

- [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_{Kα}, 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].

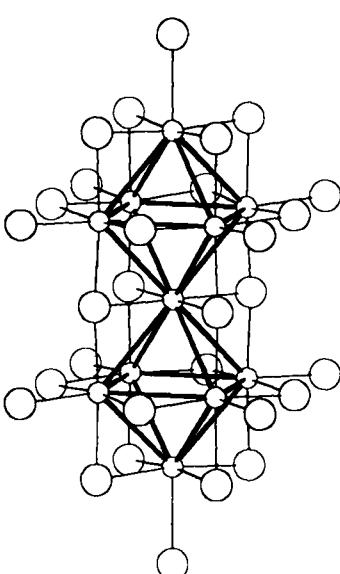


Abb. 1. Nb₁₁O₂₀O₈F₂-Cluster in der Verbindung K₄Al₂Nb₁₁O₂₀F. Die O²⁻-Atome liegen vor den Kanten, die O⁴⁻-Atome vor den Spitzen der hervorgehobenen Nb₆-Oktaeder; die F⁻-Atome befinden sich an Kopf und Fuß des Clusters.

[*] 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 (O²⁻, F⁻) koordiniert. Im Kristall liegen diese Cluster als [Nb₁₁O₁₂ⁱO_{8/2}^{i-a}]O_{8/2}^{i-b}F_{2/2}^{i-c} verknüpft vor. Die Al³⁺-Ionen besetzen tetraedrische Lücken in der Anionenpackung, und die K⁺-Ionen sind kuboktaedrisch von zehn O²⁻, einem F⁻ und einem K⁺-Ion umgeben: ($d_{K-K} = 330.5$ 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 X⁴⁻-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

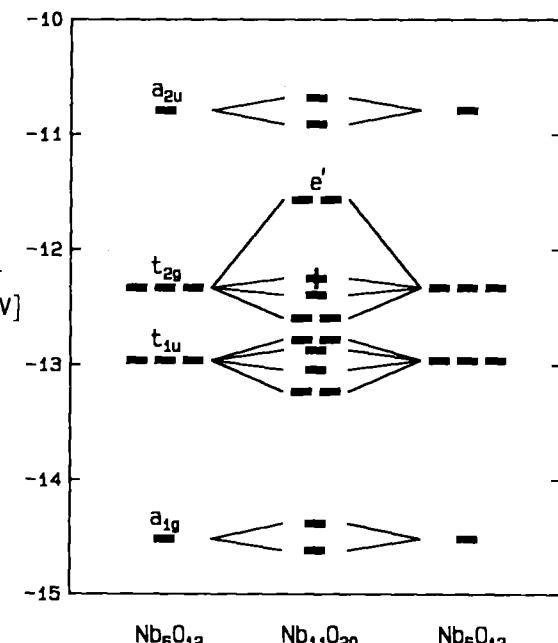


Abb. 2. Zusammenhang des MO-Diagramms für den Nb₁₁O₂₀-Cluster mit den Energiezuständen des isolierten Nb₆O₁₂-Clusters.

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 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 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).

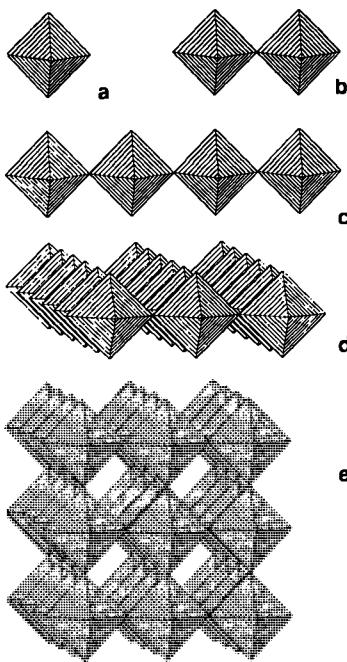


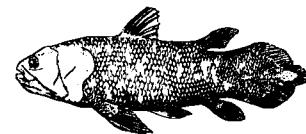
Abb. 3. Schema der Kondensation von M_6X_{12} -Clustern in verschiedenen Verbindungen. a) Das Oktaeder entspricht in allen Bildern dem M_6 -Kern im M_6O_{12} -Cluster; b) Oktaederdoppel im $Nb_{11}O_{20}$ -Cluster; c) Teil der Oktaederkette in der Struktur von TiO (Tieftemperaturform); d) Ausschnitt der Oktaederschicht in $Ba_2Nb_5O_9$; e) Teil der NbO-Struktur mit allseitig spitzenverknüpften Oktaedern.

Inzwischen kennt man viele Strukturen mit diskreten Nb_6O_{12} -Clustern^[19, 15–21]. Im hier beschriebenen $Nb_{11}O_{20}$ -Cluster ist der erste Schritt einer Kondensation realisiert, die über die hypothetischen Oligomere der allgemeinen Zusammensetzung $M_{5n+1}O_{8n+4}$ ($n =$ Zahl der Oktaeder) zur Kette M_5O_8 führt, welche das charakteristische Bauelement in der Struktur von TiO (Tieftemperaturform) ist^[1, 22]. In den erst kürzlich gefundenen Verbindungen $Sr_2Nb_5O_9$ und $Ba_2Nb_5O_9$ sind Nb_6O_{12} -Cluster über vier Oktaederspitzen zu Schichten kondensiert^[23, 24]. Die Verknüpfung über alle Oktaederspitzen führt schließlich nach $Nb_{6/2}O_{12/4}$ zur Struktur des NbO^[2]. Die Existenz eines Phasoids im Ba/Nb/O-System mit ungeordneten Bruchstücken der NbO-Struktur in einer Perowskitmatrix^[24, 25] lässt eine Fülle weiterer Zwischenstufen erwarten.

Eingegangen am 17. Juli 1989 [Z 3445]

- [1] A. Simon, *Angew. Chem.* 93 (1981) 23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1.
- [2] H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angew. Chem.* 76 (1964) 833.
- [3] M. Potel, R. Chevrel, M. Sergent, M. Decroux, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* 288 (1979) 429.
- [4] R. Chevrel, P. Gougeon, M. Potel, M. Sergent, *J. Solid State Chem.* 57 (1985) 25.
- [5] R. Chevrel, M. Sergent in J. Rouxel (Hrsg.): *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi One-Dimensional Structures*, Reidel, Dordrecht, Niederlande 1986, S. 315.
- [6] H. Mattausch, A. Simon, E.-M. Peters, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 3428.
- [7] A. Simon, W. Mertin, H. Mattausch, R. Gruehn, *Angew. Chem.* 98 (1986) 831; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 845.
- [8] S. J. Hibble, A. K. Cheetham, A. R. L. Bogle, H. R. Wakerley, D. E. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3295.
- [9] A. Simon, *Angew. Chem.* 100 (1988) 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 159.
- [10] R. Dronskowski, A. Simon, *Angew. Chem.* 101 (1989) 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 758.

[11] Wie z. B. die Quastenflosser (*Crossopterygii*, insbesondere *Latimeria*):



- [12] Getrocknetes KF (Merck, p. a.), Al_2O_3 , NbO und NbO_2 (Ventron) im Verhältnis 3:1:2:8 wurden zu einer Tablette gepreßt und in einer unter Ar zugeschweißten Nb-Kapsel (durch Quarzampulle vor Oxidation geschützt) 23 d bei 880 °C getempert. Das Produkt bestand aus kleinen, schwarzen Oktaedern (EDAX: Al, Nb, K) und farblosen Kristallen (Al, K) neben mikrokristallinen Anteilen. Der Produkt enthielt 1.00(3)% F entsprechend der Formel $K_4Al_2Nb_{11}O_{20.2}F_{0.8}$ und zeigte im Guinier-Diagramm ($a = 878.6(1)$, $c = 1263.7(1)$ pm) nur wenig Fremdphasanteile. Die Verbindung ist zwischen 50 und 350 K temperaturunabhängig paramagnetisch ($\chi_a \approx 1.26 \times 10^{-8} m^3 mol^{-1}$) und habilitend. Unter fluoridfreien Bedingungen ($KNbO_3$ (Puratronic), Al_2O_3 , NbO und Nb (Alfa) im Verhältnis 4:1:6:1; Tablette, Korundiegel in Quarzampulle unter Ar, 1 d bei 1100 °C) bekommt man ein heterogenes Produkt, das nach Guinier-Aufnahmen viel $K_4Al_2Nb_{11}O_{21}$ enthält ($a = 879.9(1)$, $c = 1252.7(1)$ pm).
- [13] Raumgruppe $I4/mmm$ (Nr. 139), $Z = 2$, $a = 878$, $c = 1258$ pm (CAD4-Diffraktometer); M_{ox} : 229 Reflexe, davon 202 Reflexe mit $F_o \geq 3\sigma(F_o)$, $R_{\text{tot}} = 8.27$, $R_w(\text{iso}) = 6.09$, $\rho_{\text{ber}} = 5.35 \text{ g cm}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53992, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] Einzelheiten über die verwendeten Parametersätze und die Rechnungen sind in [15] angegeben.
- [15] J. Köhler, G. Müller, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 568 (1989) 8.
- [16] D. M. Evans, L. Katz, *J. Solid State Chem.* 6 (1973) 459.
- [17] B. O. Marinder, *Chem. Scr.* 11 (1977) 97.
- [18] R. Burnus, J. Köhler, A. Simon, *Z. Naturforsch.* B42 (1987) 536.
- [19] J. Köhler, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 553 (1987) 106.
- [20] J. Köhler, A. Simon, S. J. Hibble, A. K. Cheetham, *J. Less Common Met.* 142 (1988) 123.
- [21] J. Köhler, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 572 (1989) 7.
- [22] D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, A. S. Malin, *Acta Crystallogr.* 23 (1967) 307.
- [23] G. Svensson, *Mater. Res. Bull.* 23 (1988) 437.
- [24] G. Svensson, *Dissertation*, Stockholm 1989.
- [25] G. Svensson, *Solid State Ionics*, im Druck.

Ta₂Se: Ein tantalreiches Selenid mit einer neuen Schichtstruktur

Von Bernd Harbrecht*

Präparative Untersuchungen in tantalreichen Systemen, die als weitere Komponenten ein Eisengruppenmetall M und Schwefel oder Selen enthalten, führten zu $M_2Ta_9S_6$ und $M_2Ta_{11}Se_8$, neuartigen intermetallischen Verbindungen mit bemerkenswerten strukturellen^[1] und elektronischen^[2] Eigenschaften. Für Chalkogenide mit dreidimensional ausgedehnten metallischen Bindungsbereichen^[3] werden auffällig lichte, clusterartig aufgebaute Strukturen gefunden, die von Kanälen, umhüllt von Chalkogenatomen, durchzogen werden. Völlig anders sind die binären Tantalsulfide Ta₂S und das monoklin kristallisierende Ta₆S^[4] aufgebaut: Ihre Metallgerüste bestehen aus verzerrten, zentrierten Ta₁₃-Ikosaedern, die sich längs einer „fünfzähligen Drehachse“ zu Strängen – $\frac{1}{2}[\text{TaTa}_{10/2}]$ – durchdringen. Neue Vertreter dieser Klasse sind die Substitutionsphasen $M_xTa_{6-x}S$ ($M = V, Cr$; $x \leq 2.5$)^[5], die trikline Modifikation von Ta₆S^[6] und Ta₃S_{1.8}^[7].

[*] Dr. B. Harbrecht
Fachbereich Chemie der Universität
Otto-Hahn-Straße 6, D-4600 Dortmund 50