

(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)Pyrrolophanes und einiger seiner Derivate bekannt; siehe die Zusammenfassung: W. W. Paudler, M. D. Bezouari in P. M. Kechn, 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. Röhrig, 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. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem.* 100 (1988) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 865; T. Saupe, C. Krieger, H. A. Staab, *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; *ρ*_{ber.} = 1.103 g cm⁻³; Intensitätsmessungen auf Vierkreisdiffraktometer [*λ*_{Mg} = 0.71069 Å, *θ*_{max.} = 27°]; Verfeinerung (C, N anisotrop, H isotrop) unter Berücksichtigung von 565 Reflexen mit *F*_o > 4σ(*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; *ρ*_{ber.} = 1.117 g cm⁻³; Intensitätsmessungen auf Vierkreisdiffraktometer [*λ*_{Mg} = 0.71069 Å, *θ*_{max.} = 27°]; Verfeinerung (C, N anisotrop, H isotrop) unter Berücksichtigung von 998 Reflexen mit *F*_o > 4σ(*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)°; *ρ*_{ber.} = 1.168 g cm⁻³; Intensitätsmessun-

gen auf Vierkreisdiffraktometer [Raumtemperatur, *λ*_{Mg} = 0.71069 Å, *θ*_{max.} = 27°]; Verfeinerung (C, N anisotrop, H isotrop) unter Berücksichtigung von 1893 Reflexen mit *F*_o > 4σ(*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 Bindungslängen 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*(Li[⊕])/*r*(M^{n⊕}) ≥ 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, Li₁₅Cr₇N₉ und Li₆MN₄ (M = Cr, Mo, W)^[8] passen in dieses Konzept.

In der Reihe der Erdalkalimetallverbindungen ist neben LiMgN (*r*(Li[⊕])/*r*(Mg^{2⊕}) = 1.0) bisher lediglich die Kristallstruktur von LiSrN^[9] bekannt. LiSrN (*r*(Li[⊕])/*r*(Sr^{2⊕}) < 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 Tantaltiegel 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-Atome

[*] 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.

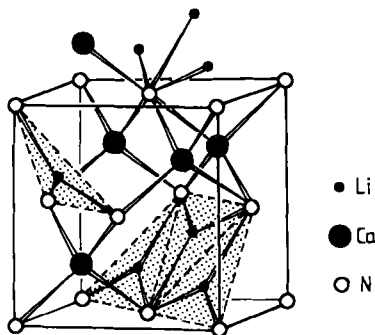
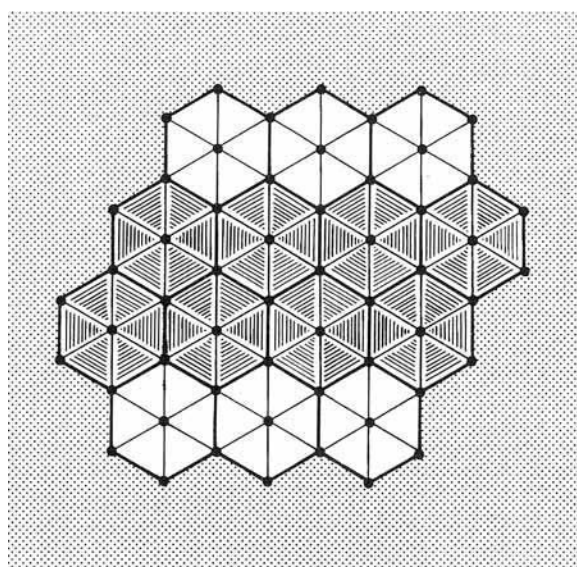


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von LiCaN (schematische Darstellung). Kubisch flächenzentrierte Anordnung der Stickstoffatome; Calciumatome in tetraedrischer Koordination; Lithiumatome aus den Zentren der Tetraederlücken herausgerückt in Tetraederflächen (LiN-Bänder parallel $[010]_{0n}$); pentagonal-bipyramidale Koordination der Stickstoffatome.



• Li ● Sr

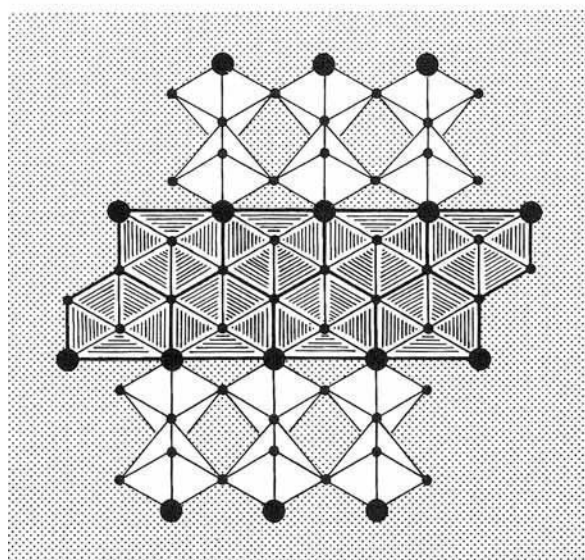


Abb. 2. Schematische Darstellung der Koordinationspolyeder (hexagonale und pentagonale Bipyramiden) um die Stickstoffatome in den Strukturen von Li_3N (oben, $[001]$ -Projektion) [13] und Li_4SrN_2 (unten, $[100]$ -Projektion). In Li_4SrN_2 treten Schichtblöcke auf, bei denen die Achsen der pentagonalen 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 \AA von einer Tetraederfläche und $3.570(8) \text{ \AA}$ vom vierten N-Atom entfernt sind. Die Li-Atome sind also von drei N-Atomen koordiniert (Li-N $2.071(4)$ – $2.108(8) \text{ \AA}$), eine Situation, wie sie mit planarer Anordnung auch in der Kristallstruktur von $\text{Li}_3\text{N}^{[13]}$ für Li-Atome innerhalb der Li_2N -Schichten (Li-N $2.130(1) \text{ \AA}$) 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 Li_2N -Schichten in $\text{Li}_3\text{N}^{[13]}$, die über gemeinsame N-Atome mit CaN_4 -Tetraedern (Ca-N $2.436(4)$ – $2.472(2) \text{ \AA}$, N-Ca-N $98.6(1)$ – $120.1(1)^\circ$) zu einem dreidimensionalen Strukturverband verknüpft werden. Die N-Atome sind verzerrt pentagonal-bipyramidal koordiniert: axial $2 \times \text{Ca}$, äquatorial $2 \times \text{Ca}$ und $3 \times \text{Li}$. Der Winkel $\text{Ca}_{ax}\text{-N-Ca}_{ax}$ beträgt $177.5(3)^\circ$; die Winkel $\text{Ca}_{ax}\text{-N-(Ca, Li)}_{ax}$ liegen zwischen $81.5(2)^\circ$ und $96.9(2)^\circ$. In der Äquatorebene betragen die Winkel am N-Atom zwischen Ca-Atomen $94.7(1)^\circ$ und zwischen Li-Atomen $62.0(2)^\circ$.

In der Kristallstruktur von $\text{Li}_4\text{SrN}_2^{[16]}$ (Abb. 2 unten) sind die N-Atome ebenfalls verzerrt pentagonal-bipyramidal koordiniert, hier allerdings von $2 \times \text{Li}_{ax}$ und $2 \times \text{Sr}_{ax} + 3 \times \text{Li}_{aq}$. Die Winkelverhältnisse gleichen denen in der Calciumverbindung in etwa: $\text{Li}_{ax}\text{-N-Li}_{ax}$ $174.4(3)^\circ$, $\text{Li}_{ax}\text{-N-(Sr, Li)}_{ax}$ $87.2(2)$ – $92.0(2)^\circ$, $\text{Sr}_{ax}\text{-N-Sr}_{ax}$ $92.4(2)^\circ$, $\text{Li}_{aq}\text{-N-Li}_{aq}$ $62.8(2)^\circ$. Die Li_4SrN_2 -Struktur (Abb. 2 unten) läßt sich unmittelbar aus der Kristallstruktur von Li_3N (Abb. 2 oben) $^{[13]}$ ableiten. Der dreidimensionale Verband aus hexagonalen Bipyramiden ($\text{NLi}_{2/2}\text{Li}_{6/3}$), die über äquatoriale Kanten und axiale Spitzen verknüpft sind, wird zu Schichtpaketen zerschnitten, welche aus pentagonalen Bipyramiden ($\text{NLi}_{2/2}\text{Li}_{3/3}\text{Sr}_{2/4}$) 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 $2.648(3) \text{ \AA}$, N-Sr-N $92.4(2)$ – $118.6(3)^\circ$). Die Li-N-Bindungslängen innerhalb der Schichtpakete sind mit $\text{Li}_{ax}\text{-N}$ $1.913(2) \text{ \AA}$ und $\text{Li}_{aq}\text{-N}$ $2.112(2)$ – $2.149(2) \text{ \AA}$ ebenso abgestuft wie in der Kristallstruktur von $\text{Li}_3\text{N}^{[13]}$ ($\text{Li}_{ax}\text{-N}$ $1.938(1) \text{ \AA}$, $\text{Li}_{aq}\text{-N}$ $2.130(1) \text{ \AA}$).

Nach Impedanzmessungen ist Li_4SrN_2 ein Ionenleiter (Aktivierungsenergie $0.9(5) \text{ eV}$) mit einer allerdings erheblich geringeren Leitfähigkeit als $\text{Li}_3\text{N}^{[17]}$. Bei 430° C liegt die Leitfähigkeit von Li_4SrN_2 immer noch eine Zehnerpotenz unter dem für reines Li_3N 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, *5. Vortragsstagung 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. B* 41 (1986) 946.
- [11] R. Nesper, *Z. Kristallogr.*, im Druck; der beobachtete Abstand $d(\text{Sr-N}) \approx 2.6 \text{ \AA}$ führt für den Fluorittyp zu einem deutlich größeren Volumen als für den YCoC-Typ. Für $d(\text{Sr-N}) > 2.44 \text{ \AA}$ 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: LiCaN : orthorhombisch, $Pnma$, $a = 8.471(3)$, $b = 3.676(2)$, $c = 5.537(3)$ Å, $Z = 4$; 670 gemessene, 268 unabhängige Reflexe; $R = 0.034$. Li_4SrN_2 : tetragonal, $I4_1/amd$, $a = 3.822(2)$, $c = 27.042(9)$ Å, $Z = 4$; 1192 gemessene, 188 unabhängige Reflexe; $R = 0.045$. Philips-PW-1100-Einkristalldiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$, 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.

$\text{K}_4\text{Al}_2\text{Nb}_{11}\text{O}_{20}\text{F}$ – „missing link“ der Clusterkondensation

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

Professor Reginald Gruen 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 M_6 -Einheiten auf, die zu ein-, zwei- und dreidimensionalen Verbänden verknüpft sind. Diese Einheiten sind über freien Kanten oder Flächen von Nichtmetallatomen umgeben, so daß M_6X_{12} - bzw. M_6X_8 -Cluster resultieren^[2]. Als erste Stufen der Kondensation konnten bisher „oligomere“ Cluster dargestellt und charakterisiert werden, allerdings nur solche, in denen M_6 -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 $\text{K}_4\text{Al}_2\text{Nb}_{11}\text{O}_{20}\text{F}$ gefunden^[12].

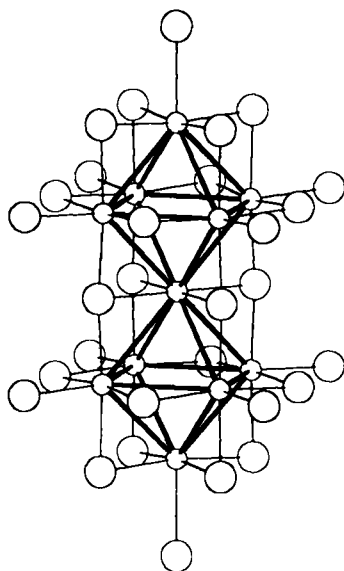


Abb. 1. $\text{Nb}_{11}\text{O}_{20}\text{O}_8\text{F}_2$ -Cluster in der Verbindung $\text{K}_4\text{Al}_2\text{Nb}_{11}\text{O}_{20}\text{F}$. Die O^i -Atome liegen vor den Kanten, die O^a -Atome vor den Spitzen der hervorgehobenen Nb_6 -Oktaeder; die F^a -Atome befinden sich an Kopf und Fuß des Clusters.

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

Abbildung 1 zeigt den in $\text{K}_4\text{Al}_2\text{Nb}_{11}\text{O}_{20}\text{F}$ auftretenden diskreten $\text{Nb}_{11}\text{O}_{20}\text{O}_8\text{F}_2$ -Cluster (für Bezeichnungsweise vgl. ^[2]), der zwei über Spitzen der Nb_6 -Oktaeder verbundene Nb_6O_{12} -Cluster enthält^[13]. Alle freien Oktaederspitzen sind durch weitere O- oder F-Atome (O^a , F^a) koordiniert. Im Kristall liegen diese Cluster als $[\text{Nb}_{11}\text{O}_{20}\text{O}_8\text{F}_2]^{4-}$ verknüpft vor. Die Al^{3+} -Ionen besetzen tetraedrische Lücken in der Anionenpackung, und die K^+ -Ionen sind kuboktaedrisch von zehn O^{2-} -, einem F^- - und einem K^+ -Ion umgeben: ($d_{\text{K-K}} = 330.5$ pm). Das F^- -Ion läßt sich röntgenographisch nicht eindeutig lokalisieren. Die starke Änderung der c -Achse bei der Einführung von F^- (vgl. ^[12]) sowie Bindungsstärke-Summationen legen die endständigen, verbrückenden X^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 Nb_6O_{12} - und den

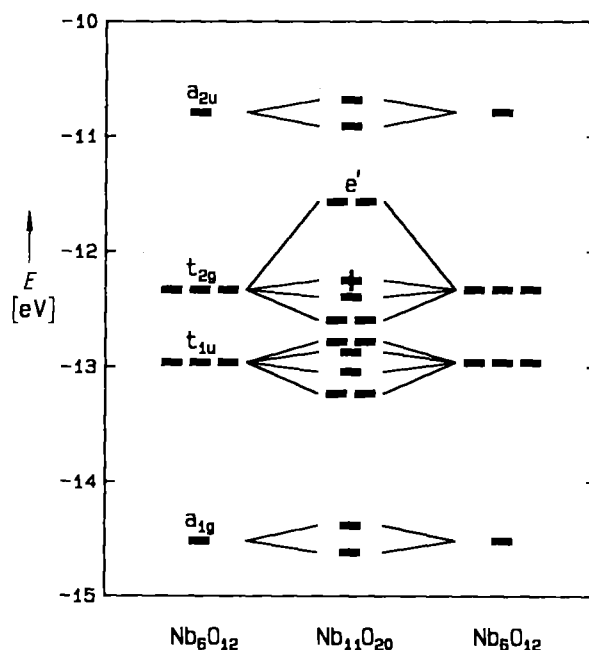


Abb. 2. Zusammenhang des MO-Diagramms für den $\text{Nb}_{11}\text{O}_{20}$ -Cluster mit den Energiezuständen des isolierten Nb_6O_{12} -Clusters.

$\text{Nb}_{11}\text{O}_{20}$ -Cluster. Durch die Kondensation zweier Nb_6O_{12} -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 symmetriebedingten 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 M_6X_8 -Typs vorliegen^[1,9], sind nur wenige Beispiele mit der entsprechenden Kondensation von Clustern des M_6X_{12} -Typs bekannt. Dennoch markieren diese Beispiele bei Oxiden lückenlos den Weg vom diskreten M_6X_{12} -Cluster in Richtung zunehmender Dimensionalität der Clusterverbände (Abb. 3).