickstoff (1 atm) dargestellt. Man kühlt die Schmelze hierzu von 700°C innerhalb 12 h auf Raumtemperatur ab.

Die Kristallstruktur von LiCaN^[16] (Abb. 1) ist unmittelbar aus der Fluorit-Struktur abzuleiten. Die Ca-Atome besetzen die Hälfte der Tetraederlücken, während die Li-Ato-

[*] Prof. Dr. A. Rabenau, Dr. G. Cordier [†], Dipl.-Chem. A. Gudat, Prof. Dr. R. Kniep [‡]
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[†] Ständige Adresse:
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule
Hochschulstraße 10, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und den Freunden der TH Darmstadt gefördert.

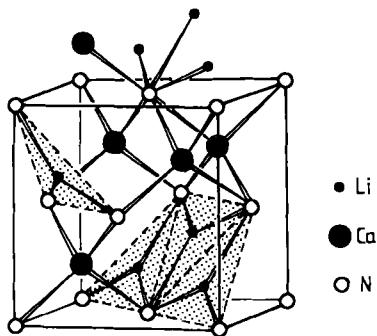


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von LiCaN (schematische Darstellung). Kubisch flächenzentrierte Anordnung der Stickstoffatome; Calciumatome in tetraedrischer Koordination; Lithiumatome aus den Zentren der Tetraederlücken herausgerückt in Tetraederflächen (Li-N-Bänder parallel [010]_{sch}); pentagonal-bipyramidal Koordination der Stickstoffatome.

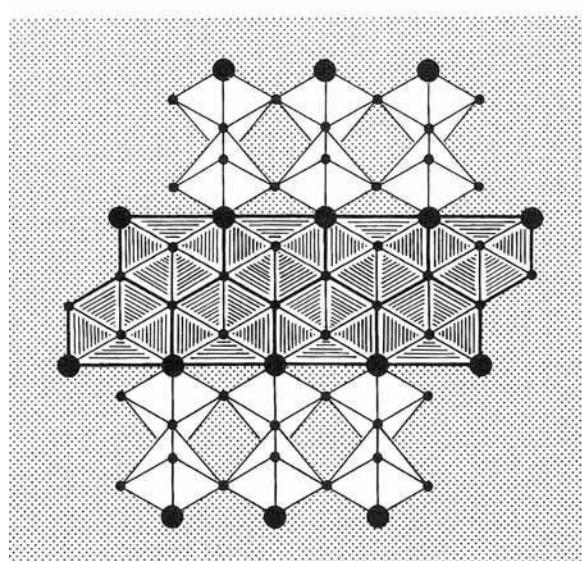
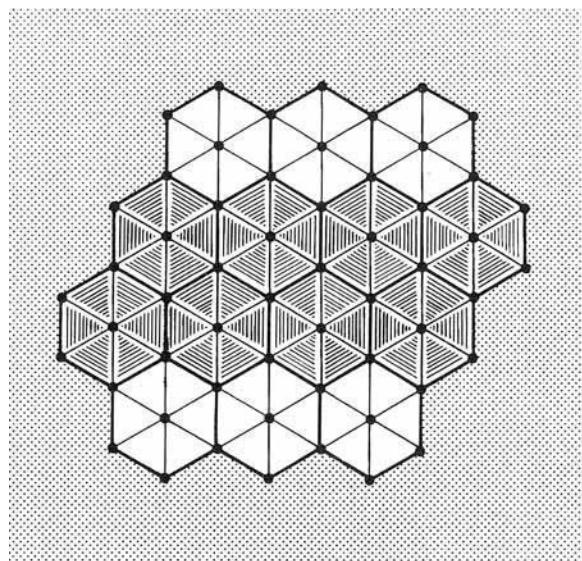


Abb. 2. Schematische Darstellung der Koordinationspolyeder (hexagonale und pentagonale Bipyramiden) um die Stickstoffatome in den Strukturen von Li₃N (oben, [001]-Projektion) [13] und Li₄SrN₂ (unten, [100]-Projektion). In Li₄SrN₂ treten Schichtblöcke auf, bei denen die Achsen der pentagonalen Bipyramiden in der Zeichenebene (offene Polyeder) oder senkrecht hierzu liegen (schraffierte Polyeder).

me aus den Tetraederzentren der in etwa kubisch dichtest gepackten Stickstoffmatrix auf Positionen gerückt sind, die nur 0.135 Å von einer Tetraederfläche und 3.570(8) Å vom vierten N-Atom entfernt sind. Die Li-Atome sind also von drei N-Atomen koordiniert (Li-N 2.071(4)–2.108(8) Å), eine Situation, wie sie mit planarer Anordnung auch in der Kristallstruktur von Li₃N^[13] für Li-Atome innerhalb der Li₂N-Schichten (Li-N 2.130(1) Å) vorliegt. Durch die besondere Verteilung der Kationen (Abb. 1) ergeben sich unendlich ausgedehnte, in Richtung [010] verlaufende $\frac{1}{2}[\text{LiN}_{3,3}]$ -Bänder. Es sind eindimensionale Ausschnitte aus den Li₂N-Schichten in Li₃N^[13], die über gemeinsame N-Atome mit CaN₄-Tetraedern (Ca-N 2.436(4)–2.472(2) Å, N-Ca-N 98.6(1)–120.1(1)°) zu einem dreidimensionalen Strukturverband verknüpft werden. Die N-Atome sind verzerrt pentagonal-bipyramidal koordiniert: axial 2 × Ca, äquatorial 2 × Ca und 3 × Li. Der Winkel Ca_{ax}-N-Ca_{ax} beträgt 177.5(3)°; die Winkel Ca_{ax}-N-(Ca,Li)_{aq} liegen zwischen 81.5(2)° und 96.9(2)°. In der Äquatorebene betragen die Winkel am N-Atom zwischen Ca-Atomen 94.7(1)° und zwischen Li-Atomen 62.0(2)°.

In der Kristallstruktur von Li₄SrN₂^[16] (Abb. 2 unten) sind die N-Atome ebenfalls verzerrt pentagonal-bipyramidal koordiniert, hier allerdings von 2 × Li_{ax} und 2 × Sr_{aq} + 3 × Li_{aq}. Die Winkelverhältnisse gleichen denen in der Calciumverbindung in etwa: Li_{ax}-N-Li_{ax} 174.4(3)°, Li_{ax}-N-(Sr,Li)_{aq} 87.2(2)–92.0(2)°, Sr_{aq}-N-Sr_{aq} 92.4(2)°, Li_{aq}-N-Li_{aq} 62.8(2)°. Die Li₄SrN₂-Struktur (Abb. 2 unten) lässt sich unmittelbar aus der Kristallstruktur von Li₃N (Abb. 2 oben)^[13] ableiten. Der dreidimensionale Verband aus hexagonalen Bipyramiden (NLi_{2/2}Li_{6/3}), die über äquatoriale Kanten und axiale Spitzen verknüpft sind, wird zu Schichtpaketen zerschnitten, welche aus pentagonalen Bipyramiden (NLi_{2/2}Li_{3/3}Sr_{2/4}) aufgebaut sind. Entlang [001] folgen Schichtpakete, die jeweils um 90° gegeneinander verdreht und über gemeinsame Sr-Atome miteinander verknüpft sind. Strontium ist damit verzerrt tetraedrisch von vier N-Atomen koordiniert (Sr-N 2.648(3) Å, N-Sr-N 92.4(2)–118.6(3)°). Die Li-N-Bindungslängen innerhalb der Schichtpakete sind mit Li_{ax}-N 1.913(2) Å und Li_{aq}-N 2.112(2)–2.149(2) Å ebenso abgestuft wie in der Kristallstruktur von Li₃N^[13] (Li_{ax}-N 1.938(1) Å, Li_{aq}-N 2.130(1) Å).

Nach Impedanzmessungen ist Li₄SrN₂ ein Ionenleiter (Aktivierungsenergie 0.9(5) eV) mit einer allerdings erheblich geringeren Leitfähigkeit als Li₃N^[17]: Bei 430 °C liegt die Leitfähigkeit von Li₄SrN₂ immer noch eine Zehnerpotenz unter dem für reines Li₃N bei Raumtemperatur gemessenen Wert.

Eingegangen am 26. Mai 1989 [Z 3359]

- [1] R. Juza, K. Langer, K. von Benda, *Angew. Chem.* 80 (1968) 373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 360.
- [2] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751.
- [3] R. Juza, F. Hund, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 257 (1948) 1.
- [4] R. Juza, F. Hund, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 257 (1948) 13.
- [5] R. Juza, H. H. Weber, E. Meyer-Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 273 (1953) 48.
- [6] R. Juza, W. Gieren, J. Haug, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 300 (1959) 61.
- [7] R. Juza, E. Anschütz, H. Puff, *Angew. Chem.* 71 (1959) 161.
- [8] A. Gudat, R. Kniep, A. Rabenau, *S. Vortragstagung GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie*, Erlangen, 28.–30. September 1988.
- [9] G. Cordier, A. Gudat, R. Kniep, A. Rabenau, *Angew. Chem.* 101 (1989) 204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 201.
- [10] M. H. Gerß, W. Jeitschko, *Z. Naturforsch.* B41 (1986) 946.
- [11] R. Nesper, *Z. Kristallogr.*, im Druck; der beobachtete Abstand $d(\text{Sr-N})$ = 2.6 Å führt für den Fluorittyp zu einem deutlich größeren Volumen als für den YCoC-Typ. Für $d(\text{Sr-N}) > 2.44$ Å wird der Fluorittyp bereits energetisch ungünstiger.
- [12] J. Aubry, M. Fromont, R. Streiff, *C.R. Hebd. Séances Acad. Sci. Ser. C* 262 (1966) 1785.

- [13] A. Rabenau, H. Schulz, *J. Less Common Met.* 50 (1976) 155.
 [14] J.-F. Brice, J.-P. Motte, R. Streiff, *C.R. Hebd. Séances Acad. Sci. Ser. C* 269 (1969) 910.
 [15] J.-F. Brice, J. Aubry, *C.R. Hebd. Séances Acad. Sci. Ser. C* 271 (1970) 825.
 [16] Kristallographische Daten: Li₂CaN: orthorhombisch, *Pma*, $a = 8.471(3)$, $b = 3.676(2)$, $c = 5.537(3)$ Å, $Z = 4$; 670 gemessene, 268 unabhängige Reflexe; $R = 0.034$. Li₄SrN₂: tetragonal, *I41/amd*, $a = 3.822(2)$, $c = 27.042(9)$ Å, $Z = 4$; 1192 gemessene, 188 unabhängige Reflexe; $R = 0.045$. Philips-PW-1100-Einkristalldiffraktometer, Mo_K, 300 K. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54206, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [17] A. Rabenau, *Solid State Ionics* 6 (1982) 277.

K₄Al₂Nb₁₁O₂₀F – „missing link“ der Clusterkondensation

Von Arndt Simon*, Jürgen Köhler, Robert Tischtau und Gordon Miller

Professor Reginald Gruehn zum 60. Geburtstag gewidmet

Man kennt eine Vielzahl von Verbindungen, in deren Strukturen kondensierte, d. h. über Metall-Metall-Bindungen verknüpfte Metallcluster vorliegen^[1]. Besonders häufig treten oktaedrische M₆-Einheiten auf, die zu ein-, zwei- und dreidimensionalen Verbänden verknüpft sind. Diese Einheiten sind über freie Kanten oder Flächen von Nichtmetallatomen umgeben, so daß M₆X₁₂⁻ bzw. M₆X₈-Cluster resultieren^[2]. Als erste Stufen der Kondensation konnten bisher „oligomere“ Cluster dargestellt und charakterisiert werden, allerdings nur solche, in denen M₆-Oktaeder über Flächen^[3–5] oder Kanten^[6–10] kondensiert vorliegen. Nahezu fünf Jahre bemühten wir uns, die letzte noch fehlende Variante – Kondensation über die Oktaederspitzen – zu realisieren. Dieses „missing link“^[11] wurde nun in der Verbindung K₄Al₂Nb₁₁O₂₀F gefunden^[12].

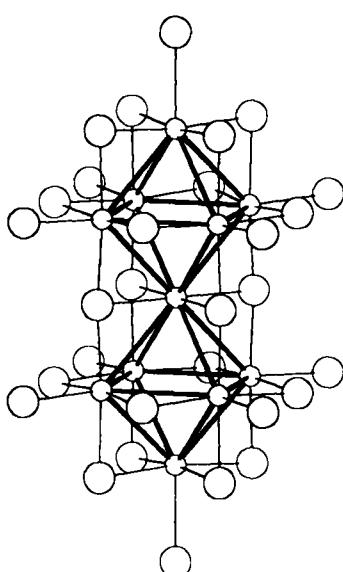


Abb. 1. Nb₁₁O₂₀O₈F₂-Cluster in der Verbindung K₄Al₂Nb₁₁O₂₀F. Die O²⁻-Atome liegen vor den Kanten, die O⁰-Atome vor den Spitzen der hervorgehobenen Nb₆-Oktaeder; die F⁰-Atome befinden sich an Kopf und Fuß des Clusters.

[*] Prof. Dr. A. Simon, Dr. J. Köhler, R. Tischtau, Dr. G. Miller
 Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
 Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Abbildung 1 zeigt den in K₄Al₂Nb₁₁O₂₀F auftretenden diskreten Nb₁₁O₂₀O₈F₂-Cluster (für Bezeichnungsweise vgl. [2]), der zwei über Spitzen der Nb₆-Oktaeder verbundene Nb₆O₁₂⁻-Cluster enthält^[13]. Alle freien Oktaederspitzen sind durch weitere O- oder F-Atome (O⁰, F⁰) koordiniert. Im Kristall liegen diese Cluster als [Nb₁₁O₁₂ⁱO_{8/2}^{i-a}]O_{8/2}^{i-a}F_{2/2}^{i-a} verknüpft vor. Die Al³⁺-Ionen besetzen tetraedrische Lücken in der Anionenpackung, und die K⁺-Ionen sind kuboktaedrisch von zehn O²⁻, einem F⁰- und einem K⁰-Ion umgeben: (d_{K-K} = 330.5 pm). Das F⁰-Ion lässt sich röntgenographisch nicht eindeutig lokalisieren. Die starke Änderung der c-Achse bei der Einführung von F⁰ (vgl. [12]) sowie Bindungsstärke-Summationen legen die endständigen, verbrückenden X^{i-a}-Positionen (Abb. 1) nahe. Aus der Ladungsbilanz ergibt sich, daß 24 Elektronen M-M-bindende Zustände im Cluster besetzen. Dieser experimentelle Befund steht in guter Übereinstimmung mit Extended-Hückel-MO-Rechnungen^[14].

Abbildung 2 zeigt den Zusammenhang der Orbitale mit M-M-bindendem Charakter für den Nb₆O₁₂⁻ und den

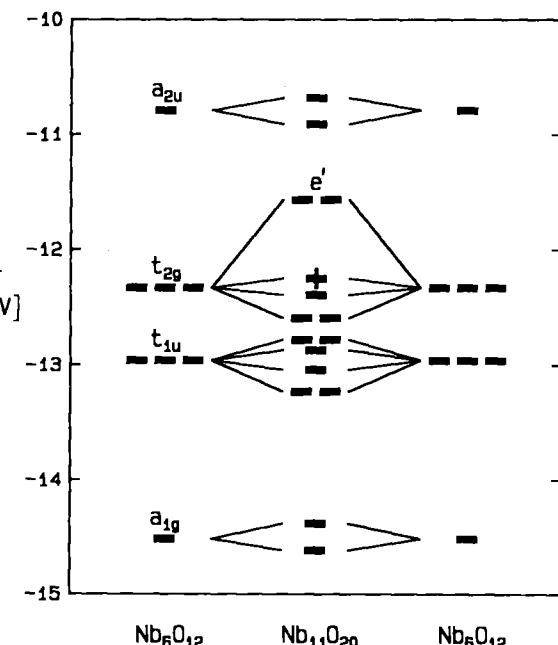


Abb. 2. Zusammenhang des MO-Diagramms für den Nb₁₁O₂₀-Cluster mit den Energiezuständen des isolierten Nb₆O₁₂⁻-Clusters.

Nb₁₁O₂₀-Cluster. Durch die Kondensation zweier Nb₆O₁₂⁻-Cluster wird ein e'-Orbital, das aus dem bindenden t_{2g}-Zustand des Oktaeders hervorgeht, um nahezu 0.9 eV angehoben. Dies liegt einerseits an der Stärkung der Nb-O- π^* -Wechselwirkung für die O-Atome zwischen beiden Oktaedern und andererseits an der Schwächung des Nb-Nb-bindenden Charakters dieses Orbitals aufgrund des symmetrieverhinderten Knotens am mittleren Nb-Atom. Daher gibt es zwölf niedrig liegende M-M-bindende Orbitale, die 24 Elektronen zur maximalen elektronischen Stabilisierung des Clusters aufnehmen können.

Im Gegensatz zur großen Zahl von Strukturen, in denen über Oktaederspitzen kondensierte Cluster des M₆X₈-Typs vorliegen^[1, 9], sind nur wenige Beispiele mit der entsprechenden Kondensation von Clustern des M₆X₁₂-Typs bekannt. Dennoch markieren diese Beispiele bei Oxiden lückenlos den Weg vom diskreten M₆X₁₂-Cluster in Richtung zunehmender Dimensionalität der Clusterverbände (Abb. 3).