

# 1 Motivation und Hintergrund

Der Fortschritt in allen Bereichen der Naturwissenschaften und der Technik ist eng verknüpft entweder mit der Entwicklung neuer oder der Verbesserung bereits bestehender Methoden oder mit der Herstellung (Synthese) neuer Materialien. Präparative Untersuchungen, die dem Ziel dienen, neuartige Materialien herzustellen und deren Eigenschaften zu untersuchen, stellen daher ein sowohl reizvolles als auch lohnendes Betätigungsfeld dar. Solche Untersuchungen sind ein zentrales Betätigungsfeld auch der materialwissenschaftlich orientierten modernen Festkörperchemie. Die hohe Anzahl der überraschenden und unerwarteten Entdeckungen, gerade in diesem Bereich, zeigt, daß unsere Kenntnisse in vielen Bereichen der Materialwissenschaften noch lückenhaft und unvollständig sind. Dieses gilt nicht nur für das Verständnis der Stabilität einer spezifischen Verbindung bezüglich im Phasendiagramm benachbarter Verbindungen, sondern auch für das Verständnis des Zusammenhanges zwischen Struktur, d.h. Atomanordnung, und physikalischen Eigenschaften. Jede einzelne neue Verbindung, jede neue Struktur, jedes neue Reaktionsschema liefert einen kleinen, aber wichtigen Beitrag zu einem umfassenden Verständnis von Materialien. Dieses ist eine wichtige Voraussetzung für technologischen Fortschritt. Daher spielen präparative Untersuchungen, die auf neue chemische Verbindungen ausgerichtet sind, eine wichtige Rolle in der modernen, anwendungsorientierten Festkörperchemie.

In dem größeren Rahmen der modernen Festkörperchemie beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit metallreichen Halogeniden (Clustern) und Chalkogeniden früher Übergangsmetalle. Unter einem *Cluster* (oder besser: *Metall-Cluster*) soll hier eine metallhaltige Verbindung verstanden werden, in der Struktureinheiten mit mindestens zwei Metallatomen und mindestens einer direkten Metall–Metall-Bindung vorliegen. Solche Gruppen von Metallatomen können, umgeben von Liganden, molekular aber auch als dreidimensional verknüpfte Festkörperverbindungen mit verbrückenden Liganden oder Anionenbrücken existieren.

Unter dem Leitmotiv der Synthese und vollständigen Charakterisierung neuer Festkörperverbindungen und der Suche nach einem vertieften Verständnis zwischen Struktur und physikalischer Eigenschaft wurden im Rahmen dieser Arbeit experimentelle und theoretische Untersuchungen in den folgenden vier Themengebieten systematisch durchgeführt:

1. Reduzierte Zirconiumhalogenide,
2. Molekulare Zirconium-Cluster-Verbindungen, erhalten durch Cluster-Excision in Lösungsmitteln,
3. Reduzierte Seltenerdmetallhalogenide und
4. Metallreiche Chalkogenide.

Während es sich bei den untersuchten Verbindungen der ersten drei Themengebiete um Clusterverbindungen gemäß der oben angegebenen Definition handelt, ist für die untersuchten Chalkogenide des vierten Themengebietes das Vorliegen von Strukturbereichen charakteristisch, in denen nicht nur innerhalb klar abgegrenzter Gruppen von Metallatomen Bindungen existieren, sondern ausgedehnte Netzwerke von Metall–Metall-Bindungen vorliegen.

## 2 Allgemeines und experimentelle Methoden

### 2.1 Allgemeines

Aufgrund der Tatsache, daß die seit einigen Jahren diskutierte Reform der deutschen Rechtschreibung noch nicht endgültig akzeptiert ist, wurde in der vorliegenden Arbeit ausschließlich die vorher gültige, d.h. *alte* Rechtschreibung benutzt.

Wie in der chemischen Fachliteratur üblich (siehe z.B. A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* [31]), wird in der hier vorliegenden Arbeit zur Darstellung von Dezimalzahlen der Punkt anstelle des Kommas verwendet.

Für alle Einkristall-Röntgenstrukturen, die von den erstmals im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen bestimmt wurden, sind die verfeinerten Atomkoordinaten, äquivalent-isotropen Temperaturfaktoren und ausgewählte (teilweise ausgewählte mittlere) Atomabstände in Tabellen aufgeführt. Anisotrope Temperaturfaktoren, vollständige Abstandslisten, Strukturfaktoren, etc. sind, soweit die Ergebnisse bereits in wissenschaftlichen Zeitschriften publiziert sind, in international zugänglichen Datenbanken hinterlegt. In allen anderen Fällen liegen sie beim Verfasser dieser Arbeit vor.

### 2.2 Präparative Methoden

#### 2.2.1 Allgemeine Voraussetzungen

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Metalle zeichnen sich durch eine hohe Affinität zu Sauerstoff aus. Halogenverbindungen früher Übergangsmetalle, insbesondere in niedrigen Metalloxidationszuständen, werden leicht oxidiert und durch  $\text{H}_2\text{O}$  hydrolysiert. Im Falle von Zirconium äußert sich dieses darin, daß keine Chemie reduzierter Verbindungen in wäßrigen Medien existiert [31].

Daher ist das Arbeiten unter striktem Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff in geeigneten Schutzgas-Handschuhkästen, unter Inertgas oder im Vakuum notwendig. Der verwendete Handschuhkasten arbeitet stationär und verfügt über ein Umwälzsystem für die Gasatmosphäre mit dem diese (Ar, *Messer-Griesheim*, 99.996% oder  $\text{N}_2$ , *Messer-Griesheim*, 99.996%) permanent durch einen Sauerstoffabsorber (aktiviertes Cu) und Molekularsieb strömt, wodurch der Gehalt an  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$  stets unter 1 ppm gehalten wird.

## 2.2.2 Käuflich erworbene Ausgangsverbindungen

Die im Rahmen dieser Arbeit benutzten Chemikalien, die als handelsübliche Produkte käuflich erworben wurden, sind mit Angabe der Lieferfirma und des Reinheitsgrades in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

**Tabelle 1:** Liste der käuflich erworbenen Ausgangsverbindungen

Verbindung	Lieferfirma	Reinheit	Verbindung	Lieferfirma	Reinheit
18-Krone-6	<i>Alfa Aesar</i>	>98%	FeI <sub>2</sub>	<i>Strem</i>	99.5%
ZrCl <sub>4</sub>	<i>Aldrich</i>	>99.5%	NiI <sub>2</sub>	<i>Strem</i>	99.5%
		< 50 ppm Hf	C	<i>Riedel-de-Haën</i>	>99.5%
Zr	<i>Strem</i>	99.5%	ZrH <sub>2</sub>	<i>Aldrich</i>	99%
Bromethan	<i>Acros</i>	>98%	1-Methylimidazol	<i>Aldrich</i>	>98%
Bor (amorph)	<i>Aldrich</i>	99.995%	I <sub>2</sub>	<i>Merck</i>	dopp. subl.
Schwefel	<i>Aldrich</i>	99.998%	Nb	<i>Chempur</i>	99.9%
Be	<i>Chempur</i>	99.5%	NaCl	<i>Strem</i>	99.999%
NaI	<i>Strem</i>	99%	KCl	<i>Chempur</i>	>99.9%
KI	<i>Chempur</i>	>99.9%	RbCl	<i>Strem</i>	99.8%
CsCl	<i>Chempur</i>	99.999%	CsI	<i>Chempur</i>	99.99%
La	<i>Chempur</i>	99.9%	NbCl <sub>5</sub>	<i>Chempur</i>	>99%
Al	<i>Merck</i>	>99.9%	Br <sub>2</sub>	<i>Merck</i>	>99.9%
Acetonitril	<i>Baker</i>	>99.5%	Diisopropylether	<i>Merck</i>	>98.5%
Ethylacetat	<i>Merck</i>	>99.5%	KSCN	<i>Aldrich</i>	>99%
[Ph <sub>4</sub> P]Br	<i>Fluka</i>	>97%			

## 2.2.3 Präparation und Reinigung der Ausgangsverbindungen

Da der Massenanteil der interstitiellen Atome in den untersuchten Cluster-Verbindungen, zumindest bei den leichten Hauptgruppenelementen, deutlich unter 1% liegt, ist es erforderlich, die Ausgangssubstanzen in der maximal erreichbaren Reinheit einzusetzen, um von definierten interstitiellen Atomen in den resultierenden Cluster-Phasen ausgehen zu können. Dieses erfordert umfangreiche Reinigungsschritte sowohl aller eingesetzten Chemikalien als auch sämtlicher eingesetzter Geräte zur Handhabung der Chemikalien. Die Synthese bzw. Reinigung der wichtigsten Ausgangsverbindungen geschieht folgendermaßen:

- **Elementares Zirconium-Pulver.** Es wird Hf-armes (Qualität: Reactor grade, crystal bar, max. 100 ppm Hf) Zirconium eingesetzt. Größere Stücke werden mechanisch zu ca. 1 mm dicken Blechen ausgewalzt und in 5 x 20 mm lange Streifen geschnitten. Diese werden mit einer Mischung aus 50% konz. HF, 25% konz. HNO<sub>3</sub> und 25% H<sub>2</sub>O (*Zirconiumreinigungslösung*) von oberflächlichen Verunreinigungen befreit, mit destilliertem Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet. In einer Hochvakuumanlage (Öl-Diffusionspumpe) werden dieser Zr-Streifen (ca. 5-8 g pro Ansatz) bei etwa 500°C in einem Schiffchen aus Molybdän in einem Quarzrohr mit Wasserstoff hydriert (bis zur Zusammensetzung von maximal ZrH<sub>2</sub>). Nach dem Erkalten läßt sich dieses Hydrid im Handschuhkasten leicht zerstoßen und mit einem 100-*mesh* Netz sieben. Das so hergestellte Pulver wird wieder in das Molybdänschiffchen gefüllt und unter Hochvakuum bei ~750°C zu einem oberflächenreichen und sehr reaktiven Zr-Pulver dehydriert.
- **ZrCl<sub>4</sub>.** ZrCl<sub>4</sub> wird käuflich in möglichst reiner Form erworben. Zur weiteren Reinigung wird es mehrfach in geeignet gestalteten Glasgefäßen sublimiert.
- **ZrBr<sub>4</sub> und ZrI<sub>4</sub>.** ZrBr<sub>4</sub> und ZrI<sub>4</sub> werden aus den Elementen synthetisiert [32]. In einem Quarzgefäß, das aus zwei senkrecht aufeinanderstehenden Rohren besteht, wird ein Ende mit kleinen Stücken aus Zr und das andere Ende mit dem elementaren Halogen (molares Verhältnis 1:3.8) (Halogenunterschuß) befüllt. Das Halogen wird dann mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und die Glasapparatur unter Hochvakuum zugeschweißt. Das Zr-haltige Ende wird dann in einem kleinen Rohr-Ofen auf ca. 500°C erhitzt und das halogenhaltige Rohrende mittels eines Wasserbades langsam und vorsichtig erwärmt. Dadurch diffundiert elementares Halogen zum Metall und reagiert dort zum Tetrahalogenid. Aufgrund der hohen Temperatur sublimiert dieses aus der Reaktionszone heraus und schlägt sich an kälteren Glaswandungen ab. Nach vollständigem Umsatz wird das Reaktionsprodukt im Handschuhkasten isoliert und zur weiteren Reinigung mehrfach im Hochvakuum sublimiert.
- **Alkali- und Erdalkalihalogenide.** Alkali- und Erdalkalihalogenide werden entweder käuflich erworben oder durch Umsetzung entsprechender Carbonate oder Hydroxide mit der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure und anschließender Entwässerung (zum Teil unter Zusatz von Ammoniumhalogeniden)

hergestellt. Die Reinigung erfolgt durch mehrstündiges Erhitzen im Hochvakuum auf  $500^{\circ}$ – $700^{\circ}$ C oder im Falle der Alkalihalogenide durch Hochvakuum-Sublimation in Tantalgefäßen.

- **Seltenerdmetallhalogenide.** Seltenerdmetallhalogenide werden über die sogenannten *Ammoniumhalogenid*-Methode synthetisiert [33].

Hierzu wird ein fein gepulvertes Gemisch aus Seltenerdoxid mit einem zwölffachen Überschuß an  $\text{NH}_4\text{X}$  umgesetzt, das überschüssige  $\text{NH}_4\text{X}$  absublimiert und das so erhaltene  $\text{SEX}_3$  (SE = Seltenerdmetall) durch mehrfaches Sublimieren in Tantalgefäßen gereinigt.

- **Lösungsmittel.** Acetonitril wird 24 Stunden über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  (3 g pro Liter) und anschließend über  $\text{CaH}_2$  gerührt. Dann wird unter Argon über eine Vigreux-Kolonnen auf zuvor im Vakuum getrocknetes Molekularsieb destilliert und im Schlenkkolben gelagert.

Diisopropylether wird über Na/K-Legierung getrocknet und über Molsieb gelagert.

- **Aluminiumhalogenide.** Aluminiumhalogenide werden ähnlich wie die Zirconiumhalogenide hergestellt.

$\text{AlCl}_3$  wird in einem Glasrohr, an das mehrere Ampullen senkrecht angeschmolzen sind, durch Umsetzung von reinstem Aluminium mit  $\text{HCl}$  in einem Korundschiffchen hergestellt.

$\text{AlBr}_3$  wird folgendermaßen hergestellt: In einem 250-ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter und Luftkühler werden 4 g (0.15 mol) hochreines und zerkleinertes Aluminiumblech vorgelegt. Die Apparatur wird an der Schlenk-Line evakuiert, ausgeheizt und anschließend mit Argon geflutet. Nach dem Abkühlen werden langsam 10.2 ml (0.4 mol) Brom zugetropft. Die Zutropfgeschwindigkeit wird so eingestellt, daß das gebildete  $\text{AlBr}_3$  gerade zu sieden anfängt und sich im Luftkühler abscheidet. Nach beendeter Zugabe wird nicht umgesetztes Brom im Vakuum ausgetrieben und das  $\text{AlBr}_3$  in den Kühler sublimiert. Zur weiteren Reinigung wird die Apparatur in die Inertgas-Box eingeschleust, das Rohprodukt in eine Sublimationsapparatur umgefüllt und sublimiert.

- **1-Ethyl-3-methylimidazolylbromid (1-Et-3-Me-Im-Br).** In einem 250-ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Magnetrührer und Tropftrichter mit

Septum wird unter Argon 30 ml (0.36 mol) 1-Methylimidazol vorgelegt und langsam 30 ml (0.4 mol) Bromethan zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird eine Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird überschüssiges Ethylbromid über die Schlenk-Line entfernt.

Der erhaltene weiße Feststoff wird in 30 ml trockenem Acetonitril gelöst und mit 20 ml Ethylacetat überschichtet. Nach Kühlen auf ca.  $-13^{\circ}\text{C}$  über Nacht wird der Feststoff von der überstehenden Lösung abdekantiert. Das weiße kristalline Produkt wird aus wenig Acetonitril umkristallisiert und sechs Stunden im Vakuum bei  $80^{\circ}\text{C}$  getrocknet [34].

Ausbeute: 48.9 g (0.26 mol), 71.1% (bezogen auf 1-Methylimidazol)

- **1-Ethyl-3-methylimidazolylbromid/ $\text{AlBr}_3$ -Schmelze.** Unter Schutzgas werden in einem Becherglas 6 g (0.031 mol) 1-Ethyl-3-methylimidazolylbromid eingewogen. Unter ständigem Rühren werden langsam 3.35 g (0.013 mol)  $\text{AlBr}_3$  zugegeben, wobei sich das Gemisch stark erwärmt. Es bildet sich eine farblose, hochviskose, ionische Schmelze, die mittels einer Spritze umgefüllt werden kann.

#### 2.2.4 Festkörperchemische Cluster-Synthesen

Die Synthese reduzierter Festkörperverbindungen früher Übergangsmetalle erfordert Gefäßmaterialien, die gegen starke Reduktionsmittel inert sind. Glas und Quarz kommen aufgrund der Reaktion von  $\text{SiO}_2$  mit den Metallen oberhalb von  $\sim 600^{\circ}\text{C}$  hierfür nicht in Frage. Daher werden alle Umsetzungen von Clusterverbindungen bei erhöhten Temperaturen in Niob- oder Tantalgefäßen durchgeführt. Hierzu werden Nb- bzw. Ta-Rohre von 8–12 mm Durchmesser und ca. 0.5 mm Wandstärke in Stücke von ca. 4 cm Länge geschnitten. Diese Rohrstücke werden zunächst mit einem Gemisch aus 25% konz. HF, 25% konz.  $\text{HNO}_3$  und 50% konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (*Tantal-Reinigungslösung*) gereinigt, mit destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  gespült und bei Raumtemperatur getrocknet. Dann wird ein Rohr-Ende mit einer Zange zugeedrückt und in einem speziell für diesen Zweck konstruierten Schweißgerät dicht zugeschweißt. Unter Inertgas im Handschuhkasten werden diese Ampullen mit den abgewogenen Ausgangssubstanzen gefüllt, die offenen Enden mit einer Zange verschlossen und gasdicht zugeschweißt. Bis zu 5 solcher Metallampullen werden dann zum Schutz vor Oxidation durch Luftsauerstoff in einem Quarzrohr eingeschlossen, dieses unter Hochvakuum

ausgeheizt und zugeschweißt. Die Umsetzungen erfolgen dann in Rohröfen bei Temperaturen zwischen 600° und 1000°C in Zeiträumen von 1–5 Wochen. Zum Abschluß der Synthesen werden die Quarzampullen aus den Öfen genommen und mit Wasser schnell abgeschreckt.

Zur Untersuchung der Reaktionsprodukte werden die Metallampullen im Handschuhkasten mittels einer Zange geöffnet, das Material herausgeholt und zunächst sorgfältig unter einem Mikroskop betrachtet. Zur ersten Charakterisierung wird dann von einem Teil des Materials eine Guinier-Aufnahme gemacht (Details: Siehe weiter unten) sowie eventuell vorhandene Einkristalle isoliert. Fallspezifisch schließen sich dann weitere Untersuchungen an.

### **2.2.5 Lösungsmittelchemische Cluster-Umsetzungen**

Präparative Details zur Synthese der im Rahmen dieser Arbeit behandelten Verbindungen sind in dem Kapitel 4 (Seite 127ff.) angegeben.

## **2.3 Einkristall-Röntgenstrukturanalysen**

Zur Messung von Röntgenbeugungsdaten werden Einkristalle der zu untersuchenden Verbindungen aufgrund ihrer Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit in einer Trocken-Schutzgasbox unter einem Mikroskop in Mark-Röhrchen (0.2–0.5 mm Durchmesser) mit Hilfe von APIEZON M-Fett eingeklebt. Die Röhrchen werden dann mit einem kleinen Gasbrenner zugeschweißt und die Enden zusätzlich mit Pizein abgedichtet.

Die Vermessung der Reflexintensitäten von Einkristallen erfolgt mit automatischen Diffraktometern unter Verwendung von MoK $\alpha$ -Strahlung. Im einzelnen wurden folgende Diffraktometer verwendet: Siemens P4 (Duisburg und Ames, IA, USA), Rigaku AFC6R (Ames, IA, USA), Enraf-Nonius CAD4 (Ames, IA, USA), Enraf-Nonius Kappa CCP (Dortmund) und Stoe IPDS (Köln).

Bei Messungen mittels der ersten drei Diffraktometer werden aus einer ersten Rotationsaufnahme die Positionen von bis zu 25 Reflexen entnommen, die dann rechnergesteuert gesucht und zentriert werden. Aus deren Positionen werden vorläufige Gitterkonstanten und eine vorläufige Orientierungsmatrix berechnet. Zur Überprüfung der Kristallqualität sowie der gefundenen Gitterkonstanten und Symmetrie werden Achsaufnahmen angefertigt. Zur Gewinnung präziser Gitterkonstanten und

einer genauen Orientierungsmatrix werden die Positionen von 12–30 Hochwinkelreflexen ( $2\theta > 20^\circ$ ) verfeinert. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgt dann rechnergesteuert im  $\theta$ - $2\theta$ - oder  $\omega$ - $2\theta$ -Scan-Verfahren. Zur Überprüfung der Orientierung und der Stabilität des Kristalls werden jeweils nach 99 bzw. 98 Reflexen ein oder zwei Referenzreflexe (checks) vermessen.

Die Datensätze werden dann in der Regel einer empirischen Absorptionskorrektur unterzogen. Hierzu werden  $\Psi$ -Scans von mehreren Reflexen aufgenommen, aus denen Parameter zur Absorptionskorrektur aller Reflexe ermittelt werden. Anschließend erfolgt durch Lorentz- und Polarisationskorrekturen die Reduktion der Daten zu Strukturamplituden.

Aus Intensitätsstatistiken und systematischen Auslöschungen werden Informationen über mögliche Raumgruppen abgeleitet.

Die Strukturlösung erfolgt, soweit nicht auf Atomkoordinaten ähnlich aufgebauter Strukturen zurückgegriffen werden kann, mit Hilfe DIREKTER METHODEN. Die so erhaltenen Modelle werden dann durch least-squares-Verfeinerungszyklen und anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen zu vollständigen Strukturmodellen weiterentwickelt.

Die einzelnen Rechenoperationen der Strukturlösungen und -verfeinerungen erfolgen, auf F- oder F<sup>2</sup>-Daten basierend, mit Hilfe der Programme/Programmpakete TEXSAN [93], Shelx-86 [101], ShelxTL-Plus [105], Shelx-93 [106] oder Shelx-97 [107].

Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen finden sich in den Kapiteln, in denen die Strukturen beschrieben sind.

## 2.4 Röntgenpulveruntersuchungen nach der Guinier-Methode

Zur ersten Identifizierung der Produkte der einzelnen festkörperchemischen Reaktionen, zur Gewinnung präziser Gitterkonstanten sowie zur Überprüfung der Reinheit von Ausgangssubstanzen werden Guinier-Pulveraufnahmen mit Hilfe von CuK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) auf Enraf-Nonius FR552-Kameras durchgeführt. Dazu wird unter Schutzgas die gemörserte Substanz mit einer kleinen Menge hochreinen Si-Pulvers, das als interner Standard dient, versetzt und zwischen zwei Klebestreifen (*Scotch-Tape*) auf einer passenden Metallhalterung befestigt. Diese wird dann schnell in der Kamera fixiert und ein einseitig beschichteter Röntgenfilm in

die Filmhalterung eingelegt. Nach Evakuierung der Kamera werden die Aufnahmen bei einer Generatorleistung von 45kV/27mA während einer Zeitspanne von 1.5-2 Stunden durchgeführt. Anschließend wird der Film entwickelt. Eine erste Identifizierung bekannter Phasen erfolgt durch direkten Vergleich mit Diagrammen, die mit Hilfe bekannter kristallographischen Daten vergleichbarer Verbindungen berechnet werden (Programm POW [35]), und deren Größe so skaliert ist, daß die Linien des Si-Standards des Filmes mit den berechneten übereinanderfallen.

Sobald eine Verbindung anhand der Übereinstimmung eines aus literaturbekannten Einkristalldaten berechneten mit einem experimentellen Guinier-Diagramm identifiziert worden ist, können präzise Gitterkonstanten dieser Verbindung berechnet werden. Dazu werden die Positionen einzelner Reflexe ausgelesen, mit Hilfe der literaturbekannten Verbindung indiziert und dann mittels least-squares Verfeinerungen die Gitterkonstanten berechnet. Da dieses üblicherweise über einen  $2\theta$ -Bereich von ca.  $5^\circ$  bis etwa  $80^\circ$  erfolgt, sind die so ermittelten Parameter häufig präziser als die von Einkristall-Untersuchungen stammenden Werte.

## 2.5 Chemische Analysen

Bei den Gemischthalogenid-Zirconiumverbindungen wurde in einigen Fällen die röntgenographisch bestimmte Halogenverteilung mittels einer chemischen Analyse überprüft.

Dazu werden potentiometrische Titrationsen von präzise ausgewogenen Mengen ausgesuchter Kristalle der jeweiligen Substanz durchgeführt. Diese werden jeweils in 0.1 M NaOH aufgelöst und mit 0.01 M AgNO<sub>3</sub> titriert.

## 2.6 Magnetische Untersuchungen

Magnetische Untersuchungen wurden im Rahmen der hier beschriebenen Arbeiten nur zur präzisen Charakterisierung der supraleitenden Verbindung Nb<sub>21</sub>S<sub>8</sub> durchgeführt. Alle Einzelheiten zu diesen Messungen sind in Kapitel 6, Seite 175ff. angegeben.

## 2.7 Berechnung elektronischer Strukturen – Bandstrukturrechnungen

Berechnungen der elektronischen Strukturen (Bandstrukturen) wurden an verschiedenen metallreichen Sulfiden (Kapitel 6, Seite 175ff.) und an Seltenerdmetallhalogeniden (Kapitel 5, Seite 149ff.) durchgeführt. Hierzu wurde die Extended-Hückel Methode in der Tight-Binding Näherung benutzt [36,37]. Diese ist in dem Programm EHMACC (Extended- Hückel Molecular and Cystal Calculations) [38] implementiert, welches auf IBM-kompatiblen PC's eingesetzt wird [39]. Die Einzelheiten zu den einzelnen Rechnungen sind in den entsprechenden Kapiteln angegeben. Neben der Extended-Hückel Methode wurden in dem Fall der supraleitenden Verbindung Nb<sub>21</sub>S<sub>8</sub> auch Rechnungen mit Hilfe der LMTO-Methode durchgeführt. Einzelheiten hierzu sind im Kapitel 6, Seite 175ff. angegeben.

# 3 Reduzierte Zirconiumhalogenide

## 3.1 Stand der Forschung

Die verschiedensten generellen Aspekte der Chemie von Metall-Clustern sind in verschiedenen Büchern und Übersichtsartikeln beschrieben und diskutiert worden. Eine Auswahl ist in den Referenzen [1–4, 8–17] zu finden.

Übersichtsartikel, welche insbesondere die Cluster-Chemie des Zirconiums zum Inhalt haben, finden sich in den Literaturstellen [18–22].

### 3.1.1 Struktursystematik

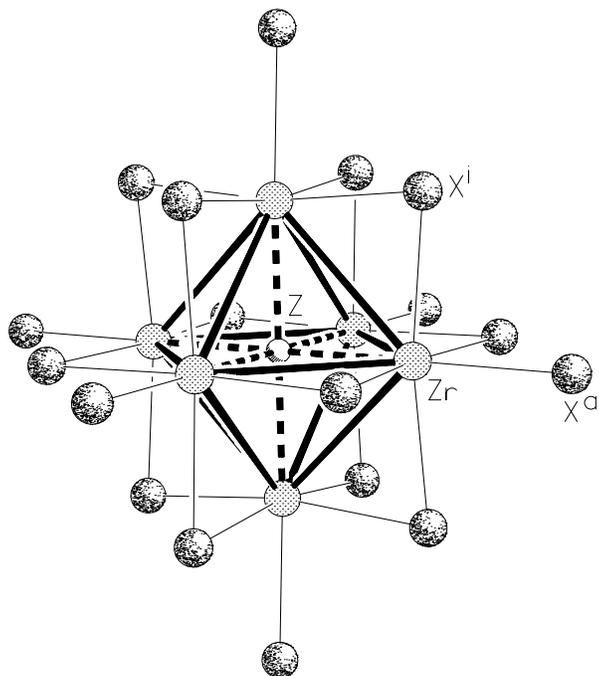
Die äußerst vielfältige Strukturchemie reduzierter Zirconiumhalogenide wird dominiert von Clustern des Typs  $[(Zr_6Z)X_{12}^i]$  mit  $X^i = Cl, Br$  oder  $I$ , die  $(Zr_6Z)$ -Metalloctaeder enthalten, deren 12 Kanten von den sogenannten *inneren* Halogenatomen  $X^i$  überbrückt sind. Jede Spitze der Metalloctaeder ist an ein weiteres, *äußeres* Halogenatom  $X^a$  gebunden. Von diesem  $M_6X_{12}$ -Typ sind diejenigen Cluster zu unterscheiden, die zu dem sogenannten  $M_6X_8$ -Typ gehören, in dem 8 X-Atome über den Oktaederflächen angeordnet sind.

Im Gegensatz zu vergleichbaren Cluster-Verbindungen der im Periodensystem benachbarten Elemente Niob bzw. Tantal, Molybdän und Wolfram enthalten alle bisher charakterisierten Vertreter in den Zirconiumoktaedern interstitielle Heteroatome Z, die offensichtlich für die Stabilität dieser Verbindungen essentiell sind. Die Vielzahl unterschiedlicher Interstitials, welche in Zr-Cluster-Verbindungen eingebaut wurden, ist erstaunlich. Gesichert sind die folgenden Elemente:

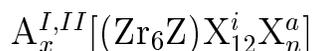
H						Be	B	C	N
							<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>
								<b>Ge</b>	
<b>K</b>	<b>Cr</b>	Mn	Fe	Co	Ni				

Hiervon wurden die fett dargestellten Elemente bisher ausschließlich in Zirconiumiodiden nachgewiesen. Exemplarisch ist eine  $[(Zr_6Z)X_{12}^iX_6^a]$ -Einheit in Abbildung 1 dargestellt.

Von wenigen Ausnahmen abgesehen, lassen sich die reduzierten Zr-Halogenide durch die Formel



**Abbildung 1:** Aufbau eines  $[(Zr_6Z)X_{12}X_6^a]$ -Clusters mit Z-zentrierter oktaedrischer Metalleinheit.



mit  $A^{I,II}$  = Kation der Gruppe 1 oder 2,  $X = \text{Cl, Br oder I}$ , und  $0 \leq x, n \leq 6$

beschreiben. Die Alkali- oder Erdalkalimetallkationen A sind in geeigneten, durch Halogenatome abgeschirmten Hohlräumen in den Strukturen eingebettet und tragen mit zur Elektronenbilanz der Verbindungen bei.

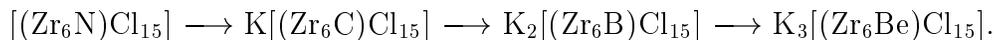
Wie systematische Untersuchungen ergeben haben und wie im folgenden Kapitel *Bindungsverhältnisse* näher beschrieben ist, liegen dann stabile Verbindungen vor, wenn 14 Elektronen (beim Vorliegen eines Hauptgruppenelement-Interstitials) bzw. 18 (bei einem Nebengruppenelement-Interstitial) Cluster-zentrierte Elektronen (CZE) für die Besetzung der bindenden Metall-Metall und Metall-Interstitial-Orbitale zur Verfügung stehen. Aus dieser Forderung nach 14 bzw. 18 CZE heraus lassen sich systematisch einzelne, klar unterscheidbare Verbindungsfamilien entwickeln. In kationenfreien Verbindungen führt die schrittweise Einführung elektronreicherer Interstitials ( $\text{Be} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C} \dots$ ) zu Verbindungen, in denen schrittweise mehr Halogenatome pro Cluster vorliegen:



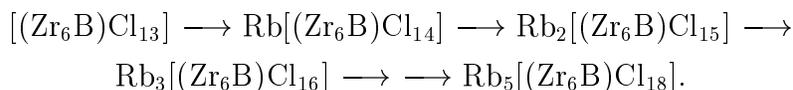
Analog erhält man beim Vorliegen eines Kations durch Variation von Z und n die Verbindungsreihe



Eine entsprechende schrittweise Veränderung von Z und x liefert:



Schließlich ergibt die sukzessive Veränderung von n und x bei gleichem Z die Serie



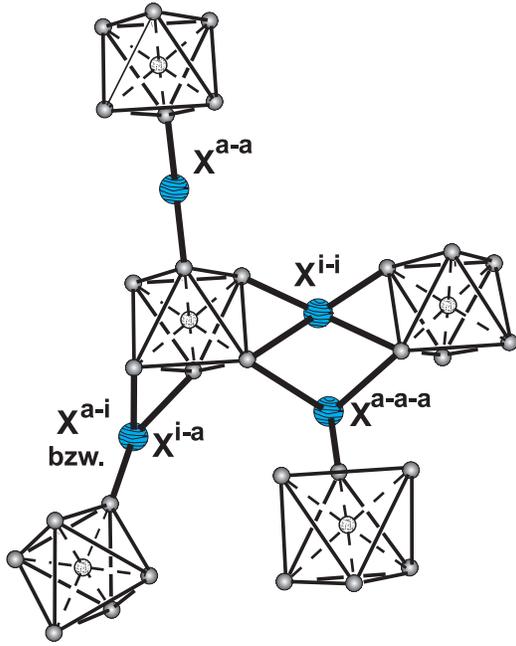
Die einzelnen Cluster-Verbindungen, von denen bisher weit über 150 Vertreter charakterisiert werden konnten, kristallisieren in mehr als 35 unterschiedlichen Strukturtypen.

Für den Grenzwert  $n = 6$  in der oben angegebenen allgemeinen Formel erhält man erwartungsgemäß isolierte  $[(\text{Zr}_6\text{Z})\text{Cl}_{18}]$ -Cluster, die z.B. in den Verbindungen  $\text{Rb}_5[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{18}]$  [24],  $\text{Rb}_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]$  [25],  $\text{K}_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Br}_{18}]$  [26] und  $\text{Li}_6[(\text{Zr}_6\text{H})\text{Cl}_{18}]$  [27] vorliegen.

Für alle Werte  $n \leq 5$  kommt es notwendigerweise zu einer Verknüpfung von Clustern über Halogenbrücken, wobei zunächst  $X^a$ -Atome, dann bei kleineren n auch innere Halogenatome  $X^i$  Brückenfunktionen erfüllen. Je nach Art der Verknüpfung bilden sich völlig unterschiedliche Cluster-Netzwerke aus. Die bisher gefundenen Verknüpfungsmodi sind schematisch in Abbildung 2 skizziert.

In Verbindungen mit  $n = 5$  bilden zwei  $X^a$ -Halogenatome pro Cluster  $X^{a-a}$ -Brücken aus, was durch die Formel  $[(\text{Zr}_6\text{Z})\text{X}_{12}^i\text{X}_4^a\text{X}_{2/2}^{a-a}]$  beschrieben wird. In den bisher charakterisierten Verbindungen  $\text{Ba}_2[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{17}]$  [28] und  $\text{Ba}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{17}]$  [26] liegen lineare Clusterketten vor.

Eine Verringerung um ein Halogenatom pro Cluster führt zum Konnektivitätsmuster  $[(\text{Zr}_6\text{Z})\text{X}_{12}^i\text{X}_2^a\text{X}_{4/2}^{a-a}]$ , welches z.B. in der Verbindung  $\text{Na}_4[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{Cl}_{16}]$  realisiert ist. Hier liegen gewellte Schichten zweidimensional verbrückter Cluster vor [29].

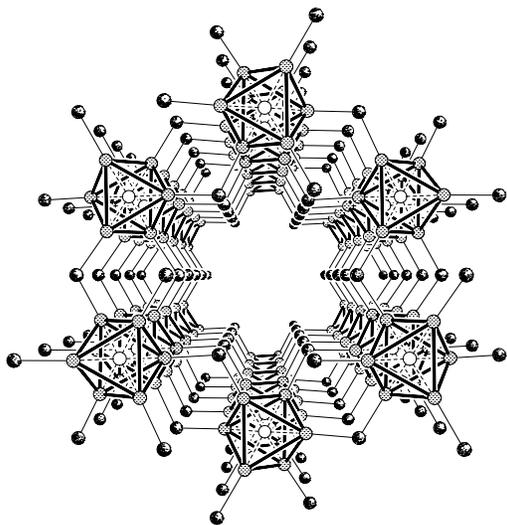


**Abbildung 2:** Schematische Darstellung der möglichen Verknüpfungsmodi von  $[(Zr_6Z)X_{12}^i]$ -Clustern (der besseren Übersicht wegen ohne  $X^i$ ).

Die Klasse der Verbindungen für  $n = 3$  mit der Konnektivität  $[(Zr_6Z)X_{12}^i X_{6/2}^{a-a}]$ , in der alle exo- Halogenatome verbrückende Funktionen erfüllen, zeichnet sich durch eine besondere Vielfalt unterschiedlicher Strukturtypen aus. In dem kubischen  $[(Zr_6Co)Cl_{15}]$  bzw.  $[(Zr_6Ni)Cl_{15}]$  wird ein Netzwerk zweier, sich durchdringender  $ReO_{6/2}$ -Gitter, in denen die  $[(Zr_6Co)Cl_{12}^i]$ -Cluster die Re-Atome ersetzen, gefunden [30]. Dieser Strukturtyp ist eng mit dem von  $[Nb_6F_{15}]$  verwandt [40], in dem alle inter-Cluster-verbrückenden Halogenatome lineare Brücken ausbilden. An dieser Stelle seien auch die Verbindungen  $[(Th_6Z_z)Br_{15}]$  ( $Z = H$  oder  $D$ ,  $z = 5$  oder  $7$ ) genannt, die ebenfalls in diesem Strukturtyp kristallisieren [41–43]. Die H- bzw. D-Atome sind statistisch über den 8 Thorium-Dreiecksflächen verteilt. Deren Dynamik wurde eingehend mittels NMR-Untersuchungen studiert [44].

Mit Mn bzw. Fe als Interstitials erhält man diesen Strukturtyp, wenn zusätzliche Lithium-Ionen vorhanden sind:  $Li_2[(Zr_6Mn)Cl_{15}]$  bzw.  $Li[(Zr_6Fe)Cl_{15}]$  [30]. Das Vorliegen kleinerer Interstitials (N oder C, mit Natrium als Kation) resultiert in einer geringfügig anderen Struktur, die sich von der des  $[Ta_6Cl_{15}]$  [45] ableitet und in den Verbindungen  $[(Zr_6N)Cl_{15}]$  sowie  $Na_{0.5}[(Zr_6C)Cl_{15}]$  realisiert ist [46]. Größere Alkalikationen als Natrium setzen größere Hohlräume in den Cluster-Netzwerken voraus, was zu offeneren Strukturen als den bisher beschriebenen führt. In diese Gruppe fallen u.a. die Verbindungen  $K[(Zr_6C)Cl_{15}]$  und  $CsK[(Zr_6B)Cl_{15}]$  [47]. Ein weiterer, kürzlich gefundener Vertreter der Verbindungsklasse mit  $n = 3$  ist  $Rb_5[(Zr_6Be)Br_{15}]$  [48]. In dieser Verbindung liegen ausschließlich gewinkelte  $Br^{a-a}$ -

Brücken vor, wodurch eine Tunnelstruktur erreicht wird, in der Rb-Kationen das Innere der Tunnel ausfüllen. Abbildung 3 zeigt einen Ausschnitt dieser Cluster-Struktur.



**Abbildung 3:** [001]-Ansicht eines Ausschnitts der Struktur von  $\text{Rb}_5[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{Br}_{15}]$  [48] (Zr regulär, Br irregulär gepunktet; ohne  $\text{Br}^i$  und Rb).

Ein anderes, relativ offenes Cluster-Netzwerk wird durch die Struktur von  $\text{Cs}_3[\text{ZrCl}_5][(\text{Zr}_6\text{Mn})\text{Cl}_{15}]$  definiert, in der die Cluster in einer verzerrten Variante eines primitiven  $\text{ReO}_3$ -Gitters (eine Hälfte der kubischen  $[(\text{Zr}_6\text{Co})\text{Cl}_{15}]$ -Struktur) vorliegen [49]. Interessanterweise existieren in dieser Struktur isolierte  $\text{ZrCl}_5^\ominus$ -Anionen. Die einzelnen Strukturteile korrespondieren mit einem rhomboedrischen Perowskit  $\text{ABX}_{6/2}$ . Verwandte Bromide ohne  $\text{ZrX}_5^\ominus$ -Ionen sind  $\text{Cs}_3[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Br}_{15}]$  und  $\text{Cs}_{3,4}[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{15}]$  [50]. Ein weiterer Strukturtyp ist in den Verbindungen  $\text{K}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]$  und  $\text{K}_3[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{Cl}_{15}]$  [51] realisiert.

Diese Beispiele zeigen, wie empfindlich unter der einschränkenden Bedingung einer optimalen Cluster-Elektronenzahl der Aufbau der einzelnen Cluster-Netzwerke von einzelnen Parametern wie der Größe des Interstitials, der Art und Anzahl der Kationen und der Art des Halogens abhängen. Die bisher schon vorgefundene Vielfalt ist bemerkenswert.

Bei dem nächsten Schritt der Verringerung der Anzahl der Halogenatome pro Cluster, d.h. für  $n \leq 2$ , wird es notwendig, innere Halogenatome in inter-Cluster-Brücken als dreifach koordinierte  $\text{X}^{i-a}$  bzw.  $\text{X}^{a-i}$  mit einzubeziehen. So kommt man zu der orthorhombischen  $\text{A}[(\text{Zr}_6\text{Z})\text{X}_{14}]$ -Struktur, die eine aufgefüllte Variante der  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}]$ -Struktur [52] darstellt. In ihr sind die Cluster gemäß  $[(\text{Zr}_6\text{Be})\text{X}_{10}^i\text{X}_{4/2}^{a-a}\text{X}_{2/2}^{i-a}\text{X}_{2/2}^{a-i}]$  verknüpft. Experimentell nachgewiesen sind bisher die kationenfreien Verbindungen

mit  $Z = C$  und Fe für  $X = Cl, Br$  und  $I$  sowie mit  $Z = B$  und Mn für  $A = Li \cdots Cs$  und Tl, ebenfalls für  $X = Cl, Br$  und  $I$  sowie zusätzlich Iodide mit  $Z = Al, Si, Ge, P, K, Cr$  und  $Co$  (siehe Seite 26) [27, 53–55, 57, 58, 94, 96]. In diesem Strukturtyp findet man auch die bisher einzige Cluster-Verbindung des Titans mit zentrierter, oktaedrischer  $(Ti_6Z)$ -Einheit:  $[(Ti_6C)Cl_{14}]$  [56].

Für  $n = 1$  existiert eine Struktur, die in den Verbindungen  $[(Zr_6B)Cl_{13}]$  und  $K[(Zr_6Be)Cl_{13}]$  verwirklicht ist, jedoch zu Beginn dieser Arbeiten in der Literatur nur kurz erwähnt wurde [22, 26]. Eine ausführliche Diskussion findet sich in Ref. [23] und in Kapitel 3.4. Das Besondere an dieser Struktur ist das Vorliegen dreifach verbrückender  $Cl^{a-a-a}$ - sowie vierfach verbrückender  $Cl^{i-i}$ -Funktionalitäten.

Schließlich existieren für  $n = 0$  Verbindungen der Formel  $[(Zr_6Z)Cl_{12}]$ , in denen die Cluster ausschließlich über  $X^{a-i}$ -bzw.  $X^{i-a}$ -Halogenatome verknüpft sind:  $[(Zr_6Z)X_6^i X_{6/2}^{i-a} X_{6/2}^{a-i}]$ . Vertreter existieren für alle drei Halogenatomtypen und für  $Z = H, Be, B$  und  $C$  [57, 58].

Außer den schon weiter oben beschriebenen Verbindungen  $Cs_3[ZrCl_5][(Zr_6Mn)Cl_{15}]$  gibt es zwei weitere Beispiele, in denen komplexe Ionen die Ladung der Zr-Clustereinheiten kompensieren:  $[A_4^I Br]_2[(Zr_6Z)Br_{18}]$  (mit  $A^I = Na - Cs$ ;  $Z = H, Be, B, Mn$ ) und  $[A_4^I Br][(Zr_6B)Br_{16}]$  (mit  $A^I = K, Cs$ ) [59]. Sie enthalten komplexe Kationen  $[A_4 Br]^{3\oplus}$ , in denen das zentrale  $Br^\ominus$ -Ion tetraedrisch von 4  $A^\oplus$  umgeben ist. Diese Komplexkationen sind in tunnelähnlichen Hohlräumen eingebaut, die durch die Cluster-Strukturen definiert sind.

Zu diesen Verbindungen gehören auch Vertreter mit zusätzlichen oktaedrisch koordinierten Kationen, die bei den Chloriden in zwei unterschiedlichen Strukturtypen vorkommen. In einer rhomboedrischen Struktur finden sich Verbindungen der allgemeinen Formel  $A_n[MCl_6][(Zr_6Z)Cl_{12}]$  für  $A = K, Rb, Cs$ ;  $n = 1, 2$ ;  $M = Ca, Ba, La$  und  $Z = B, C, Mn$ , und  $Fe$ .

Der zweite, trigonale Strukturtyp leitet sich von dem des  $Cs_2[LuCl_6][Nb_6Cl_{12}]$  [63] ab und ist realisiert in  $Cs_2[LaCl_6][(Zr_6C)Cl_{12}]$  und  $Rb_2[LaCl_6][(Zr_6Fe)Cl_{12}]$  [60].

Zusätzlich wurden strukturell charakterisiert:

- 1)  $K_2[ZrCl_6][(Zr_6Z)Cl_{12}]$  für  $Z = H$  und  $Be$  [60],
- 2) ein Iodid  $Cs[ZrI_6][(Zr_6B)I_{12}]$  [61] und
- 3) eine Verbindung für  $A = M$ :  $Ba_2[BaCl_6][(Zr_6Be)Cl_{12}]$  [62].

In den bisher referierten Zr-Cluster-Verbindungen sind die interstitiellen Atome  $Z$  ziemlich genau in den Zentren der  $Zr_6$ -Oktaeder angeordnet. Ausnahmen

hiervon finden sich in den wenigen bisher charakterisierten H-haltigen Verbindungen  $[(\text{Zr}_6\text{H})\text{X}_{12}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) [57, 64],  $\text{K}_2[\text{ZrCl}_6][(\text{Zr}_6\text{H})\text{Cl}_{12}]$  (siehe oben) [60] und  $\text{Li}_6[(\text{Zr}_6\text{H})\text{Cl}_{18}]$  [25]. Energetisch günstige Zr–H-Bindungen werden bei Abständen von  $\sim 2.1 \text{ \AA}$  gefunden (z.B. in  $\text{ZrH}_2$  [65]), ein Wert, der um ca.  $0.16 \text{ \AA}$  kürzer ist als der Abstand jedes Zr-Atoms zum Oktaedermittelpunkt. Dieses führt zu einer Mobilität des H-Atoms im Clusterzentrum, die durch die Relaxationscharakteristik des  $^1\text{H}$ -NMR-Signals bei Raumtemperatur sowie durch Untersuchungen des Schwingungsverhaltens mittels inelastischer Neutronenstreuung experimentell nachgewiesen wurde. Diese Untersuchungen ergaben, daß das interstitielle H-Atom bevorzugt in einer  $\mu_3$ -Anordnung über den inneren Dreiecksflächen eines jeden Clusters sitzt [66, 67].

Wie aus diesem Überblick deutlich wird, sind es insbesondere die reduzierten Zirconiumchloride, die sich durch eine bemerkenswerte Strukturvielfalt auszeichnen, wobei Vertreter für alle Werte von  $n \leq x$ ,  $n \leq 6$  gefunden werden. Dieses gilt auch für die Bromide, bei denen aber interessanterweise einige Strukturtypen gefunden werden, die sich bisher weder als Chloride noch als entsprechende Iodide realisieren ließen. Dagegen existieren Zirconiumiodide nur in den beiden  $[(\text{Zr}_6\text{Z})\text{I}_{12}]$ - und  $\text{A}[(\text{Zr}_6\text{Z})\text{I}_{14}]$ -Familien, d.h. für  $n = 0$  und  $2$ , jedoch mit einer etwas größeren Vielfalt an interstitiellen Atomen (siehe Tabelle 3.1.1, Seite 26). Zirconiumfluorid-Cluster sind bisher nicht bekannt.

Im Vergleich zu der ausgedehnten Cluster-Chemie des Zirconiums existiert (bisher) nur eine moderate Chemie reduzierter Hafniumhalogenide. Alle bisher strukturell charakterisierten Beispiele mit  $\text{Z} = \text{C}$  und  $\text{B}$  sind isotyp zu den entsprechenden Zirconiumverbindungen aufgebaut [68].

Zum Abschluß dieser Übersicht über die Strukturchemie reduzierter Zirconiumhalogenide sollen auch die wenigen binären Verbindungen nicht unerwähnt bleiben. So existieren Halogenide des dreiwertigen Zirconiums  $\text{ZrX}_3$  für  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  und  $\text{I}$ . Ursprünglich waren diese Verbindungen wie auch andere Trihalogenide der Metalle der 5. – 8. Nebengruppe der  $\beta$ - $\text{TiCl}_3$ -Struktur zugeschrieben worden, in der flächenverknüpfte  $\text{ZrX}_6$ -Oktaeder mit gleichlangen Zr–Zr-Abständen vorliegen [69]. Spätere Untersuchungen zeigten jedoch, daß in diesen Verbindungen, wie auch in  $\text{Cs}_3\text{Zr}_2\text{I}_9$  [70], Metall-Dimere vorliegen, entsprechend der  $\text{RuBr}_3$ -Struktur [71].

Halogenide des zweiwertigen Zirconiums sind charakterisiert für  $\text{X} = \text{Cl}$  und  $\text{Br}$  und kristallisieren in einer Schichtstruktur mit X–Zr–X-Abfolge, in der die Metalla-

tome trigonal prismatisch koordiniert sind (3R-MoS<sub>2</sub>-Typ [69]). Von diesen Verbindungen existieren verschiedene Polytypen, die sich in der Anordnung der Atomebenen zueinander unterscheiden [72, 73]. Vergleichbare Iodide sind strukturell anders aufgebaut. Sie treten in zwei Formen auf ( $\alpha$  und  $\beta$ ) und enthalten Iodatomschichten, in denen Zickzack-Ketten aus Zirconium vorliegen ( $\beta$ -MoTe<sub>2</sub>-Typ [69]), wobei sich die beiden Formen in der Stapelfolge der Iodatomschichten unterscheiden [74, 75].

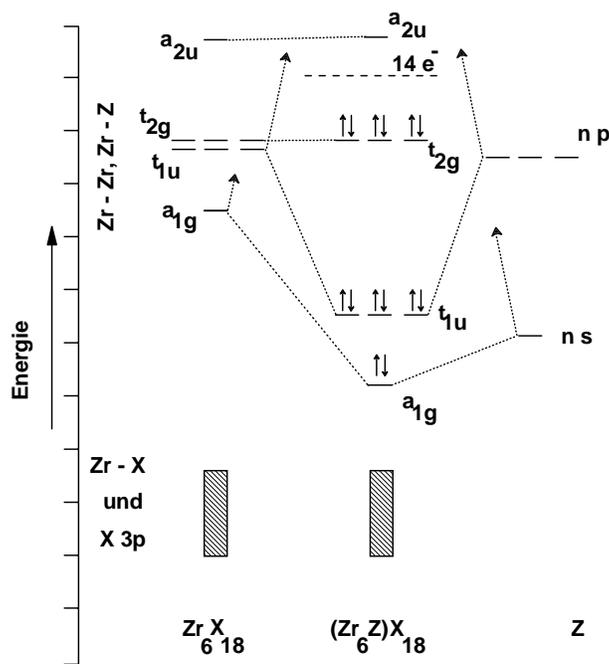
Aus homoatomaren Schichten sind auch die Monohalogenide ZrX mit X = Cl und Br aufgebaut. In ihnen liegen Metalldoppelschichten vor, die sich mit Halogenatomschichten abwechseln:  $\cdots\text{X-Zr-Zr-X}\cdots$  [76, 77]. Diese Struktur läßt sich durch Kondensation von Zr<sub>6</sub>X<sub>8</sub>-Clustern herleiten, in denen die X-Atome die Dreiecksflächen der Zr-Oktaeder überbrücken. Aufgrund des Schichtaufbaus sind diese Verbindungen in der Lage, weitere Atome zu intercalieren. Entsprechende Umsetzungen führten zu ZrXH<sub>0...1</sub> bzw. ZrXD<sub>0...1</sub> [78–82], ZrXC<sub>0...1</sub> [83, 84] Zr<sub>2</sub>X<sub>2</sub>N [84] bzw. A<sub>x</sub><sup>I</sup>ZrXN [85–87]. Die zuletzt genannten Verbindungen haben ein ausgedehntes wissenschaftliches Interesse aufgrund ihrer Supraleitfähigkeit hervorgerufen [88].

Schließlich soll eine Verbindung hier Erwähnung finden, die weder in die große Familie von Zr-Verbindungen mit oktaedrischen Metalleinheiten noch in die kondensierter Cluster passt, nämlich Zr<sub>12</sub>Al<sub>4</sub>Cl<sub>51</sub> [89]. Sie ist das bisher einzige Beispiel einer Festkörperverbindung, in der durch Halogenidionen abgeschirmte Zr<sub>3</sub>-Dreiecke vorliegen. Allerdings konnte sie bisher nicht vollständig charakterisiert werden.

Von dem schwersten zur Gruppe 4 gehörenden Metall, dem Thorium, existieren neben den weiter oben erwähnten [(Th<sub>6</sub>H<sub>5,7</sub>)Br<sub>15</sub>]-Beispielen Verbindungen der Formel [(Th<sub>6</sub>C)Br<sub>14</sub>], [(Th<sub>6</sub>Z)Br<sub>15</sub>] mit Z = Mn, Fe, Co, Ni [41] und die Verbindungen A[(Th<sub>12</sub>N<sub>6</sub>)X<sub>29</sub>] mit A = Li $\cdots$ Rb; X = Cl und Br [90, 91].

### 3.1.2 Bindungsverhältnisse

Um die spezifischen Bindungsverhältnisse der Verbindungsklasse der reduzierten Zirconiumhalogenide verständlich zu machen, wurden schon frühzeitig theoretische Berechnungen (Extended-Hückel) an einzelnen Vertretern durchgeführt [16, 96]. Hierbei galt das Interesse zunächst der Klärung der Frage, welche Rolle das jeweilige interstitielle Atom im Zentrum der Zr-Oktaeder spielt. Abbildung 4 zeigt das Molekülorbital- (MO-) Diagramm für den Aufbau einer  $[(Zr_6Z)X_{18}]$ -Einheit, das resultiert, wenn in das Zentrum einer oktaedrischen  $[Zr_6X_{18}]$ -Einheit ein Hauptgruppenelementatom Z eingesetzt wird.



**Abbildung 4:** MO-Wechselwirkungsdiagramm eines leeren  $Zr_6X_{18}$ -Clusters mit einem Hauptgruppenelementatom [16].

Links sind die Fragment-Orbitale für einen leeren  $[Zr_6X_{18}]$ -Cluster gezeigt, während rechts die Valenz-Atomorbitale (ein s- und drei p-Orbitale) eines Hauptgruppenatoms Z schematisch skizziert sind. Die nichtbindenden 3p-Orbitale der Halogenatome und die bindenden Zr-X-MO's der  $[Zr_6X_{18}]$ -Einheit liegen in dicht-

ter Abfolge bei niedriger Energie und sind als geschlossener Block dargestellt. Die Molekülorbitale unterhalb des HOMO's sind prinzipiell Zr- und Z-zentriert und energetisch klar von denen, die deutliche Halogenbeiträge enthalten, getrennt. Hierbei handelt es sich um insgesamt 7 Molekülorbitale. Diese Anzahl wird durch den Einbau eines interstitiellen Atoms nicht verändert, wie aus der Orbitalabfolge für die  $[(Zr_6Z)X_{18}]$ -Einheit in der Mitte von Abbildung 4 ersichtlich ist. Der Aufbau von Molekülorbitalen aus den Fragmentorbitalen der  $[(Zr_6Z)X_{18}]$ -Einheit und den Atomorbitalen von Z erfolgt notwendigerweise unter Erhaltung der Symmetrie. Das  $t_{1u}$ -Fragmentorbital bildet ein bindendes und ein antibindendes MO mit den p-Atomorbitalen, und das  $a_{1g}$ -Orbital wechselwirkt mit dem s-Atomorbital. Hierbei kommt es zu einer starken energetischen Absenkung der neu gebildeten bindenden MO's. In der MO-Abfolge für  $[(Zr_6Z)X_{18}]$  liegen erste antibindende Orbitalanteile (Zr-Zr-bindend, aber Zr- $X^i$ - $\pi^*$ -antibindend) in dem  $a_{2u}$ -Orbital vor. Das bedeutet, daß dann eine maximal stabilisierte Verbindung vorliegt, wenn das  $t_{2g}$ -Orbital als HOMO vollständig mit Elektronen besetzt ist. Wie der Abbildung 4 entnommen werden kann, ist dies erreicht, wenn 14 Elektronen in den 7 metallzentrierten Orbitalen vorliegen. Damit ergibt sich eine einfache Valenzelektronenabzählregel für stabile Verbindungen:

$$\begin{aligned} \text{Anzahl Elektronen in metallzentrierten Orbitalen} = \\ (6 \times 4 \text{ (Zr)} + \text{Anzahl Valenzelektronen des Interstitials} \\ + 1 \text{ Elektron pro Halogenatom}) \\ - (2 \times \text{Anzahl der Halogenatome}). \end{aligned}$$

Beispiel:

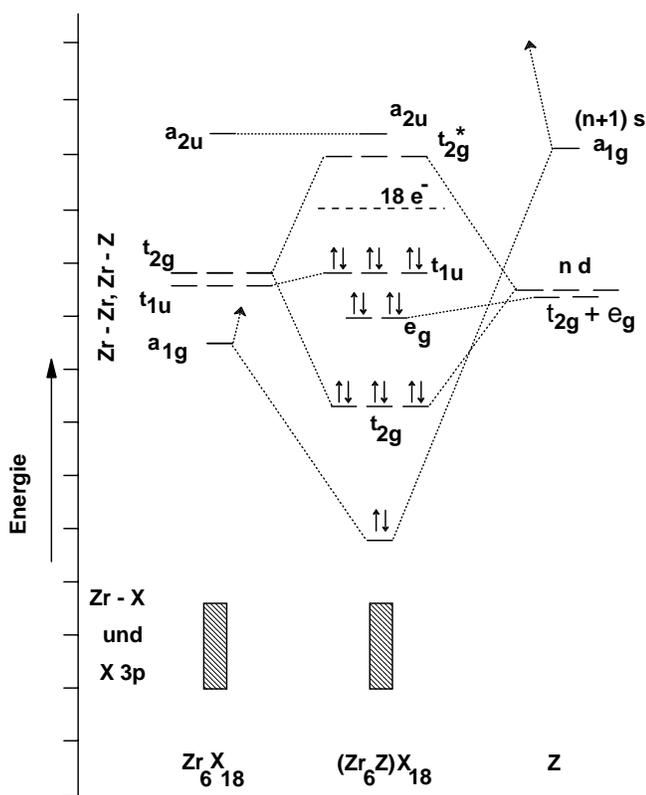
$$\begin{aligned} & [(Zr_6C)Cl_{14}]: \\ (6 \times 4) \text{ (Zr)} + 4 \text{ (C)} + (14 \times 1) \text{ (Cl)} - (14 \times 2) \text{ (Cl}^-) &= 14 \\ & \leadsto \text{stabile Verbindung.} \end{aligned}$$

Unterschiedliche Halogenatome X ändern dieses Bild prinzipiell nicht, da es im wesentlichen auf der Symmetrie der Atomanordnung basiert, die sich in allen Fällen nicht wesentlich verändert. Nur die energetischen Abstände der einzelnen Orbitale werden beeinflußt.

Die antibindenden  $\pi^*$ -Anteile im  $a_{2u}$ -Orbital werden um so geringer, je weiter die Metallatome von den umgebenden  $X^i$ -Atomen entfernt sind (Matrix-Effekte [19, 20,

95]). Das heißt, je größer die X-Atome sind und je kleiner das Z-Atom ist, desto weiter ist das  $a_{2u}$ -Orbital abgesenkt und damit stabilisiert. Dies ist mit der Beobachtung im Einklang, daß Verbindungen mit 15 bzw. 16 CZE überwiegend bei den Iodiden (großes X) mit kleinen Interstitials gefunden werden, so z.B. in  $[(Zr_6B)I_{12}]$  (15 CZE) oder  $[(Zr_6C)I_{12}]$  (16 CZE).

Eine analoge Herleitung für ein Nebengruppenelement der 3d-Reihe mit einem 4s- und fünf 3d-Valenzorbitalen führt zu dem MO-Wechselwirkungsdiagramm in Abbildung 5.



**Abbildung 5:** MO-Wechselwirkungsdiagramm eines leeren  $[Zr_6X_{18}]$ -Clusters mit einem Nebengruppenelementatom [16].

Einzig die beiden Atomorbitale mit  $e_g$ -Symmetrie finden kein Orbital gleicher Symmetrie in der  $Zr_6X_{18}$ -Einheit, so daß sie als nichtbindende Orbitale im Bereich der Zr-Zr- und Zr-Z-bindenden Orbitale vorliegen. Dadurch erhöht sich die Zahl der bindenden (+nichtbindenden) Zustände von 7 auf 9, so daß nun 18 Elektronen zum Auffüllen benötigt werden. Aufgrund dieses Unterschiedes von 4 Valenz-

elektronen zwischen Hauptgruppen- und Nebengruppenelement-Interstitials, der zu elektronisch vergleichbaren Zuständen führt, kommt es, daß Element-Paare wie B und Mn, C und Fe oder N und Co isostrukturelle Verbindungen bilden, in denen jeweils alle stabilisierenden MO-Zustände besetzt sind (closed-shell). Diese elektronischen Zusammenhänge bilden letztendlich die Basis dafür, daß systematisch Verbindungsfamilien formuliert und durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen synthetisiert werden können [19].

## 3.2 Forschungsziele

Wie aus der vorausgehenden Übersicht deutlich wird, sind mehrere unterschiedliche strukturbestimmende Faktoren für die Ausbildung einer spezifischen Zirconium-Cluster-Struktur verantwortlich. Neben der Notwendigkeit, die Cluster-zentrierten Orbitale durch eine geeignete Kombination der Art des Interstitials, der Anzahl (und Ladung) der Kationen und der Anzahl der Halogenidionen pro Cluster mit 14 bzw. 18 Elektronen zu füllen, spielen weitere Faktoren wie z.B. die Größe der Halogenatome eine wichtige Rolle. Dies wird darin deutlich, daß reduzierte Zirconiumiodide bisher ausschließlich in den beiden  $[(Zr_6Z)I_{12}]$ - und  $[(Zr_6Z)I_{14}]$ -Strukturfamilien vorkommen oder auch darin, daß von Zr-Bromiden einige Strukturen gefunden wurden, die sich als Chloride (bisher) nicht herstellen ließen (z.B.  $Rb_5[(Zr_6Be)Br_{15}]$ ).

Diese Erkenntnisse lassen den Schluß zu, daß neue Zirconium-Cluster-Strukturen in chemischen Systemen gefunden werden können, in denen zwei Halogenarten mit unterschiedlichen Atomradien vorliegen.

Das Ziel dieser Untersuchungen ist somit, neue Verbindungen mit neuartigem Aufbau in Gemischthalogenid-Zirconium-Cluster-Systemen zu finden, wobei die Phasen in einkristalliner Form präpariert, deren Kristallstrukturen mittels vollständiger Röntgenstrukturanalysen aufgeklärt und deren Phasenbreiten ermittelt werden sollen.

Gleichzeitig soll durch diese Arbeiten ein Beitrag zum generellen Verständnis der Beziehungen zwischen Zusammensetzung, strukturellem Aufbau und Eigenschaften von metallreichen Cluster-Phasen früher Übergangsmetalle geleistet werden.