

5 Seltenerdmetallhalogenide

5.1 Stand der Forschung

Mehr noch als die Chemie der Halogenid-Cluster der Metalle der Gruppen 4 und 5 des Periodensystems zeichnet sich die der Seltenerdmetalle durch eine äußerst vielfältige Strukturchemie aus. Die Mehrheit der bisher strukturell charakterisierten Verbindungen enthält Grundbausteine, die ebenfalls aus Z-zentrierten, oktaedrischen (SE_6Z)-Einheiten ($SE =$ Seltenerdmetall) aufgebaut sind und deren 12 Kanten von Halogenatomen X überbrückt sind.

Während die reduzierten Halogenide der Gruppen 4 und 5 fast ausschließlich isolierte, d.h. nur über Halogenbrücken verbundene Cluster enthalten, findet man bei den SE-Halogeniden viele Vertreter, in denen die Metalloctaeder über gemeinsame Kanten zu oligomeren Einheiten, Ketten oder dreidimensionalen Netzwerken kondensiert sind. Die freiliegenden Kanten und Ecken solcher Einheiten sind stets durch Halogenatome abgeschirmt. Ein weiterer Unterschied zu den metallreichen Halogeniden der 4. und 5. Nebengruppe des Periodensystems besteht in der Auswahl der interstitiellen Atome, die in die Clusterzentren eingebaut werden können. Sie schließen sowohl späte 4d- als auch 5d-Übergangsmetalle mit ein. Die bisher experimentell verifizierten Interstitials sind in folgender Tabelle aufgeführt:

H						B	C	N
							Si	
	Mn	Fe	Co	Ni	Cu			
		Ru	Rh	Pd				
	Re	Os	Ir	Pt	Au			

Eine Zusammenstellung von Übersichtsartikeln über die Chemie der metallreichen Seltenerdmetallhalogenide findet sich in den Referenzen [7, 17, 20, 22, 138].

Gemäß dem unterschiedlichen strukturellen Aufbau der Metall-Cluster soll diese Übersicht folgendermaßen gegliedert sein:

- Isolierte (SE₆Z)-Cluster ohne Alkalimetallkationen,
- Isolierte (SE₆Z)-Cluster mit Alkalimetallkationen,
- Oligomere Cluster,
- Eindimensionale Cluster-Ketten,
- Cluster-Schichten,
- Dreidimensional verknüpfte Cluster-Netzwerke,
- Cluster mit trigonal-bipyramidalen Metalleinheiten,
- Spezielle Cluster-Verbindungen.

- Isolierte (SE₆Z)-Cluster ohne Alkalimetallkationen

Alkalimetallkationen-freie Seltenerdmetall-Cluster-Verbindungen mit diskreten, d.h. nicht kondensierten (SE₆Z)-Oktaedern finden sich in fünf unterschiedlichen Strukturtypen, die sich hinter den Formeln [(SE₆Z)X₁₀], [(SE₆Z)X₁₁], SE[(SE₆Z)I₁₂], [(SE₆Z)₂X₁₇] und [(SE₆Z)₈X₈₁] verbergen.

Die Familie der triklin kristallisierenden [(SE₆Z)X₁₀]-Cluster wurde bisher mit SE = Y, La und Pr realisiert und beinhaltet das Konnektivitätsmuster [(SE₆Z)X₂ⁱX_{4/2}ⁱ⁻ⁱX_{6/2}^{i-a}X_{6/2}^{a-i}] mit X = I oder Br. Als interstitielle Atome wurden in diesem Strukturtyp bisher ausschließlich Übergangsmetalle (Ni, Co, Ru – Rh, Os – Pt) vorgefunden [139–141].

Die zweite Gruppe der Seltenerdmetall-Cluster ohne Alkalimetallkationen ist bisher ausschließlich in der Verbindung [(Sc₆Z)I₁₁] realisiert worden. Das Konnektivitätsmuster ist [(SE₆Z)X₄ⁱX_{2/2}ⁱ⁻ⁱX_{6/2}^{i-a}X_{6/2}^{a-i}] [142].

Bei der rhomboedrischen SE[(SE₆Z)I₁₂]-Struktur handelt es sich um einen aufgefüllten [(Zr₆Z)I₁₂]-Typ (siehe Kapitel 3.3), in dem ein dreiwertiges Seltenerdion eine antiprismatische Lücke zwischen Clustern auf der $\bar{3}$ -Achse besetzt. Vertreter sind bekannt für SE = Sc, Y, Pr und Gd wobei Z alle Übergangsmetalle der obigen Tabelle und zusätzlich B, C, C₂ und N umfaßt [139, 143–145].

Von der vierten Gruppe sind bisher vier Vertreter experimentell nachgewiesen worden: $[(\text{Pr}_6\text{Fe})_2\text{I}_{17}]$, $[(\text{Pr}_6\text{Re})_2\text{I}_{17}]$, $[(\text{La}_6\text{Fe})_2\text{I}_{17}]$ und $[(\text{Ce}_6\text{Mn})_2\text{I}_{17}]$ [146, 147]. Die Cluster sind gemäß $[(\text{SE}_6\text{Z})\text{I}_{7/2}^{i-i}\text{I}_{4/2}^{i-a}\text{I}_{4/2}^{a-i}\text{I}^{i-a-a}]$ verknüpft, wobei interessanterweise in diesen halogenarmen Verbindungen eine gleiche Anzahl von Clustern mit 17 und 18 CZE nebeneinander vorliegen.

Von der letzten der fünf Gruppen dieses Abschnitts ist bislang nur ein Vertreter bekannt: $[(\text{La}_6\text{Os})_8\text{Br}_{81}]$. In dieser Verbindung liegt ein komplexes Clusternetzwerk vor, das flächenüberbrückende Bromfunktionen einschließt [148].

- Isolierte (SE_6Z) -Cluster mit Alkalimetallkationen

Zur Zeit sind neun unterschiedliche Strukturtypen innerhalb dieser Familie der Seltenerdmetall-Cluster-Verbindungen bekannt. In allen spielt der Platzbedarf der Kationen für die Stabilität der jeweiligen Struktur eine große Rolle. Wichtige Einzelheiten sind in Tabelle 50 zusammengetragen.

- Oligomere Cluster

Oligomere Cluster-Einheiten lassen sich als Zwischenstufe auf dem Weg vom isolierten Cluster zum elementaren Metall auffassen und stellen daher ein interessantes Untersuchungsgebiet dar.

Die Gruppe der oligomeren Cluster-Einheiten läßt sich in drei Untergruppen einteilen. Die erste enthält Paare von Seltenerdmetall-Oktaedern, die sich eine gemeinsame Kante teilen, wodurch $(\text{SE}_{10}\text{Z}_2)$ -Einheiten (Dimere) entstehen. Viele dieser Verbindungen enthalten interstitielle C_2 -Einheiten mit C-C-Bindungslängen in der Größenordnung einer Einfachbindung. Zu diesen zählen $[(\text{Gd}_{10}(\text{C}_2)_2)\text{Cl}_n]$, mit $n = 16, 17$ und 18 [7, 158–160], $\text{Cs}[(\text{Er}_{10}(\text{C}_2)_2)\text{I}_{18}]$, $[(\text{Er}_{10}(\text{C}_2)_2)\text{Br}_{18}]$ [149, 161], $\text{Cs}[(\text{Y}_{10}(\text{C}_2)_2)\text{I}_{18}]$ [162], $[(\text{Y}_{10}(\text{C}_2)_2)\text{I}_{18}]$ [163] und $\text{Cs}_3[(\text{Tb}_{10}(\text{C}_2)_2)\text{Cl}_{21}]$ [164]. Andere Interstitials finden sich in Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{A}_2[(\text{SE}_{10}\text{Z}_2)\text{I}_{17}]$ mit $\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{SE} = \text{La}, \text{Ce}$ und Pr ; $\text{Z} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ru}$ und Os sowie $[(\text{La}_{10}\text{Os}_2)\text{I}_{15}]$ [165, 166].

Die zweite Gruppe leitet sich insofern von der ersten ab, als daß wiederum isolierte

Tabelle 50: Die unterschiedlichen Strukturtypen der isolierten Seltenerdmetallhalogenid-Cluster-Verbindungen mit Alkalimetallkationen.

Typ	realisierte A, SE und Z	Verknüpfungsmuster	Raumgr.	Ref.
A[(SE ₆ Z)I ₁₂]	A = Cs, SE = Er, Z = C	[(SE ₆ Z)I ₆ ⁱ I _{6/2} ^{i-a} I _{6/2} ^{a-i}]	R $\bar{3}$	[149, 150]
A ₂ SE[(SE ₆ Z)I ₁₈]	A = Cs, SE = Lu, Z = C	[(SE ₆ Z)I ₆ ⁱ I _{6/2} ^{i-a} I _{6/2} ^{a-i}]	R $\bar{3}$	[150]
A ₂ [(SE ₆ Z)I ₁₂]	A = K, SE = La, Z = Os	[(SE ₆ Z)I ₆ ⁱ I _{6/2} ^{i-a} I _{6/2} ^{a-i}]	P2 ₁ /c	[151]
A ₂ [(SE ₆ Z)I ₁₂]	A = Cs, SE = Pr, Z = C ₂	[(SE ₆ Z)I ₆ ⁱ I _{6/2} ^{i-a} I _{6/2} ^{a-i}]	P $\bar{1}$	[152]
A[(SE ₆ Z)I ₁₀]	A = K, SE = Pr, Z = Os	[(SE ₆ Z)I ₆ ⁱ I _{6/2} ^{i-a} I _{6/2} ^{a-i}]	Pnma	[153]
	A = Cs, SE = Pr, Z = Fe			
	A = Cs, SE = La, Z = Fe			
	A = Cs, SE = La, Z = Mn			
α -A ₄ [(SE ₆ Z)I ₁₄]	A = K, SE = La, Z = Os	[(SE ₆ Z)I ₈ ⁱ I _{4/2} ^{i-a} I _{4/2} ^{a-i} I ₂ ^a]	P4/mnc	[154]
	A = Cs, SE = Pr, Z = Fe			
β -A ₄ [(SE ₆ Z)I ₁₄]	A = K, SE = La, Z = Os	[(SE ₆ Z)I ₈ ⁱ I _{4/2} ^{i-a} I _{4/2} ^{a-i} I _{2/2} ^{a-a}]	P4/ncc	[155]
	A = K, SE = Pr, Z = Fe			
	A = K, SE = Pr, Z = Ru			
A ₄ [(SE ₆ Z)I ₁₃]	A = Cs, SE = Sc, Z = C	[(SE ₆ Z)I ₈ ⁱ I _{4/2} ^{i-a} I _{4/2} ^{a-i} I _{2/2} ^{a-a}]	I4 ₁ /amd	[156]
	A = Cs, SE = Pr, Z = C ₂			
A ₄ [(SE ₆ Z)I ₁₃]	A = Cs, SE = Pr, Z = Os	[(SE ₆ Z)I ₈ ⁱ I _{4/2} ^{i-a} I _{4/2} ^{a-i} I _{2/2} ^{a-a}]	C2/m	[157]
	A = Cs, SE = Pr, Z = Co			
	A = Cs, SE = Ce, Z = Os			

Cluster-Einheiten aus zwei (SE₆Z)-Oktaedern vorliegen, die nun aber über ebenfalls zentrierte Metalldoppeltetraeder verbunden sind. Daraus ergibt sich die allgemeine Formel [(SE₇Z₂)X₁₂]₂, für die bislang drei Beispiele strukturell charakterisiert wurden: [(Ho₇(C₂)N)I₁₂]₂, [(Er₇(C₂)N)I₁₂]₂ und [(Y₇(C₂)N)I₁₂]₂ [167, 168].

Die dritte Gruppe oligomerer Seltenerdmetallhalogenid-Cluster-Verbindungen weicht in dem Aufbau der Metalleinheiten deutlich von den ersten beiden Untergruppen ab. Sie enthält nahezu sphärische Metalleinheiten, deren Aufbau abgeleitet

werden kann durch eine tetraedrische Kondensation von vier (SE_6Z) -Oktaedern, woraus $(SE_{16}Z_4)$ -Einheiten resultieren. Diese Einheiten sind in einigen Verbindungen über dreiwertige Seltenerdmetallionen oder auch über kleinere Cluster (z.B. SE_4X_8 -Einheiten) dreidimensional verknüpft. Vertreter dieser Verbindungsklasse sind $[(SE_{16}Z_4)X_{20}]$ ($SE = Y, Sc; Z = Ru, Fe, Os; X = Br, I$) [169, 170], $[(Y_{16}Ir_4)Br_{24}]$ [170], $[(Y_{20}Ir_4)I_{36}]$ [170], $[(Sc_{19}Z_4)Br_{28}]$ ($Z = Os, Ru, Mn$) [171] sowie $[(Gd_{20}Mn_4)I_{28}]$ [172].

Zum Schluß dieses Kapitels sollen auch noch die wenigen Beispiele von Seltenerdmetall-Cluster-Verbindungen Erwähnung finden, die zentrierte, bitetraedrische Metalleinheiten enthalten: $CsNaLa_6Br_{14}N_2$, La_3Br_6N , Ce_3Br_6N , Ce_3Cl_6N und Gd_3Cl_6N [173–176]. Isolierte Tetraeder zweiwertiger Seltenerdmetalle mit O-Zentrierung finden sich in SE_4Cl_6O ($SE = Yb, Eu$ und Sm) [177–179].

- Eindimensionale Cluster-Ketten

Bei einem SE/X -Verhältnis < 2 findet man eine Reihe von Verbindungen, in denen (SE_6Z) -Oktaeder über gemeinsame Kanten derart kondensiert sind, daß eindimensionale, quasi unendliche Ketten entstehen. Im einfachsten Fall sind die Oktaeder über trans-ständige Kanten kondensiert, so daß lineare Ketten entstehen, wie sie z.B. in Phasen der Zusammensetzung SE_4I_5Z gefunden werden. Beispiele sind La_4I_5Ru , Pr_4I_5Z mit $Z = Co, Ni, Ru$ und Os [180, 181], Y_4I_5C [182], Gd_4I_5Si [183] sowie isotype Europiumverbindungen [184]. Weiterhin existieren $Sc_5Cl_8(C$ oder $N)$ [185], $Sc_4Cl_6(B$ oder $N)$ [186] und $Sc_4I_6C_2$ [142]. Gewinkelte Ketten liegen vor, sobald das Prinzip der reinen trans-Kondensation durchbrochen wird, wie z.B. in $Gd_{12}(C_2)_2X_{17}$ ($X = Br, I$) [187, 188] sowie $Pr_{12}(C_2)I_{17}$ [189]. Eine andere Anordnung der Oktaederstränge zueinander findet sich in Verbindungen der Formel SE_4X_6Z , die in Sc_4Cl_6N , Sc_4Cl_6B realisiert sind [186]. Ketten, die abwechselnd aus zentrierten Oktaedern und Tetraedern aufgebaut sind, finden sich in SE_4X_6CN mit ($SE = Gd, La; X = Br, I$ oder $Cl+I$) [190, 191]. Die Eigenschaft von Sauerstoff- und Stickstoffatomen, tetraedrisch umgebene Lagen bevorzugt einzunehmen, zeigt sich in den folgenden Verbindungen, in denen ebenfalls Cluster-Ketten vorliegen: $ALa_9I_{16}N_4$ (A

= Na, Rb, Cs) [192], $\text{Na}_2\text{Pr}_4\text{Br}_9\text{NO}$, $\text{Pr}_8\text{Br}_{13}\text{N}_3\text{O}$ [193], $\text{A}_2[(\text{Pr}_4\text{O})\text{Cl}_9]$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$) [194] und $\text{Gd}_3\text{Cl}_6\text{N}$ [195]. Sie enthalten zentrierte SE_4 -Tetraeder. Die Strukturen einer weiteren Gruppe, die sich von der Formel SE_2X_3 ableitet, bauen sich durch trans-kantenverknüpfte SE_6 -Oktaeder auf, die außerhalb dieser Einheiten auf Tetraederplätzen interstitielle N-Atome eingebaut haben können. Hierunter fallen $\text{Gd}_2\text{Cl}_3\text{N}$ [196, 197] und $\text{Y}_2\text{Cl}_3\text{N}$ [197] (beide in zwei Polytypen). Solche Struktureinheiten, jedoch ohne interstitielle Atome (d.h. rein binäre reduzierte Seltenerdmetallhalogenide), fallen ebenfalls in diese Gruppe: Gesichert sind Gd_2X_3 (zwei Polytypen), Tb_2X_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und Y_2Cl_3 (ebenfalls zwei Polytypen) [198–202]. Eine weitere außergewöhnliche Metallanordnung findet sich in den beiden Phasen $\text{Er}_4\text{Br}_4\text{Os}$ und $\text{Y}_4\text{Br}_4\text{Os}$ [203]. Hier liegen als Grundbausteine quadratische Antiprismen aus Seltenerdmetallatomen vor, die von Os zentriert werden und von Bromatomen eingeschlossene, über die quadratischen Grundflächen kondensierte, quasi unendliche Ketten bilden.

In einer weiteren Gruppe, die als charakteristisches Merkmal eindimensional-unendliche Clustereinheiten enthält, liegen Ketten aus Doppeloktaedern vor. Dieses Strukturmotiv, das insbesondere für die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Untersuchungen wichtig ist, tritt in monoklin kristallisierenden Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{SE}_3\text{X}_3\text{Z}$ auf. Vertreter sind für $\text{SE} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Er}, \text{Gd}$; $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ und $\text{Z} = \text{Mn}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Ir}$ und C strukturell charakterisiert worden [141, 172, 181, 204–206].

Weitere Verbindungen mit Ketten aus kantenverknüpften Doppeloktaedern, aber anders gearteten Verknüpfungsmustern der Ketten untereinander, finden sich in den Verbindungen $\text{Sc}_7\text{Cl}_{10}$, $\text{Sc}_7\text{Cl}_{10}\text{C}_2$ [207, 208], $\text{Y}_6\text{I}_7\text{C}_2$ [182] und $\text{Y}_{10}\text{I}_{13}\text{C}_2$ [182], wobei in der zuletzt genannten Verbindung zusätzlich Oktaeder-Einfachketten vorliegen.

- Cluster-Schichten

Während die Seltenerdmetallhalogenide mit Cluster-Ketten ein X/SE-Verhältnis zwischen 1 und 2 aufweisen, führt eine weiter Verringerung des Halogenanteils notwendigerweise zu einer noch stärker ausgeprägten Kondensation der Metallok-

taeder. Systematisch lassen sich einzelne Cluster-Stöchiometrien entwickeln, wenn man in dicht gepackten Halogenanordnungen Schritt für Schritt die Lücken mit Seltenerdmetall- bzw. Interstitial-Atomen auffüllt. So lassen sich Serien der Formeln $SE_{2n+2}X_{2n+3}Z_n$, $SE_{2n+3}X_{2n+6}Z_n$ und $SE_{2n+2}X_{2n+4}Z_n$ entwickeln, an deren Ende jeweils Schichtstrukturen mit Seltenerdmetalldoppelschichten stehen [17]. Hierbei lassen sich die beiden Fälle einer Schichtabfolge $-X-SE-SE-$ und $-X-SE-SE-X-$ unterscheiden. Darüber hinaus können gewellte Schichten auftreten. Das Endglied der ersten beiden Serien lautet SE_2X_2Z , und ist für $SE = Sc, Y, La, Gd, Ho$ und Lu ; $X = F, Cl, Br$ und I ; $Z = C, C_2$ und N (teilweise in unterschiedlichen Stapelvarianten) beschrieben worden [83, 210–217]. Interessanterweise ist bei einigen dieser Verbindungen das Phänomen der Supraleitung beobachtet und eingehend untersucht worden [218–225]. Die Endglieder der dritten Serie sind SE_2XZ und SE_2XZ_2 , in denen ebene Metall-Doppelschichten mit eingelagerten Z -Atomen vorliegen, welche durch Halogenschichten voneinander getrennt sind. Vertreter dieser Verbindungsklasse sind Gd_2XC ($X = Cl, Br, I$), La_2ClC [206, 226, 227] sowie Gd_2XFe_2 ($X = Br, I$), Gd_2ICo_2 , Y_2BrFe_2 , Pr_2INi_2 und La_2IZ_2 ($Z = Ni, Cu, Fe, Co, Ru, Os$) [181, 228, 229].

Schließlich fallen in die Gruppe der Verbindungen mit ebenen Metallschichten die Hydridmonohalogenide der Seltenerdmetalle $SEXH_x$ mit $x \leq 1$, die isotyp zu $ZrClH_x$ bzw. $ZrBrH_x$ kristallisieren [17, 211, 230–236].

Strukturen mit gewellten Metallschichten finden sich in den ternären Verbindungen $Gd_4Cl_3C_2$, $Gd_4Br_3C_2$ und $RbGd_4Br_3C_2$ [237]. Darüber hinaus existieren mehrere Strukturtypen mit gewellten Seltenerdmetallschichten, in denen zwei verschiedene interstitielle Atomsorten vorliegen. In diese Gruppe fallen $Gd_4Br_3C_2B$, $La_3Br_2C_2B$ und $Ce_6Br_2C_2B$ [238], $SE_9I_8C_4O$ ($SE = Y, Ho, Er, Lu$) [239], $Y_{21}I_{18}C_{14}B_7$ [240] sowie die supraleitende Verbindung $La_9Br_3(CBC)_3$ [241].

- Dreidimensional verknüpfte Cluster-Netzwerke

Dreidimensional verknüpfte Cluster-Netzwerke sind bisher nur für einen einzigen Strukturtyp bekannt, der sich von der Verbindung Gd_3Cl_3C ableitet [242]. In diesem liegen $[(SE_6C)Cl_{12}]$ -Cluster vor, die jeweils 3 $SE-SE$ -Kanten mit Nachbar-Oktaedern

teilen. Isotype Vertreter sind bekannt für $\text{Gd}_3\text{Cl}_3\text{B}$, $\text{Gd}_3\text{I}_3\text{Si}$ [183], $\text{Pr}_3\text{I}_3\text{Os}$, $\text{Pr}_3\text{I}_3\text{Ir}$, $\text{Pr}_3\text{I}_3\text{Pt}$ [243] sowie für $\text{Pr}_3\text{I}_3\text{Os}$ [181], wobei die letzte Verbindung in der gleichen Zusammensetzung auch in der monoklinen Variante mit zentrierten Oktaeder-Doppelketten auftritt (siehe oben).

- Cluster mit trigonal-bipyramidalen Metalleinheiten

Die Isolierung und Charakterisierung von $\text{Rb}[(\text{Pr}_5\text{C}_2)\text{Cl}_{10}]$ brachte überraschenderweise eine trigonal-bipyramidale Metallanordnung zutage, die bis dahin unbekannt war [244]. Seitdem ließ sich diese neue Cluster-Gruppe auf Verbindungen mit Kaliumkationen sowie auf kationenfreie Vertreter $[(\text{SE}_5\text{C}_2)\text{X}_9]$ für $\text{X} = \text{Cl}$ und Br ; $\text{SE} = \text{La}$, Ce und Pr erweitern [245–248].

- Spezielle Cluster-Verbindungen

Zum Abschluß der Literaturübersicht sind an dieser Stelle zwei einzelne Verbindungen und eine neue Klasse von Seltenerdmetallhalogeniden zu nennen:

1. LaI , das bislang einzige binäre Monohalogenid der Seltenerdmetalle [249],
2. $\text{CsPr}_9\text{NbBr}_{15}\text{N}_6$, welches ein durch Nb zentriertes, dreifach überkapptes Pr-Prisma als zentrale Baueinheit enthält [250] und
3. die Gruppe der Seltenerdmetallhalogenide, in denen Zintl-Anionen des Siliziums die Rolle der interstitiellen Atome einnehmen. Diese Gruppe ist bisher noch recht klein, jedoch ist mit der Charakterisierung vieler weiterer Verbindungen zu rechnen. In den bisher untersuchten Beispielen liegen Si-Substrukturen vor, die aus Ketten oder Strängen kondensierter Si-Ringe bestehen. Beispiele sind $\text{La}_3\text{Cl}_2\text{Si}_3$, $\text{La}_6\text{Br}_3\text{Si}_7$ [251], SEISi ($\text{SE} = \text{La}$, Ce , Pr), $\text{La}_4\text{I}_3\text{Si}_4$ und $\text{La}_5\text{I}_3\text{Si}_5$ [252].

5.2 Forschungsziele

Die im vorangehenden Kapitel zusammengestellte Übersicht über die bisher charakterisierten reduzierten Seltenerdmetallhalogenide zeigt, daß einerseits eine au-

Bergewöhnliche Vielfalt unterschiedlicher Struktur motive vorliegt, andererseits aber auch eine große Abhängigkeit einzelner Strukturtypen von ganz bestimmten Seltenerdmetall-/Interstitial-/Halogen-Kombinationen existiert. Dies geht soweit, daß in vielen Fällen isoelektronische Vertreter einzelner Strukturtypen mit anderen Seltenerdmetallen bzw. anderen interstitiellen Elementen nicht darstellbar sind.

Weiterhin zeigen einige Strukturfamilien, wie z.B. die SE_4I_5Z - und die monokline SE_3I_3Z -Familie, zum Teil drastische strukturelle Veränderungen beim Übergang von einem Seltenerdmetall zum anderen.

Trotz des Vorliegens vieler Strukturdaten stehen systematische Untersuchungen an diesen Verbindungen, die zu einem Verständnis der strukturellen Besonderheiten führen und damit zu einem vertieften Verständnis des Zusammenhanges von Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften von Materialien noch völlig in den Anfängen.

Ziel der in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen ist es, mittels theoretischer Methoden nach elektronischen Ursachen zu suchen, die für die starken strukturellen Verzerrungen verantwortlich sind, welche in verschiedenen Vertretern der Strukturfamilie der monoklin kristallisierenden SE_3I_3Z -Verbindungen gefunden werden.

Anschließend soll untersucht werden, inwieweit sich die erzielten Ergebnisse auf andere Verbindungsklassen übertragen und sich somit verallgemeinern lassen.

5.3 Experimentelle Einzelheiten

5.3.1 Berechnung der Elektronenstrukturen monokliner SE_3I_3Z -Verbindungen

Die Berechnungen der Elektronenstrukturen monokliner SE_3I_3Z -Verbindungen wurden mit Hilfe der Extended-Hückel Tight-Binding Methode (siehe Kapitel 2.7, S. 25) durchgeführt. Die einzelnen Rechnungen wurden an isolierten, eindimensionalen Cluster-Ketten ausgeführt, bei denen alle in der Kristallstruktur vorliegenden

kettenverbrückenden Iodatome durch terminale Atome ersetzt wurden. Damit ergibt sich als kleinste Ketteneinheit $[\text{SE}_6\text{I}_{10}\text{Z}_2]^{4\ominus}$ für alle Strukturvarianten. In den Berechnungen wurden die kristallographischen Atomkoordinaten sowohl für die bi-oktaedrischen (**BO**) Ketten in $\text{Pr}_3\text{I}_3\text{Ru}$ als auch für die bi-quadratisch-pyramidalen (**BQP**) Ketten in $\text{Y}_3\text{I}_3\text{Ru}$ (zur genauen Beschreibung der Varianten siehe weiter unten) benutzt. Die verwendeten Atomorbitalparameter sind in Tabelle 51 zusammengestellt. Um die Auswirkungen unterschiedlicher Ionisationsenergien verschiede-

Tabelle 51: Parameter der Atomorbitale, die in den Extended-Hückel Rechnungen eingesetzt wurden.

Atom	Orbital	H_{ii} [eV]	$\zeta 1^1$	$c1^2$	$\zeta 2^1$	$c2^2$
Pr [253]	6s	-4.890	1.377	1.0		
	6p	-3.320	1.377	1.0		
	5d	-6.350	2.779	0.5766	1.404	0.4641
Y [140]	5s	-7.020	1.740	1.0		
	5p	-4.400	1.700	1.0		
	4d	-6.800	1.560	0.8215	3.554	0.3004
Ru [254,255]	5s	-7.293	2.080	1.0		
	5p	-4.022	2.040	1.0		
	4d	-11.533	5.580	0.5343	2.300	0.6368
I [254,255]	5s	-21.069	2.680	1.0		
	5p	-11.561	2.320	1.0		

¹ Koeffizienten in der *single*- oder *double*-zeta Basis

² Exponenten der Slaterfunktionen

ner Seltenerdmetalle zu modellieren, wurden Rechnungen durchgeführt, in denen die Y-Parameter für die **BO**-Struktur (Y-Orbitale + Energien und Y-Energien mit Pr-Orbitalen) sowie Pr-Parameter für die **BQP**-Struktur (Pr-Orbitale + Energien und Pr-Energien mit Y-Orbitalen) eingesetzt wurden. Die eindimensionalen Bandstrukturechnungen wurden immer an jeweils 100 gleichmäßig über die Brillouin-Zone

verteilten k-Punkten durchgeführt.

5.4 Ergebnisse und Diskussion

5.4.1 Strukturvariationen innerhalb der monoklin kristallisierenden SE_3I_3Z -Verbindungen

Ein Vergleich der verschiedenen Vertreter der monoklin kristallisierenden SE_3I_3Z -Familie von Cluster-Verbindungen zeigt, daß in den darin vorliegenden Cluster-Ketten große strukturelle Variationen auftreten. Eine Zusammenstellung der bisher identifizierten Verbindungen findet sich in Tabelle 52 zusammen mit wichtigen strukturellen Größen derjenigen Vertreter, von denen Ergebnisse vollständiger Röntgenstrukturanalysen vorliegen.

Ansichten der beiden Extremfälle der vorliegenden Strukturvariationen sind in Abbildung 33 (Seite 161) gezeigt. Die Cluster in Pr_3I_3Ru oder La_3I_3Ru (Abbildung 33 links) lassen sich als eindimensionale Ketten von Z-zentrierten Doppeloktaedern beschreiben, die an gegenüberliegenden Kanten kondensiert und von Iodatomen umgeben sind (bi-oktaedrische Anordnung, **BO**). Diese diskreten Seltenerdmetall-Oktaeder sind in Y_3I_3Ru oder Gd_3I_3Mn (Abbildung 33 rechts) nicht mehr erkennbar. Stattdessen ist eine Beschreibung als eindimensionale Kette, die durch eine Kondensation an gegenüberliegenden Kanten zweier quadratisch-pyramidaler SE_5Z -Einheiten, deren gegenüberliegende und gegeneinander versetzte quadratische Flächen aneinander gebunden sind, zustande kommt, (bi-quadratisch-pyramidale Anordnung, **BQP**) eher geeignet. Diese Struktur kann man sich aus der **BO**-Anordnung durch eine Verschiebung einer SE_5Z -Einheit relativ zur zweiten Einheit entlang der kristallographischen a-Richtung entstanden denken. Bei diesem strukturellen Übergang von der **BO**- zur **BQP**-Anordnung findet praktisch keine Veränderung entlang b statt, wie aus der [100]-Ansicht der Cluster-Ketten in Pr_3I_3Ru und Y_3I_3Ru in Abbildung 34 zu sehen ist. Hierbei verringert sich der Winkel SE2-Z-SE1 (ideal: 180° , in Pr_3I_3Ru 179.4° , in Y_3I_3Ru 155.8°) sowie der Interstitial-Interstitial-Abstand (4.180 \AA in Pr_3I_3Ru , 3.163 \AA in Y_3I_3Ru), wohin-

Tabelle 52: Strukturparameter der bisher charakterisierten $\text{SE}_3\text{I}_3\text{Z}$ -Verbindungen¹.

Verbindung	SE–SE [\AA] [Anzahl/ $\text{SE}_6\text{I}_{10}\text{Z}_2$]	SE–Z [\AA]	Z–Z [\AA]	SE2–Z–SE1 [$^\circ$]
$\text{Pr}_3\text{I}_3\text{Ru}$	3.917 [9]	2.818	4.180	179.4
$\text{La}_3\text{I}_3\text{Ru}$	3.999 [9]	2.872	4.295	178.2
$\text{Gd}_3\text{I}_3\text{Ru}$	–	–	–	–
$\text{Y}_3\text{I}_3\text{Ru}$	3.628 [8]	2.777	3.163	155.8
$\text{Er}_3\text{I}_3\text{Ru}$	–	–	–	–
$\text{Pr}_3\text{I}_3\text{Os}$	3.922 [9]	2.825	4.144	179.7
$\text{Gd}_3\text{I}_3\text{C}$	3.535 [9]	2.548	3.956	169.3
$\text{Gd}_3\text{I}_3\text{Mn}$	3.764 [8]	2.997	2.665	145.6
$\text{Y}_3\text{I}_3\text{Ir}$	3.625 [8]	2.790	3.143	153.7

Verbindung	$d1^2$	r_{SE}^3	r_Z^3	a/b	Literatur
$\text{Pr}_3\text{I}_3\text{Ru}$	2.35	3.30	2.50	2.147	[204]
$\text{La}_3\text{I}_3\text{Ru}$	2.36	3.38	2.50	2.149	[256]
$\text{Gd}_3\text{I}_3\text{Ru}$	–	3.22	2.50	2.093	[204]
$\text{Y}_3\text{I}_3\text{Ru}$	1.43	3.24	2.50	2.079	[204]
$\text{Er}_3\text{I}_3\text{Ru}$	–	3.14	2.50	2.074	[204]
$\text{Pr}_3\text{I}_3\text{Os}$	2.35	3.30	2.52	2.125	[257]
$\text{Gd}_3\text{I}_3\text{C}$	2.48	3.22	1.54	2.205	[205]
$\text{Gd}_3\text{I}_3\text{Mn}$	1.12	3.22	2.34	2.163	[172]
$\text{Y}_3\text{I}_3\text{Ir}$	1.26	3.24	2.54	2.051	[204]

¹ $\text{Gd}_3\text{I}_3\text{Ru}$ und $\text{Er}_3\text{I}_3\text{Ru}$ wurden nur mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie charakterisiert.

² Strukturvariationsparameter: $d1 = [(X_{SE3} - X_{SE1})/a * 100]$.

³ Metallradius gemäß *Pearson* [258].

gegen der diagonale SE1–SE1-Abstand anwächst. Als quantitatives Maß, welches angibt, wo die Metallanordnung einer spezifischen Verbindung in dem Bereich idealer **BO**- bis hin zu idealer **BQP**-Anordnung einzuordnen ist, wird für jede Verbindung in Tabelle 52 der Wert $d1$ angegeben, der die mit 100 multiplizierte Differenz der x-Koordinaten der Atome SE3 und SE1 relativ zur Länge von a angibt. Bei idealer **BQP**-Anordnung wäre $d1 = 0$. Gemäß dieser Größe ist $\text{Gd}_3\text{I}_3\text{Mn}$ die Verbindung, die einer idealen **BQP**-Anordnung am nächsten kommt. Nimmt man das Verhältnis

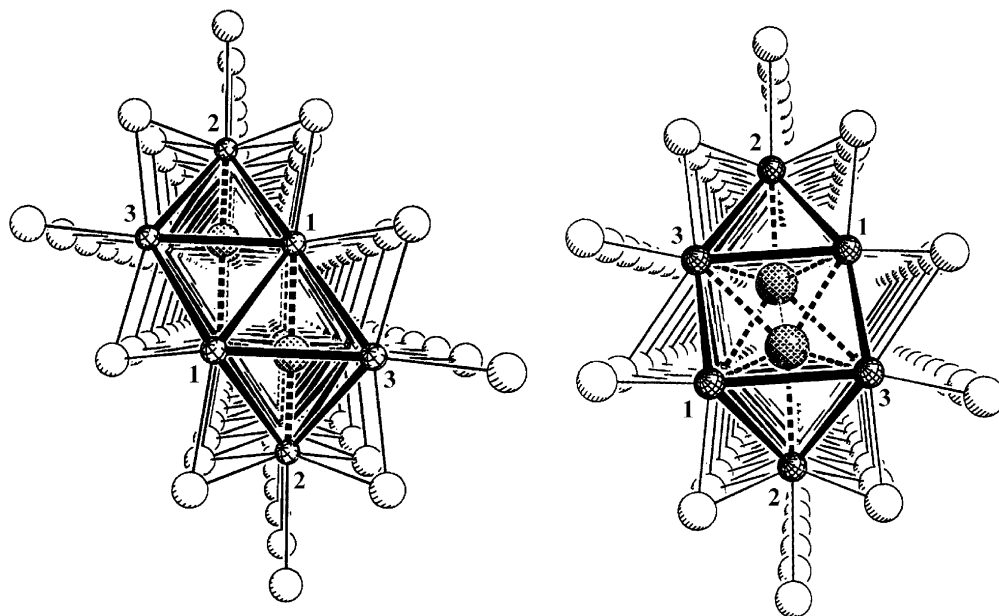


Abbildung 33: [010]-Ansicht zweier Vertreter der Reihe der monoklin kristallisierenden SE_3I_3Z -Verbindungen, welche die beiden Extrema der strukturellen Variationen repräsentieren: Pr_3I_3Ru (links) mit fast idealer bi-oktaedrischer (**BO**) Anordnung der Metallatome und Y_3I_3Ru (rechts) mit flächenverknüpfter bi-quadratisch-pyramidaler Metallatomanordnung (**BQP**).

a/b als Maß für die relative Anordnung der SE_3Z -Einheiten, so läßt sich Gd_3I_3Ru zwischen Pr_3I_3Ru und Y_3I_3Ru in die Serie isoelektronischer Ru-Verbindungen einordnen, und Er_3I_3Ru folgt auf Y_3I_3Ru in einer Reihe mit zunehmendem Ausmaß an **BQP**-Metallatomanordnung [204]. Diese Art der Einteilung ist notwendig, da für Gd_3I_3Ru und Er_3I_3Ru nur Gitterkonstanten aus Pulverdaten vorliegen.

Um die elektronischen Ursachen verstehen zu können, die innerhalb der Reihe der Ru-zentrierten Seltenerdmetall-Cluster-Verbindungen zu diesen deutlich unterschiedlichen Strukturmerkmalen führen, ist es notwendig, zunächst die Eigenschaften der Seltenerdmetalle näher zu betrachten, da sich diese isoelektronischen Verbindungen nur im Seltenerdmetall unterscheiden. Rein strukturell ist zunächst erstaunlich, daß sich die mittleren SE–SE-Abstände in Pr_3I_3Ru und Y_3I_3Ru um ~ 0.3

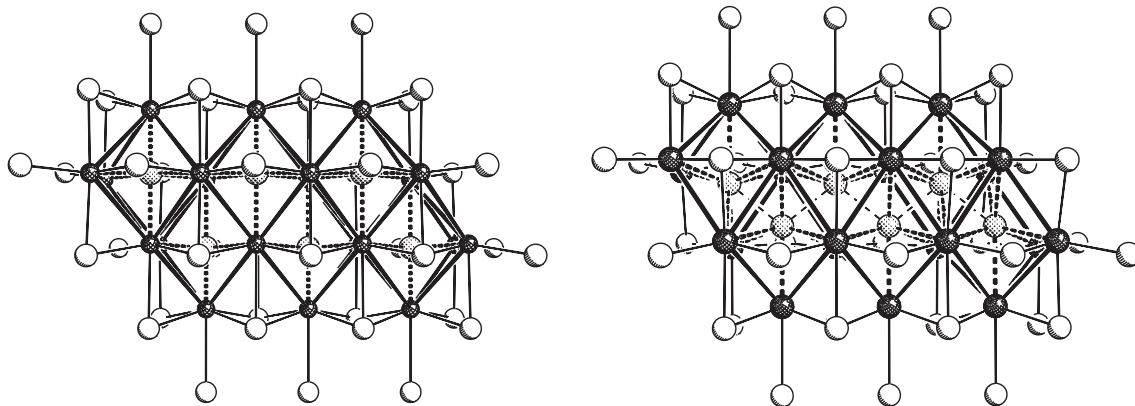


Abbildung 34: Seitenansicht entlang $[100]$ der Clusterketten mit **BO**-Metallatomordnung in $\text{Pr}_3\text{I}_3\text{Ru}$ (links) und mit **BQP**-Anordnung in $\text{Y}_3\text{I}_3\text{Ru}$ (rechts).

Å unterscheiden, wohingegen die Differenz der Metallradien nur 0.06 \AA beträgt. Weiterhin sinkt der Z-Z-Abstand von 4.180 \AA in $\text{Pr}_3\text{I}_3\text{Ru}$ auf 3.163 \AA in $\text{Y}_3\text{I}_3\text{Ru}$ (siehe auch weiter oben). Diese Werte zeigen, daß strukturchemische Überlegungen alleine keine ausreichenden Erklärungen für die im einzelnen beobachteten Metallatomordnungen geben.

Ein erster Ansatzpunkt sind daher die elektronischen Eigenschaften von Pr bzw. Y, die sich deutlich voneinander unterscheiden. Abbildung 35 zeigt den Verlauf der 1. Ionisationsenergien der Elemente der 3. Nebengruppe des Periodensystems [257]. Aus diesem Diagramm wird schnell deutlich, daß die Verbindungen mit **BQP**-Anordnung die Elemente der 3. Nebengruppe enthalten, die die höchsten ersten Ionisationsenergien ($> 6.0 \text{ eV}$) aufweisen, während die **BO**-Anordnung mit Metallen gebildet wird, deren erste Ionisationsenergie unterhalb von $\sim 5.5 \text{ eV}$ liegt.

5.4.2 Bandstrukturuntersuchungen

Um die Abhängigkeit der jeweiligen Struktur der einzelnen Verbindungen von der Ionisationsenergie des beteiligten SE-Metalls näher zu untersuchen, wurden Bandstrukturen berechnet und die Abhängigkeit der Metall-Metall-

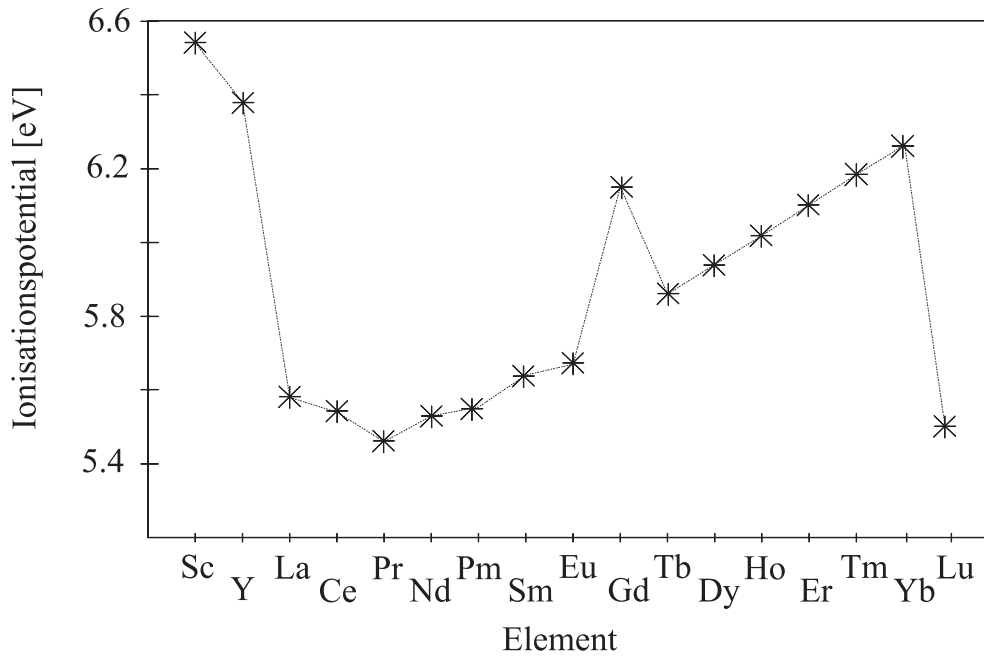


Abbildung 35: Verlauf der 1. Ionisationsenergie der Elemente der 3. Nebengruppe des PSE.

Bindungseigenschaften von der Orbitalenergie des Gruppe 3-Metalls untersucht. Dazu wurden Extended-Hückel Rechnungen an **BO**-Pr₃I₃Ru ($^1_{\infty}[\text{Pr}_6\text{I}_{10}\text{Ru}_2]^{4\ominus}$ -Kette) und an **BQP**-Y₃I₃Ru ($^1_{\infty}[\text{Y}_6\text{I}_{10}\text{Ru}_2]^{4\ominus}$ -Kette) durchgeführt. Um den Zusammenhang zwischen den unterschiedlichen Ionisationspotentialen ($\hat{=}$ Orbitalenergien) der Seltenerdmetalle und der jeweiligen Struktur näher zu untersuchen, wurden Rechnungen an beiden Anordnungen (**BO** und **BQP**) mit den Orbitalparametern von Y bzw. Pr sowie mit vertauschten Parametern (Orbital-Exponenten von Y mit H_{ii} von Pr und Exponenten von Pr mit H_{ii} von Y) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in der Tabelle 53 (Seite 164) sowie den Abbildungen 36 bis 39 (Seite 165 bis 168) zusammengefaßt. In der Gesamtzustandsdichte (*density of states*, DOS) des Pr₃I₃Ru in der **BO**-Anordnung (Abbildung 36) schneidet das Fermi-Niveau bei $E_F = -7.26$ eV durch ein lokales Minimum in Übereinstimmung mit einem Ergebnis, über das in Ref. [204] berichtet wird. Die Bänder im Bereich des Fermi-Niveaus setzen sich hauptsächlich aus Pr-zentrierten Orbitalen zusammen, wohingegen Ru-Beiträge überwiegend im Bereich um -9.0 eV und zwischen -11.0 und -12.5 eV ge-

Tabelle 53: Ergebnisse der Extended-Hückel Rechnungen an Pr₃I₃Ru und Y₃I₃Ru.

BO-Pr₃I₃Ru			
Mittlere Ladungen auf den Atomen:			
Atom	Pr-Parameter	Pr-Orbitale Y-Energien	Y-Parameter
SE	+1.06	+0.76	+1.04
Ru	-2.87	-2.49	-2.55
I	-0.46	-0.35	-0.52
Bindung ¹	Überlappungspopulation ²		
SE-SE	1.06	1.66	1.18
SE-Ru	3.53	3.52	4.05
Ru-Ru	0.00	-0.01	0.00
SE-I	7.51	8.59	5.76
BQP-Y₃I₃Ru			
Mittlere Ladungen auf den Atomen:			
Atom	Pr-Parameter	Y-Orbitale Pr-Energien	Y-Parameter
SE	+1.04	+1.25	+0.93
Ru	-2.84	-2.83	-2.38
I	-0.46	-0.59	-0.48
Bindung ¹	Überlappungspopulation ²		
SE-SE	1.03	1.00	1.56
SE-Ru	3.66	3.80	3.99
Ru-Ru	0.09	0.12	0.07
SE-I	7.56	5.30	6.26

¹ Alle Bindungen bis 4.5 Å² Gesamtüberlappungspopulation pro [SE₆I₁₀Ru₂]-Einheit

funden werden. Die Feststellung, daß die Ru-Orbitale im wesentlichen gefüllt sind, ist im Einklang mit der Tatsache, daß Ru elektronegativer als Pr ist sowie damit, daß eine formale Ladung von -2.87 auf Ru berechnet wird. Das Diagramm der projizierten Zustandsdichten zeigt weiterhin ein Mischen von Pr- und I-Niveaus, was auf kovalente Pr-I-Bindungsanteile hinweist. Eine Analyse der Kristallorbitalüberlappungspopulationskurven (*crystal orbital overlap population*, COOP), welche für

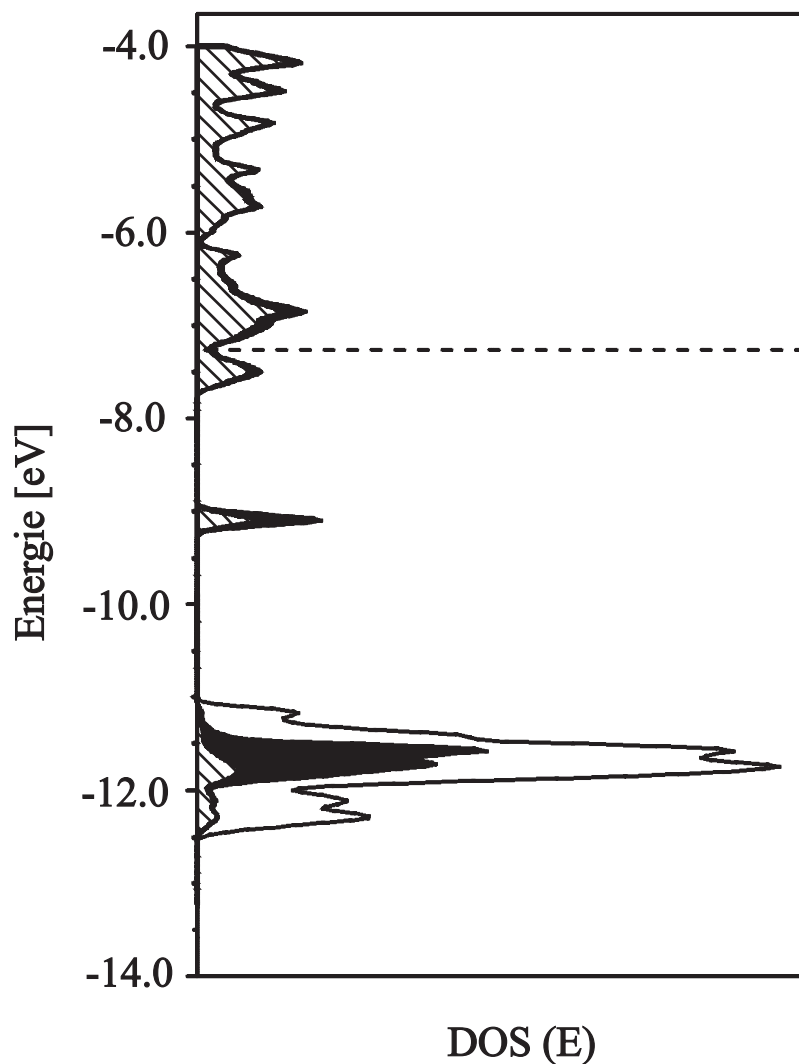


Abbildung 36: Gesamtzustandsdichte für $\text{BO-Pr}_3\text{I}_3\text{Ru}$ mit projizierten Zustandsdichten für Pr (gestrichelt) und Ru (schwarz ausgefüllt).

die vier Bindungsarten Pr–Pr, Pr–Ru, Pr–I und Ru–Ru für alle Kontakte unterhalb von 4.5 \AA berechnet wurden (Abbildung 37), ergibt ein ähnliches Bild der Bindungssituation. Moderate Pr–Pr- und Pr–Ru-Bindungsanteile liegen selbst oberhalb des Fermi-Niveaus vor, jedoch keine Interstitial–Interstitial-bindenden Anteile. Zum Vergleich sind in Abbildung 37 mit Pfeilen die berechneten Fermi-Niveaus für isostrukturelle Systeme markiert, welche ein Elektron mehr (z.B. mit Ir als Interstitial) bzw. ein Elektron weniger (Mn-Interstitial) enthalten. In einem um ein Elek-

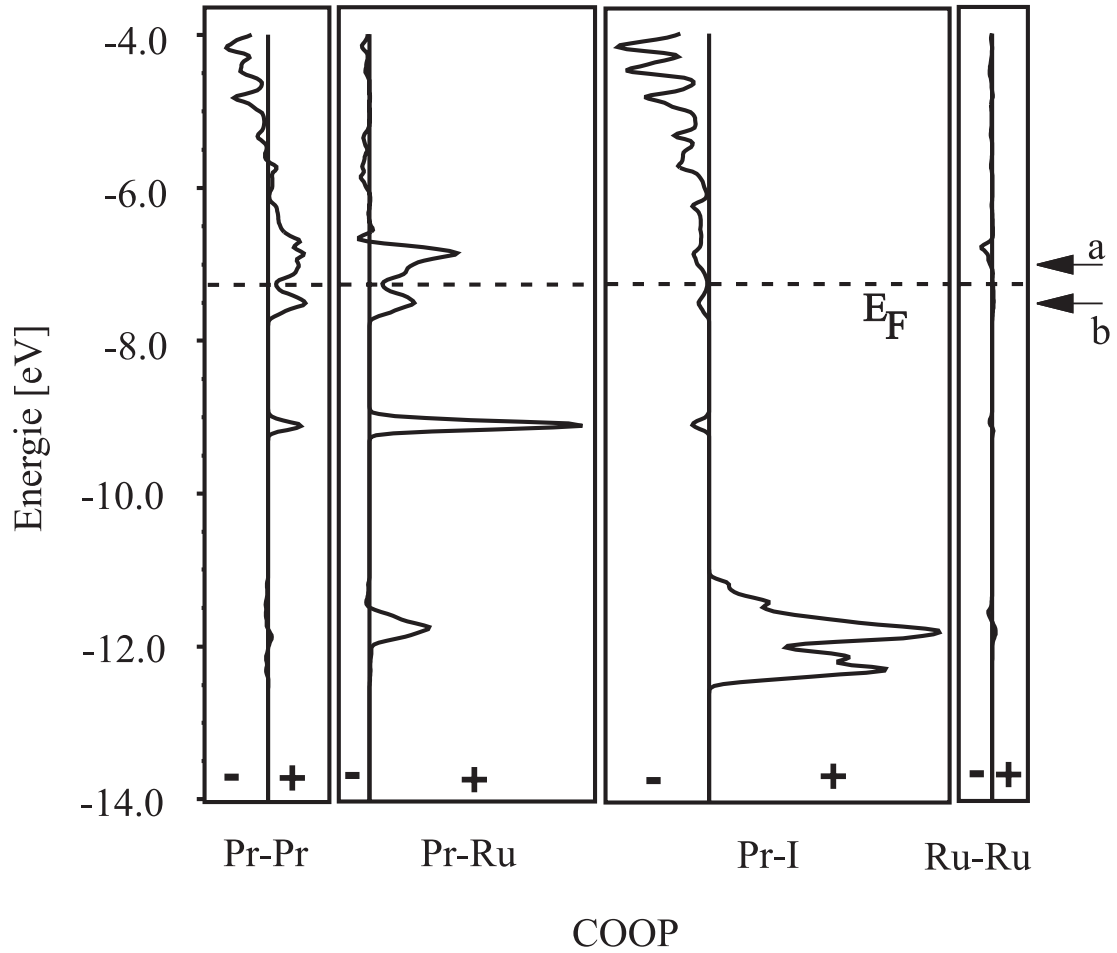


Abbildung 37: Kristallorbitalüberlappungspopulationskurven für Pr–Pr-, Pr–Ru-, Pr–I- und Ru–Ru-Wechselwirkungen bis zu 4.5 Å in $\text{Pr}_3\text{I}_3\text{Ru}$. Anteile nach links (-) sind antibindend, nach rechts (+) bindend. Das Fermi-Niveau E_F ist als gepunktete Linie eingezeichnet. Die Pfeile markieren die Fermi-Niveaus für isostrukturelle Verbindungen mit einem um ein Elektron reicheren (a) bzw. ein Elektron ärmeren Interstitial (b).

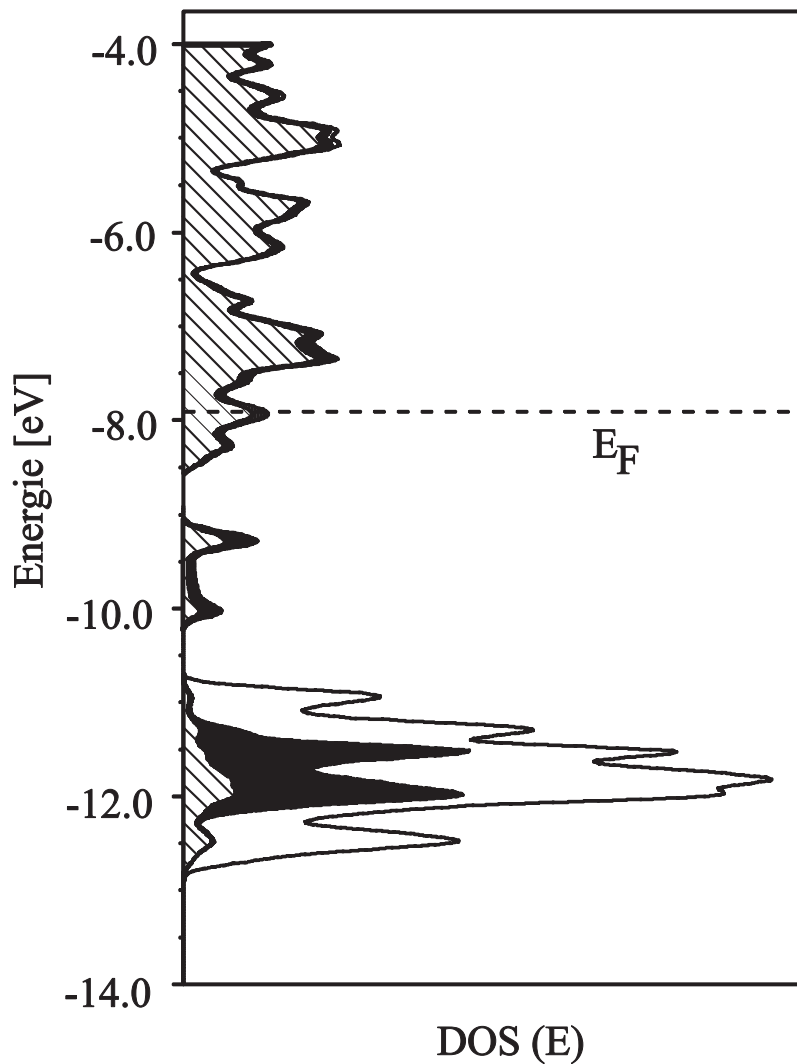


Abbildung 38: Gesamtzustandsdichte für **BQP-Y₃I₃Ru** mit projizierten Zustandsdichten für Y (gestrichelt) und Ru (schwarz ausgefüllt).

tron reicheren System werden Z-Z-antibindende Zustände besetzt, während SE-SE- und SE-Z-Bindungen durch eine weitere Besetzung bindender Zustände zusätzlich gestärkt werden.

Ein Vergleich der Bindungssituationen zwischen **BO-Pr₃I₃Ru** und **BQP-Y₃I₃Ru** zeigt einige signifikante und für die Strukturvariationen bedeutsame Unterschiede. Wie aus der DOS-Kurve für **BQP-Y₃I₃Ru** (Abbildung 38) ersichtlich ist, liefert das SE-Metall hier gegenüber **BO-Pr₃I₃Ru** deutlich größere Beiträge zu den energetisch

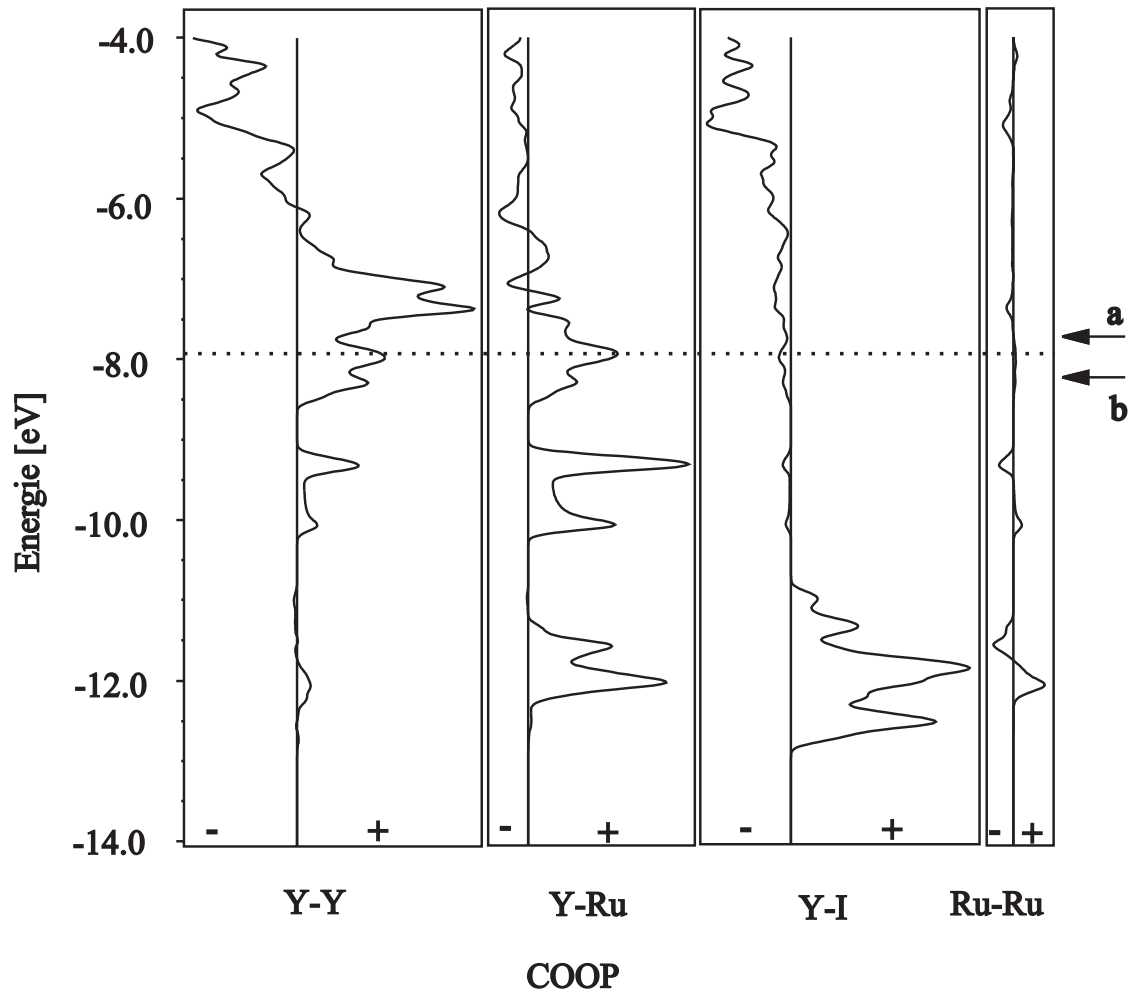


Abbildung 39: Kristallorbitalüberlappungspopulationskurven für Y–Y-, Y–Ru-, Y–I- und Ru–Ru-Wechselwirkungen bis zu 4.5 Å in Y_3I_3Ru . Anteile nach links (-) sind antibindend, nach rechts (+) bindend. Das Fermi-Niveau E_F ist als gepunktete Linie eingezeichnet. Die Pfeile markieren die Fermi-Niveaus für isostrukturelle Verbindungen mit einem um ein Elektron reicheren (a) bzw. ein Elektron ärmeren Interstitial (b).

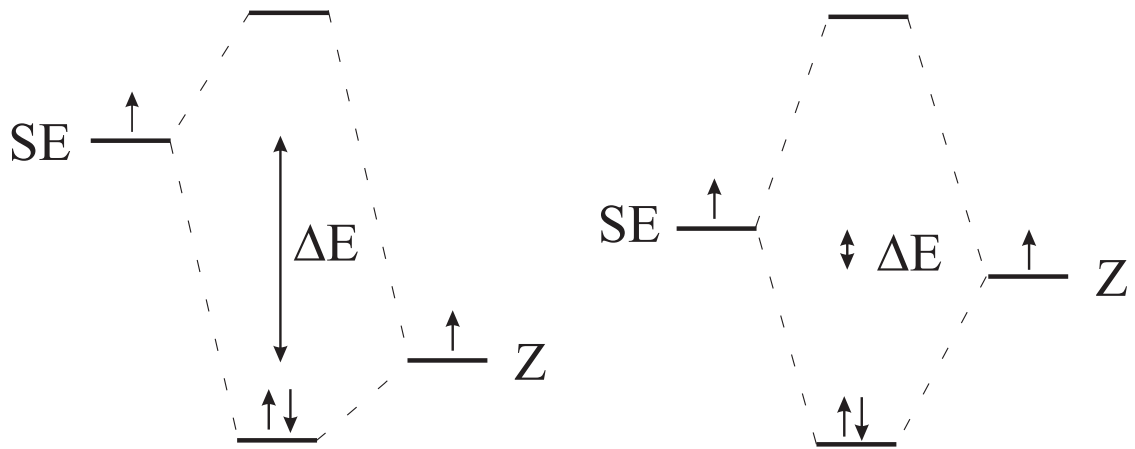


Abbildung 40: Schematische Darstellung der Differenz der Orbitalenergien zwischen Seltenerdelement und interstitiellen Element. Links großes und rechtes kleines ΔE .

niedrig liegenden Bandzuständen, was unter anderem zu niedrigeren Ladungen auf Ru und auch Y führt. Sowohl die größere Dispersion der metallzentrierten Bänder als auch die effizientere Orbitalüberlappung, die aus der COOP-Kurve ersichtlich ist (Abbildung 39), zeigt, daß die Metall–Metall-Bindungen (SE–SE und SE–Z) in der Y-Phase deutlich stärker sind als in der Pr-Phase. Interessanterweise bewirkt die größere Banddispersion in der Y-Phase, daß das Fermi-Niveau in ein lokales Maximum der Zustandsdichte fällt. Dies könnte bedeuten, daß Y_3I_3Ru metallische Leitfähigkeitseigenschaften aufweist, im Gegensatz zur Pr-Phase, für die halbleitende Eigenschaften angenommen werden. Durch die niedrigeren Orbitalenergien des Seltenerdmetalls Y (gegenüber Pr) wird weiterhin die Kovalenz der Y–I-Bindungen verstärkt, was am deutlichsten aus dem Vergleich der Überlappungspopulationen für beide Strukturvarianten deutlich wird, wenn nur die H_{ii} -Werte der SE-Atome bei Beibehaltung der Orbitalexponenten ausgetauscht werden (vergl. Tabelle 53).

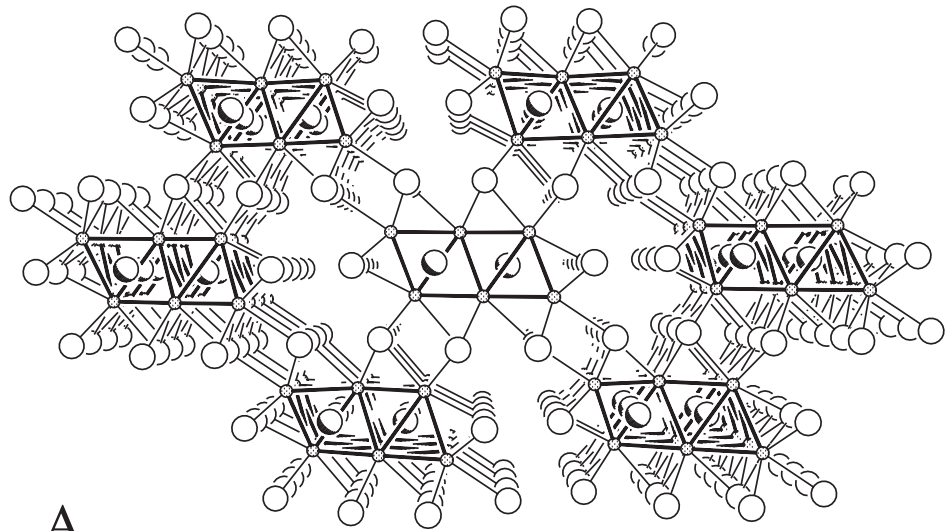
Die elektronischen Ursachen, die beim Vorliegen von Pr zur **BO**-Variante und von Y zur **BQP**-Metallatomordnung führen, lassen sich schematisch durch die Orbitaldarstellung in Abbildung 40 verdeutlichen. Ein großer Unterschied ΔE zwischen den Orbitalenergien des Seltenerdmetalls und des interstitiellen Atoms bewirkt

einen deutlichen Ladungstransfer zum elektronegativeren Element und damit einen Bindungscharakter, der ionische Anteile enthält. Im Gegensatz dazu führt ein geringer Energieunterschied ΔE zwischen SE und Z zu größeren kovalenten Anteilen in den SE–SE- und SE–Z-Bindungen. Strukturchemisch spiegelt sich dieses in der beobachteten 8%igen Verkürzung des SE–SE-Abstandes beim Vergleich von $\text{Pr}_3\text{I}_3\text{Ru}$ mit $\text{Y}_3\text{I}_3\text{Ru}$ bei einer nur 2%igen Differenz der Metallradien (10% vgl. mit 2% für La und Y) wieder. Die SE–Z-Abstände sind im wesentlichen gleich, wenn sie auf die entsprechenden Metallradien skaliert werden. Weiterhin weist die mehr kovalent gebundene **BQP**-Anordnung 7 SE–Z-Bindungen gegenüber 6 der **BO**-Anordnung auf. Die berechneten Überlappungspopulationen (Tabelle 53) deuten ebenfalls auf stärkere Metall-Metall-Bindungen in der Y-Phase. Da in der **BQP**-Anordnung die SE–SE- und SE–Z-Bindungen deutlich stärker sind als in der **BO**-Anordnung, stellt sich die Frage, warum diese überhaupt gebildet wird. Wie aus Abbildung 40 deutlich wird, führt eine große Orbitalenergiedifferenz ΔE zwischen Seltenerdmetall und Interstitial zu einem deutlichen Ladungstransfer zum elektronegativeren Element (hier: Z). In den hier präsentierten Modellrechnungen ist die Ladung auf dem Ru-Atom in $\text{Pr}_3\text{I}_3\text{Ru}$ um $\sim 20\%$ größer als in $\text{Y}_3\text{I}_3\text{Ru}$. Die hier erhaltenen Werte sind dabei sicher nicht absolut exakt; Ergebnisse von Extended-Hückel Rechnungen sind bekannt dafür, Ladungen zu hoch einzuschätzen. Aber der generelle Trend, den diese Zahlenwerte widerspiegeln, ist eindeutig. Diese Schlußfolgerungen werden auch durch den Vergleich der ersten Ionisationsenergien oder *Pearsons* absoluten Elektronegativitäten [259] unterstützt. Darüber hinaus wurde das Vorliegen einer zumindest partiellen negativen Ladung auf interstitiellen Atomen in einigen Zirconium-Cluster-Verbindungen experimentell nachgewiesen [24, 127]. Eine Folge der höheren Elektrodichte auf den Z-Atomen der Verbindungen mit großem ΔE ist, daß durch die **BO**-Atomanordnung Coulomb'sche Abstoßungskräfte zwischen den negativen Ladungen minimiert werden und dadurch diese Geometrie bevorzugt ist.

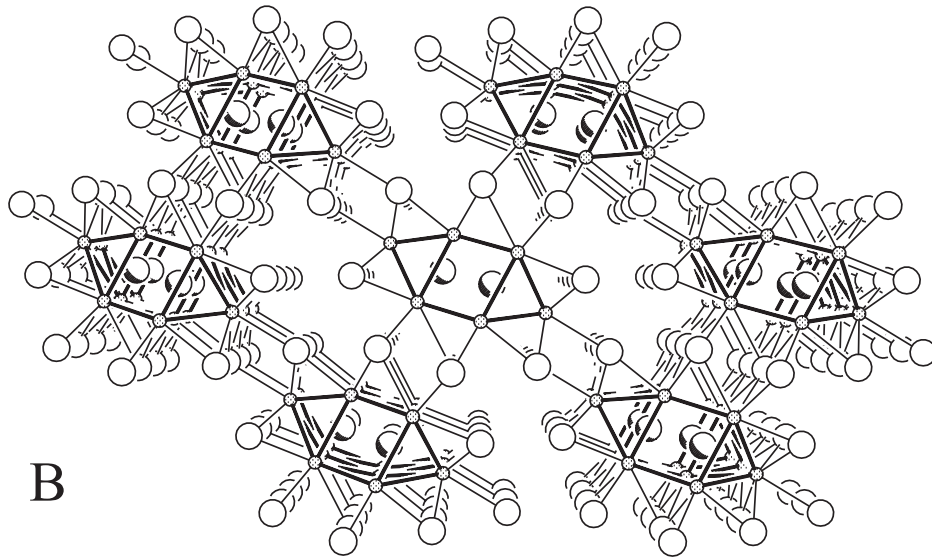
Interessant ist weiterhin, daß in der mehr ionischen **BO**-Anordnung eine nahezu reguläre, salzartige Atomdichtestpackung aus Iodatomen und anionischen interstitiellen Atomen vorliegt, in der die Seltenerd-Atome $1/4$ der Oktaederlücken geordnet

besetzen (Abbildung 41A). Im Gegensatz dazu beobachtet man in der Y-Phase, in der deutlich stärkere Metall-Metall-Bindungen aufgrund des kleineren ΔE -Wertes vorliegen, daß die einzelnen Schichten der Dichtestpackung der Halogenatome, die in Abbildung 41B horizontal verlaufen, deutliche Wellenzüge aufweisen, was als Hinweis für das Vorliegen eines gegenüber $\text{Pr}_3\text{I}_3\text{Ru}$ weniger ionisch aufgebauten Systems gedeutet werden kann.

Diese Schlußfolgerungen über die Bindungszustände in $\text{Pr}_3\text{I}_3\text{Ru}$ und $\text{Y}_3\text{I}_3\text{Ru}$ können nun auf alle weiteren $\text{SE}_3\text{I}_3\text{Z}$ -Verbindungen (Tabelle 52, Seite 160) ausgeweitet werden. Von allen übergangsmetallzentrierten Verbindungen bilden diejenigen mit den elektropositiveren Seltenerdmetallen La und Pr die **BO**-Metallatomordnung aus, während Phasen mit den elektronegativeren Metallen Y, Gd und Er die **BQP**-Anordnung bevorzugen. Auch in dem C-zentrierten $\text{Gd}_3\text{I}_3\text{C}$ liegt ein relativ großer ΔE -Wert vor, auch hier wird eine **BO**-Anordnung in der Struktur gefunden [205]. Das zusätzliche Elektron, das gegenüber den Ru-zentrierten Phasen pro Formeleinheit in $\text{Y}_3\text{I}_3\text{Ir}$ vorliegt, führt zu einer zusätzlichen Erhöhung der Elektronendichte in den Metall-Metall-bindenden Zuständen, wodurch ebenfalls eine **BQP**-Anordnung eingenommen wird. Der kleinste bisher festgestellte Wert für d_1 (Tabelle 52) wird jedoch bei der bisher einzigen Phase festgestellt, die gegenüber den Ru-Phasen ein Elektron weniger pro Formeleinheit enthält, nämlich $\text{Gd}_3\text{I}_3\text{Mn}$, in welcher ein Mn–Mn-Abstand von 2.61 Å vorliegt [172]. Die COOP-Kurve für Z–Z-Wechselwirkungen in Abbildung 39 gibt jedoch keinen Anlaß für die Annahme von bindenden Wechselwirkungen zwischen den Mn-Atomen. Daher läßt sich das Ausmaß der **BQP**-Anordnung dieser Verbindung darauf zurückführen, daß sich die gegenüber Ru kleineren Mn-Atome (Metallradius $r_{(\text{Mn})}$: 2.34 Å verglichen mit $r_{(\text{Ru})}$: 2.50 Å), die in der **BQP**-Anordnung eine kleinere Ladung als in der **BO**-Anordnung aufweisen, weiter nähern können als Ru-Atome. Somit wird eine **BQP**-Anordnung mit kleinem d_1 -Wert erreicht, obwohl das ΔE für das Gd/Mn-Paar etwas größer ist als für das Y/Ru-Paar.



A



B

Abbildung 41: [010]-Ansicht der **BO-** (A) und der **BQP-**Metallanordnungen (B), welche die Dichtestpackungen der Halogenatome und interstitiellen Atome zeigen.

5.4.3 Ausblick

Das hier vorgestellte Konzept, welches besagt, daß der Unterschied der Energien der Valenzorbitale des beteiligten Seltenerdelementes und des interstitiellen Elementes drastische Auswirkungen auf die jeweilige Struktur der einzelnen Cluster-Verbindungen hat, ist sicherlich als wesentlich allgemeingültiger einzuschätzen als daß es nur bei den SE_3I_3Z -Verbindungen anwendbar wäre.

Daher sollen für eine Abschätzung dieser These hier kurz einige andere Cluster-Verbindungsklassen betrachtet werden, ohne daß hier schon genaue Rechnungsergebnisse vorliegen. Die Verbindungen der Zusammensetzung SE_4I_5Z [180–184] treten, wie in der Übersicht in Kapitel 5.1 (S. 149) beschrieben, in zwei unterschiedlichen Strukturtypen auf. Der eine enthält Einfachketten aus trans-eckenverknüpften Oktaedern, während der andere kondensierte $SE_{16}X_{20}Z_4$ -Cluster [169–172] enthält. Die eindimensionale Kettenstruktur, in der die Cluster aufgrund eines geringeren Anteils an Metall-Metall-Bindungen weniger kondensiert sind als in den $SE_{16}I_{20}Z_4$ -Phasen wird im Einklang mit dem hier vorgestellten Konzept von Verbindungen realisiert, die ein großes ΔE aufweisen, und zwar mit den SE/Z-Kombinationen La/Ru, Pr/Co, Pr/Ni, Pr/Ru, Pr/Os, Y/C, Er/Si und Gd/Si [180–184, 256]. Im Gegensatz dazu werden die kondensierten $SE_{16}I_{20}Z_4$ -Cluster-Oligomere mit SE = Sc, Y und Gd; Z = Mn, Fe, Ru und Ir sowie X = I, Br [169–172] gefunden, in denen ein kleiner ΔE -Wert zwischen SE und Z vorliegt. Darüber hinaus zeigen sowohl einzelne der oben genannten mono-oktaedrischen Verbindungen als auch einige Cluster-Oligomere Verzerrungen der Metalleinheiten, die auf den ersten Blick mit der Differenz der Orbitalenergien korreliert zu sein scheinen.

Ferner spricht für das hier präsentierte Konzept, daß der weitaus größte Teil der kondensierten Clusterphasen mit den Seltenerdmetallen Sc, Y und Gd gebildet wird, die hohe erste Ionisationspotentiale aufweisen (vergl. Ref. [17] und Kapitel 5.1).

Im Einklang mit dem hier vorgestellten Konzept steht auch, daß von den Metallen der Nebengruppen 4 und 5 fast keine kondensierten Cluster-Halogenidphasen bekannt sind, sondern überwiegend $[(M_6Z)X_{12}]$ -haltige Verbindungen, was einhergeht

mit der Tatsache, daß diese Metalle sehr hohe erste Ionisationsenergien aufweisen und damit für alle M/Z-Kombinationen kleine ΔE -Werte vorliegen.