

- [5] a) H. Wada, M. Onoda, *Mater. Res. Bull.* **1989**, *24*, 191; b) S. J. Kim, K. S. Nanjundaswamy, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 159; c) K. Ahn, T. Hughbanks, *J. Solid State Chem.* **1993**, *102*, 446; d) T. Degen, B. Harbrecht, *Acta Crystallogr. Sect. C*, im Druck.
- [6] B. Harbrecht, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1660.
- [7] R. Dronskowski, A. Simon, P. Plambeck-Fischer, *Z. Kristallogr.* **1992**, *198*, 101.
- [8] M. Conrad, B. Harbrecht, *J. Alloys Compd.* **1992**, *187*, 181.
- [9] M. Conrad, B. Harbrecht, *IVth Eur. Conf. Solid State Chem.*, Dresden, **1992**, S. 324.
- [10] H. F. Franzen, J. G. Smeggil, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 1736.
- [11] B. R. Conard, L. J. Norrby, H. F. Franzen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 1729.
- [12] B. Harbrecht, H. F. Franzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *551*, 74.
- [13] a) V. Wagner, Dissertation, Universität Dortmund, **1994**; b) B. Harbrecht, V. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 969.
- [14] a) K. S. Nanjundaswamy, T. Hughbanks, *J. Solid State Chem.* **1992**, *98*, 278; b) B. Harbrecht, T. Degen, *7. Tagung Festkörperanalytik*, Chemnitz, **1993**, S. 136.
- [15] a) X. Yao, H. F. Franzen, *J. Solid State Chem.* **1990**, *86*, 88; b) X. Yao, H. F. Franzen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1426; c) X. Yao, H. F. Franzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *598/599*, 353.
- [16] $(\text{Nb,Ta})_3(\text{S,Te})_2$ war zusammen mit einer weiteren metallreichen Phase, $\text{Ta}_3(\text{S,Te})_2$, $C2/c$, $Z = 16$, $a = 1547.5(6)$, $b = 1421.3(4)$, $c = 1041.1(4)$ pm, $\beta = 108.65(3)^\circ$, $R(F_0) = 0.045$, Teil eines Tagungsbeitrags: T. Degen, B. Harbrecht, *5. Vortagstagung der Fachgruppe Festkörperchemie*, Bonn, **1994**.
- [17] Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $(\text{Nb,Ta})_3(\text{S,Te})_2$: MoK_α -Strahlung, CAD4-Diffraktometer, SDP Plus (Enraf Nonius), Kristallgröße: $0.03 \times 0.03 \times 0.30$ mm³, Raumgruppe $P2_1/m$, $Z = 2$, $a = 1226.4(3)$, $b = 341.6(1)$, $c = 1355.2(3)$ pm, $\beta = 112.52(2)^\circ$, ω -2 θ -Abtastung, $\theta_{\text{max}} = 32^\circ$, 3782 Reflexe, 983 symmetrieunabhängige Reflexe mit $I_0 > 3 \sigma(I_0)$, Absorptionskorrektur (Psi-Abtastung), $R_{\text{int}}(F) = 0.045$, 94 Variablen, $R(F_0)/R_w(F_0) = 0.061/0.074$, röntgenographisch ermittelte Zusammensetzung: $\text{Nb}_{6.50}\text{Ta}_{2.50}\text{S}_{3.46}\text{Te}_{1.54(2)}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58765 angefordert werden.
- [18] a) W. N. Lipscomb, *Boron Hydrides*, Benjamin, New York, **1963**; b) R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 67; c) R. E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 67; d) K. Wade, *ibid.* **1976**, *18*, 1.
- [19] Nur die Dampfdrücke über den tantalreichen Sulfiden sind mit der Knudsen-Effusionsmethode bei Temperaturen um 1600 K so genau bestimmbar, daß sich aus den Daten thermodynamische Größen bestimmen lassen: B. Harbrecht, S. R. Schmidt, H. F. Franzen, *J. Solid State Chem.* **1984**, *53*, 113.
- [20] a) X. Yao, G. J. Miller, H. F. Franzen, *J. Alloys Compd.* **1992**, *183*, 7; b) X. Yao, G. Marking, H. F. Franzen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1552.

Elektrochemische und ab-initio-Untersuchung des Dimetallofullerens $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ **

Toshiyasu Suzuki*, Yusei Maruyama, Tatsuhisa Kato, Koichi Kikuchi, Yasuhiko Nakao, Yohji Achiba, Kaoru Kobayashi, Shigeru Nagase*

Metallofullerene sind Fullerene, die in ihren Kohlenstoffkäfigen Metallatome enthalten^[1]. Zwar sind ihre Strukturen, einschließlich der der C-Gerüste und der Positionen der Metallatome, noch nicht aufgeklärt worden, da allerdings neuere

[*] Dr. T. Suzuki
Fundamental Research Laboratories, NEC Corporation
34, Miyukigaoka, Tsukuba 305 (Japan)
Telefax: Int. + 298/56-6136
Prof. S. Nagase, K. Kobayashi
Department of Chemistry, Faculty of Education
Yokohama National University
Yokohama 240 (Japan)
Prof. Y. Maruyama, Prof. T. Kato
Institute for Molecular Science, Okazaki (Japan)
Prof. K. Kikuchi, Y. Nakao, Prof. Y. Achiba
Tokyo Metropolitan University, Tokio (Japan)

[**] Diese Arbeit wurden vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Nr. 06224230) gefördert.

Methoden zur Reinigung der Metallofullerene zur Verfügung stehen, sind nun weiterführende Untersuchungen mit diesen neuartigen Molekülen möglich^[2–10]. Theoretische Betrachtungen führten zu der Annahme, daß die elektronische Struktur deutlich durch einen Elektronentransfer vom stark elektropositiven Metallatom zum elektronegativen Kohlenstoffkäfig geprägt ist^[11, 12]. Vor kurzem berichteten wir, daß $\text{La}@\text{C}_{82}$ und $\text{Y}@\text{C}_{82}$ in Übereinstimmung mit ab-initio-Rechnungen^[12a] nahezu identische elektrochemische Eigenschaften aufweisen^[6, 7]. Es ist interessant zu klären, wie sich die Redoxeigenschaften der Metallofullerene ändern, wenn sich zwei Lanthanatome im Käfig befinden. Der Einbau von zwei Lanthanatomen sollte zu einer Zunahme des Gesamtladungstransfers von den beiden Metallatomen zum Käfig und zu einer Wechselwirkung zwischen den Metallatomen führen. Seit dem ersten Nachweis von $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ durch Massenspektrometrie im Jahr 1991^[13] wurde wenig über dessen elektronische Struktur bekannt. (Anders als $\text{La}@\text{C}_{82}$ ist $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ EPR-inaktiv.) Wir berichten hier über die elektrochemischen Eigenschaften von $\text{La}_2@\text{C}_{80}$, die sich deutlich von denen leerer Fullerene und denen von Monometallofullerenen unterscheiden, sowie über eine ab-initio-Untersuchung von $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ auf dem HF-Niveau.

$\text{La}_2@\text{C}_{80}$ wurde als Nebenprodukt bei der Synthese von $\text{La}@\text{C}_{82}$ erhalten und durch HPLC rein isoliert^[14]. Das Cyclovoltammogramm (CV) von $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ zeigt Peaks für zwei reversible Oxidationen und zwei reversible Reduktionen (Abb. 1 und Tabelle 1). Das Differentialpulsvoltammogramm (DPV) weist

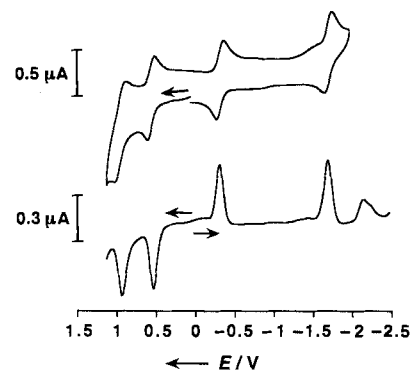


Abb. 1. CV (oben) und DPV (unten) von $\text{La}_2@\text{C}_{80}$. Vorschubgeschwindigkeit 20 mVs⁻¹, in 1,2-Dichlorbenzol/0.1 M nBu₄NPF₆.

vier wohldefinierte Signale mit gleicher Stromintensität und ein deformiertes Signal bei -2.13 V auf (Abb. 1). Wenn der CV-Scan über dieses Potential hinaus fortgesetzt wird, ist die zweite Reduktion irreversibel. Das erste Reduktionspotential von $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ ist gegenüber denen von $\text{La}@\text{C}_{82}$ -A^[6] und $\text{La}@\text{C}_{82}$ -B^[6] (Haupt- bzw. Nebenprodukt) anodisch verschoben (Tabelle 1), was zu der Annahme führt, daß das Dimetallofulleren ein stärkerer Elektronenakzeptor ist als die Monometallofullerene.

Tabelle 1. Redoxpotentiale [V] von Metallofullerenen und leeren Fullerenen [a].

Verbindung	$E_{\text{ox}2}$	$E_{\text{ox}1}$	$E_{\text{red}1}$	$E_{\text{red}2}$	$E_{\text{red}3}$	$E_{\text{red}4}$
$\text{La}_2@\text{C}_{80}$	+0.95	+0.56	-0.31	-1.71	-2.13[b]	–
$\text{La}@\text{C}_{82}$ -A	+1.07[b]	+0.07	-0.42	-1.37	-1.53	-2.26
$\text{La}@\text{C}_{82}$ -B	+1.08[b]	-0.07	-0.47	-1.40[c]	–	-2.01
C_{60}	–	+1.21[b]	-1.12	-1.50	-1.95	-2.41
C_{76}	+1.25	+0.81	-0.94	-1.26	-1.72	-2.13

[a] Halbzellenpotentiale, soweit nicht anders angegeben, gegen Fc/Fc^+ . [b] Irreversibel; die Werte wurden durch DPV erhalten. [c] Zweielektronenprozeß.

Das erste Oxidationspotential von $\text{La}_2@C_{80}$ ist ebenfalls positiver als die von $\text{La}@C_{82}$ -A und -B; dies ist ein Hinweis darauf, daß $\text{La}_2@C_{80}$ ein schwächerer Elektronendonator ist als die $\text{La}@C_{82}$ -Isomere^[15]. $\text{La}_2@C_{80}$ weist im Vergleich zu leeren Fullerenen wie C_{60} ^[16] und C_{76} ^[17] einen bemerkenswert geringen HOMO-LUMO-Energieunterschied auf ($E_{\text{ox}}1 - E_{\text{red}}1$: $\text{La}_2@C_{80}$ 0.87, C_{60} 2.33, C_{76} 1.75 V).

Zum Verständnis des Redoxverhaltens von $\text{La}_2@C_{80}$ haben wir ab-initio-Rechnungen durchgeführt^[18]. Unter den sieben möglichen C_{80} -Isomeren, die die Regel isolierter Fünfringe befolgen, haben wir das mit der höchsten Symmetrie, I_h-C_{80} ^[19], gewählt, das erstmals von Whetten et al. für C_{80} vorgeschlagen worden ist^[15]. Das La_2 -Dimer ist im I_h-C_{80} -Käfig entlang der C_2 -Achse angeordnet, die durch die Zentren zweier Sechsringe verläuft (Abb. 2). Diese endohedrale Struktur ist D_{2h} -symmetrisch. Nach Hückel-MO-Rechnungen weist I_h-C_{80} vierfach entartete HOMOs, die mit zwei Elektronen besetzt sind, und ebenfalls vierfach entartete LUMOs auf^[20]. In Abbildung 3 wurden die beiden Elektronen aus Gründen der Zweckmäßigkeit im a_g -Orbital lokalisiert. Entsprechend der ab-initio-Rechnung liegt das a_g -Orbital tiefer als die anderen drei

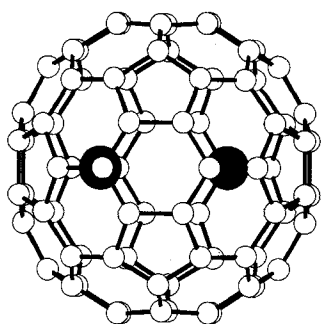


Abb. 2. Ansicht von $\text{La}_2@C_{80}$ mit einem I_h -symmetrischen C_{80} -Käfig.

Orbitale b_{1g} , b_{2g} und b_{3g} ^[21]. Durch das endohedrale Dotieren sind die vier HOMOs mit den sechs von La_2 stammenden Elektronen dann voll besetzt, und es wird eine Stabilisierung bei

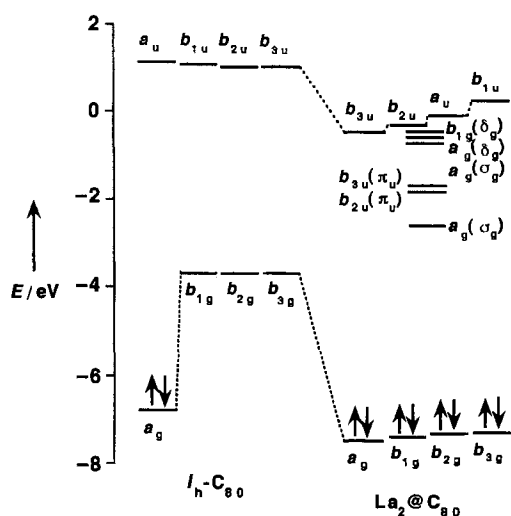


Abb. 3. Orbitalenergieniveaus [eV] von I_h-C_{80} und $\text{La}_2@C_{80}$ auf dem HF-Niveau.

einem La-La-Abstand von 3.45 Å erreicht. Da die LUMO-Energieniveaus von C_{80} nicht wesentlich durch die endohedraalen Atome beeinflusst werden, wird das energetisch niedrigliegende $6s\sigma_g$ -Orbital von La_2 zum LUMO von $\text{La}_2@C_{80}$. Interessanterweise ist dies nicht der Fall bei $\text{La}@C_{82}$, in dem die Energieniveaus der leeren 5d- und 6s-Atomorbitale höher liegen als die der unbesetzten Orbitale, die sich von C_{82} ableiten^[12a]. Bei der Elektroreduktion von $\text{La}_2@C_{80}$ besetzt das erste Elektron das LUMO (a_g), das überwiegend an La_2 lokalisiert ist.

Dieser Prozeß ist bevorzugt, und die Energie des a_g -Orbitals wird von -2.6 auf -4.4 eV erniedrigt. Das erste Reduktionspotential ist sehr positiv, da das Energieniveau des LUMOs relativ niedrig liegt. Das zweite Elektron besetzt ebenfalls das a_g - und nicht das b_{2u} - oder das b_{3u} -Orbital. Dieser Schritt ist wegen der ungünstigen elektrostatischen Abstoßung der beiden Elektronen im LUMO sehr energieaufwendig^[22]. Anders als die Elektroreduktion findet die Oxidation am C_{80} -Käfig statt. Es ist zu erwarten, daß die Elektron-Elektron-Abstoßung in den relativ kleinen La_2 -Orbitalen größer ist als die in den delokalisierten Fullerenorbitalen. Dies mag eine Erklärung dafür sein, daß der Potentialunterschied zwischen zwei Reduktionsstufen viel größer ist als der zwischen zwei Oxidationsstufen (1.40 bzw. 0.39 V).

In der ersten elektrochemischen Untersuchung eines reinen Dimetallfullerens haben wir gezeigt, daß $\text{La}_2@C_{80}$ ein stärkerer Elektronenacceptor ist als $\text{La}@C_{82}$ -A und -B sowie im Vergleich zu leeren Fullerenen einen bemerkenswert kleinen HOMO-LUMO-Energieunterschied aufweist. Die theoretischen Betrachtungen ergaben, daß bei der Elektroreduktion zumindest die beiden ersten Elektronen Orbitale der Lanthanatome und nicht des C_{80} -Käfigs besetzen. Da nur geringe Substanzmengen zur Verfügung stehen, ist die Elektrochemie besonderes nützlich bei der Charakterisierung der Metallofullerene, zumal wenn diese EPR-inaktiv sind.

Experimentelles

Cyclo- (CV) und Differentialpulsvoltammogramme (DPV) wurden auf einem BAS-B/W aufgenommen. Es wurde durchweg eine Dreielektrodenanordnung benutzt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur in einer Argonatmosphäre in 1,2-Dichlorbenzol/0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ durchgeführt. Die Konzentration von $\text{La}_2@C_{80}$ betrug 10^{-4} M. Es wurde durchweg eine IR-Kompensation durchgeführt. Die Platinarbeits-elektrode (1 mm Durchmesser) wurde vor den Messungen mit 0.05 µm-Aluminiumoxid poliert. Als Gegenelektrode wurde ein Platindraht verwendet, als Referenzelektrode eine $\text{Ag}/0.01$ M AgNO_3 -Elektrode ($\text{CH}_3\text{CN}/0.1$ M $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$). Alle Potentiale beziehen sich auf Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) als internem Standard. CV: Vorschubgeschwindigkeit 20 mVs^{-1} ; DPV: Pulsamplitude 50 mV, Pulsbreite 50 ms, Pulsperiode 200 ms, Vorschubgeschwindigkeit 20 mVs^{-1} .

Eingegangen am 21. November 1994 [Z 7487]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Elektrochemie · Lanthanverbindungen

- [1] Überblick über Metallofullerene: D. S. Bethune, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. de Vries, C. S. Yannoni, *Nature (London)* **1993**, 366, 123.
- [2] K. Kikuchi, S. Suzuki, Y. Nakao, N. Nakahara, T. Wakabayashi, H. Shiromaru, K. Saito, I. Ikemoto, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 216, 67.
- [3] K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, T. Akasaka, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 2008.
- [4] a) H. Shinohara, H. Yamaguchi, Y. Hayashi, H. Sato, M. Ohkuchi, Y. Ando, Y. Saito, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4259; b) H. Shinohara, N. Hayashi, H. Sato, Y. Saito, X.-D. Wang, T. Hashizume, T. Sakurai, *ibid.* **1993**, 97, 13438.
- [5] R. Beyers, C.-H. Kiang, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. de Vries, C. S. Yannoni, D. S. Bethune, H. C. Dorn, P. Burbank, K. Harich, S. Stevenson, *Nature (London)* **1994**, 370, 196.
- [6] T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Kato, K. Kikuchi, Y. Achiba, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11006.
- [7] K. Kikuchi, Y. Nakao, S. Suzuki, Y. Achiba, T. Suzuki, Y. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9367.
- [8] K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, T. Akasaka, T. Suzuki, Y. Maruyama, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 12831.
- [9] S. Hino, H. Takahashi, K. Iwasaki, K. Matsumoto, T. Miyazaki, S. Hasegawa, K. Kikuchi, Y. Achiba, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 71, 4261.
- [10] D. M. Poirier, M. Knupfer, J. H. Weaver, W. Andreoni, K. Laasonen, M. Parrinello, D. S. Bethune, K. Kikuchi, Y. Achiba, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 17403.
- [11] K. Laasonen, W. Andreoni, M. Parrinello, *Science* **1992**, 258, 1916.
- [12] a) S. Nagase, K. Kobayashi, T. Kato, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 201, 475; b) S. Nagase, K. Kobayashi, *ibid.* **1993**, 214, 57; c) *ibid.* **1994**, 228, 106; d) *ibid.* **1994**, 231, 319; e) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1837.
- [13] M. M. Alvarez, E. G. Gillan, K. Holczer, R. B. Kaner, K. S. Min, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10561.

- [14] Zu experimentellen Details siehe Lit. [2]. Retentionszeiten für La_2C_{80} : 490 min (Polystyrolsäule, JAIGEL; Elutionsmittel CS_2) und 9.4 min (Buckyclucher-I-Säule, Regis; Elutionsmittel Toluol).
- [15] Auf der Basis von massenspektrometrischen Untersuchungen schlugen Whetten et al. vor, daß La_2C_{80} ein höheres Ionisationspotential als LaC_{82} besitzt und daß La_2C_{80} eine höhere Elektronenaffinität aufweist als bekannte Fullerene. Diese Befunde stimmen mit unseren elektrochemischen Ergebnissen überein. C. Yeretizian, K. Hansen, M. M. Alvarez, K. S. Min, E. G. Gillan, K. Holczner, R. B. Kaner, R. L. Whetten, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *196*, 337.
- [16] D. Dubois, K. M. Kadish, S. Flanagan, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7773.
- [17] Q. Li, F. Wudl, C. Thilgen, R. L. Whetten, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3994.
- [18] Die Rechnungen wurden nach der Hartree-Fock(HF)-MO-Methode mit dem Gaussian92/DFT-Programm durchgeführt. Für La wurden das effektive Kernpotential und der Basissatz von Hay und Wadt mit Ausnahme der äußeren Rumpfelektronen ($5s^2 5p^6$ -Konfiguration) verwendet, die explizit als Valenzelektronen behandelt wurden[18a]. Der Basissatz für La war ($5s 5p 3d$)/[$4s 4p 3d$] in der Standardnotation. Für C wurde der Basissatz 3-21G verwendet[18b]. Dies ergibt 782 kontrahierte Gauß-Funktionen für La_2C_{80} . Für den C_{80} -Käfig wurde eine Struktur angenommen, die mit der AM1-Methode optimiert worden war[18c]. a) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299; b) J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939; c) M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *ibid.* **1985**, *107*, 3902.
- [19] Ab-initio-Rechnungen von Nakao et al. ergaben, daß $\text{I}_h\text{-C}_{80}$ von allen sieben C_{80} -Isomeren die höchste Bindungsenergie aufweist: K. Nakao, N. Kurita, M. Fujita, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 11415.
- [20] a) P. W. Fowler, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *131*, 444; b) P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, *Nature (London)* **1992**, *355*, 428.
- [21] Da wir die I_h -Symmetrie des C_{80} -Käfigs im Laufe unserer Rechnungen nicht änderten, ist dies nicht auf eine Jahn-Teller-Verzerrung zurückzuführen.
- [22] In diesem Fall wird das a_g -Orbital von -4.4 auf -0.1 eV angehoben.

Synthese, Struktur und Zerfall von $\text{In}_4\text{Br}_7^{**}$

Richard Dronskowski*

Im binären System In/Br wurden unlängst die Phasen InBr , In_5Br_7 ($\equiv \text{InBr}_{1.4}$), In_2Br_3 ($\equiv \text{InBr}_{1.5}$), InBr_2 und InBr_3 kristallographisch eindeutig charakterisiert^[1]. Insbesondere die reduzierten binären Indiumbromide sind wegen der relativ geringen chemischen Stabilität (z.B. gegenüber Luft und Feuchtigkeit), der schwachen $\text{In}^+ - \text{Br}^-$ -Bindungen sowie der leicht elektrophilen Eigenschaften von theoretischem Interesse^[2].

Für die Existenz einer zusätzlichen Phase In_4Br_7 ($\equiv \text{InBr}_{1.75}$) sprachen bereits vor über 30 Jahren zwei voneinander unabhängig durchgeführte, thermoanalytische Untersuchungen^[3]. Die erst jetzt geglückte Strukturaufklärung von In_4Br_7 ist auf die ungewöhnliche Empfindlichkeit dieser Verbindung zurückzuführen: Neben der für reduzierte Indiumbromide typischen Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit zeigt In_4Br_7 auch Zerfallserscheinungen bei Einwirkungen von Licht^[4] sowie bei mechanischer Belastung. In_4Br_7 kann quantitativ durch Synproportionierung einer Schmelze von InBr_3 und metallischem Indium, gefolgt durch langsames Abkühlen (2°C h^{-1}) auf Raumtemperatur, gewonnen werden; das transparente, fast farblose Produkt weist einen leichten Farbstich ins Grüngelbliche auf. Innerhalb von zwei Monaten wurden im Temperaturgefälle $120/210^\circ\text{C}$ Kristalle gezüchtet, die jedoch stark zu makro-

skopischen Verwachsungen neigten; die Isolierung einzelner Kristallindividuen gestaltete sich aufgrund der Empfindlichkeit der Substanz als schwierig. Dennoch konnten mit einem nicht perfekt gewachsenen Kristall die Intensitätsdaten (in der Dunkelheit) aufgenommen und die Struktur mit Direkten Methoden gelöst werden. Die Basis der vorliegenden Strukturbeschreibung bildet eine gegenüber Absorptionsfehlern und Problemen kristalliner Verwachsung unempfindliche Rietveld-Verfeinerung an pulverförmigem, reinem In_4Br_7 ^[5].

Bei Raumtemperatur läßt sich die Kristallstruktur von In_4Br_7 in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}m$ charakterisieren; die kristallchemische Formulierung ist $(\text{In}^{3+})_3(\text{In}^+)_1(\text{Br}^-)_{14} = \text{In}_8\text{Br}_{14} = 2 \times \text{In}_4\text{Br}_7$ ^[6]. Entlang der langen c -Achse von ca. 4658 pm sind insgesamt fünf unterschiedliche Koordinationspolyeder übereinandergestapelt. Die zwei dreiwertigen Indium-Kationen findet man sowohl angenähert oktaedrisch, $\text{In}(1)$, als auch angenähert tetraedrisch, $\text{In}(2)$, von Br^- -Ionen umgeben mit durchschnittlichen $\text{In}^{3+} - \text{Br}^-$ -Abständen von 267 und 247 pm^[7]. Beide Polyeder sind schon aus den Strukturen von InBr_3 (Oktaeder) und InBr_2 (Tetraeder) mit sehr ähnlichen Abständen (267 und 250 pm) bekannt. Für die einwertigen Indium-Kationen werden dagegen ausgefallene, stark aufgeweitete Koordinationspolyeder beobachtet (Abb. 1), Konsequenz der

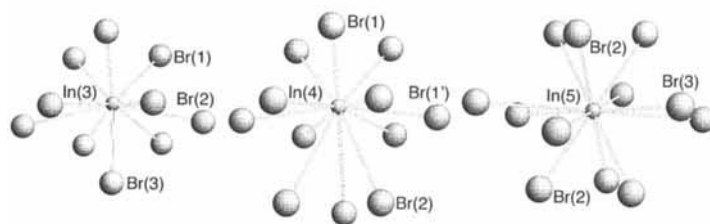


Abb. 1. Koordination einwertiger Indium-Kationen in In_4Br_7 . Die Atombstände [pm] betragen für $\text{In}(3)$, links, 3×327.6 ($-\text{Br}(1)$, Kopf), 1×340.9 ($-\text{Br}(3)$, Fuß) und 6×390.6 ($-\text{Br}(2)$, Taille); für $\text{In}(4)$, Mitte, 3×337.6 ($-\text{Br}(1)$, Kopf), 6×382.0 ($-\text{Br}(1')$, Taille) und 3×436.4 ($-\text{Br}(2)$, Fuß); für $\text{In}(5)$, rechts, 6×350.6 ($-\text{Br}(2)$, Kopf und Fuß) und 6×439.2 ($-\text{Br}(3)$, Taille). Die Standardabweichungen der Atombstände liegen etwa bei 0.5 pm.

besonderen elektronischen Konfiguration von In^+ ^[2]. Die $\text{In}^+ - \text{Br}^-$ -Bindungslängen überstreichen einen typisch großen Bereich von etwa 330–440 pm, und keines dieser drei Polyeder findet eine wirkliche Entsprechung in den bisher bekannten Strukturen reduzierter Indiumbromide. Durch einfaches Abzählen der Bromid-Ionen ergeben sich folgende Koordinationszahlen: für $\text{In}(3)$ $3 + 1 + 6 = 10$, für $\text{In}(4)$ $3 + 6 + 3 = 12$ und für $\text{In}(5)$ ebenfalls $6 + 6 = 12$. Ferner erhält man mit Hilfe des kürzlich optimierten Bindungslänge-Bindungsstärke-Parameters für die $\text{In}^+ - \text{Br}^-$ -Kombination ($r_0 = 266.7$ pm)^[12] empirische Valenzen von 0.92, 0.74 und 0.68 für $\text{In}(3)$, $\text{In}(4)$ bzw. $\text{In}(5)$. Bereits in dieser klassischen Beschreibung deutet sich durch die (zu) niedrigen Bindungsordnungssummen der einwertigen Indium-Kationen, besonders auffällig dabei $\text{In}(5)$, eine ungewöhnliche Bindungssituation an. Selbstkonsistente, semiempirische Rechnungen zur Bandstruktur^[8] belegen in der Tat, daß die durchschnittlichen $\text{In}^+ - \text{Br}^-$ -Überlappungspopulationen schon für $\text{In}(3)$ und $\text{In}(4)$ mit $+0.066$ und $+0.061$ leicht gegenüber dem für $\text{In}^+ - \text{Br}^-$ -Wechselwirkungen typischen Wert^[12] von $+0.07$ erniedrigt sind, allerdings weicht wiederum $\text{In}(5)$ mit $+0.049$ signifikant nach unten ab. Die kürzeste Indium-Indium-Wechselwirkung ($\text{In}(1)^{3+} - \text{In}(3)^+$ mit 397 pm) ist – übereinstimmend mit einer elektrostatischen Deutung – schwach antibindend (-0.051).

[*] Dr. R. Dronskowski
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart
Telefax: Int. + 711/689-1010
E-mail: drons@simix.mpi-stuttgart.mpg.de

[**] Mein Dank gilt Dr. Horst Borrmann und Dr. Rainer Pöttgen für ihre Hilfe bei den röntgenographischen Untersuchungen sowie Prof. Dr. Arndt Simon für die Unterstützung meiner Forschungsbemühungen.