

die wahrscheinlich durch die Wechselwirkung mit dem regulatorischen Protein B induziert wird. Die Gegenwart dieses Proteins bewirkt auch große Änderungen der spektroskopischen Eigenschaften der Hydroxylase und der Umsetzungsgeschwindigkeit sowie der Regioselektivität der Substratoxidation. Dieser Einfluß des Proteins B auf das aktive Zentrum wird wahrscheinlich über die zum großen Freiraum an der $\alpha\beta\gamma$ -Dimergenzfläche exponierten Helices E und F (Abb. 2) vermittelt, so daß die Anbindung der B-Komponente in diesem Freiraum postuliert werden kann.

Die vorliegende Strukturaufklärung ist ein entscheidender Schritt auf dem Weg zum Verständnis des molekularen Mechanismus der Oxidation von Methan zu Methanol in biologischen Systemen. Die Struktur schafft die Grundlage zur weitergehenden Interpretierung vorhandener spektroskopischer Messungen und gibt wichtige Impulse für weitere Untersuchungen. Interessant ist auch die Strukturverwandtschaft der MMO zur Ribonucleotid-Reduktase, die uns ein neues instruktives Beispiel dafür liefert, wie die Natur vorhandene Strukturprinzipien – hier sowohl der Tertiärstruktur als auch des aktiven Zentrums – zur Katalyse vollkommen unterschiedlicher Reaktionen einsetzen kann.

Sicherlich werden in Zukunft noch weitere Strukturuntersuchungen folgen: beispielsweise sollte die Kristallisation in einem anderen Puffer durchgeführt oder Proben, die das aktive Zentrum in einem reduzierten Zustand zeigen, analysiert werden, so daß detailliertere Vorschläge für den Reaktionsmechanismus gemacht werden können. Möglicherweise gelingt es auch, einen größeren Komplex der Proteine A, B und C zu kristallisieren, um vor allem den großen Einfluß des regulatorischen Proteins auf die Struktur des aktiven Zentrums zu untersuchen.

- [1] A. C. Rosenzweig, C. A. Frederick, S. J. Lippard, P. Nordlund, *Nature* **1993**, *366*, 537–543.
- [2] M. A. Holmes, I. L. Trong, S. Turley, L. C. Sieker, R. E. Stenkamp, *J. Mol. Biol.* **1991**, *218*, 583–593.
- [3] P. Nordlund, H. Eklund, *J. Mol. Biol.* **1993**, *232*, 123–164.
- [4] L. C. Sieker, S. Turley, B. C. Prickril, J. LeGall, *Proteins: Struct. Funct. Genet.* **1988**, *3*, 184–186.
- [5] N. Sträter, R. Fröhlich, A. Schiemann, B. Krebs, M. Körner, H. Suerbaum, H. Witzel, *J. Mol. Biol.* **1992**, *224*, 511–513.
- [6] P. H. Pritchard, C. F. Costa, *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 372–379.
- [7] J. Green, H. Dalton, *J. Biol. Chem.* **1989**, *264*, 17698–17703.
- [8] J. G. DeWitt, J. G. Bentzen, A. C. Rosenzweig, B. Hedman, J. Green, S. Pilkington, G. C. Papaefthymiou, H. Dalton, K. O. Hodgson, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9219–9235.
- [9] P. Nordlund, H. Dalton, H. Eklund, *FEBS Lett.* **1992**, *307*, 257–262.

Fullerkäfige ohne Kohlenstoff – Fullerane, Fullerene oder Zufall-erene?

Reinhard Nesper*

Ist das Strukturprinzip der Fullerene, wie man es bei den neuen Modifikationen des Kohlenstoffs in den letzten Jahren gefunden hat, von wesentlich weitreichender Bedeutung in der Chemie als bisher angenommen? Kann die besondere Geometrie der Fullerkäfige auch bei ganz anderen Elementen als Kohlenstoff Vorlage für energetisch günstige oder wenigstens kinetisch stabile Formen sein? Solche Fragen stellen sich nicht nur im Zusammenhang mit Verbindungen von Kohlenstoff-Fullerenen mit Metallen oder metallorganischen Spezies, sondern auch im Hinblick auf das, was bisher über Dotierung, d. h. den Ersatz von Kohlenstoff in Fullerenen durch Heteroatome, bekannt geworden ist. Eine neue Arbeit von Corbett und Sevov mit dem Titel „Carbon-Free Fullerenes“ hat nun Stoff für Überlegungen in eine ganz andere Richtung geliefert^[1].

Die beiden Autoren beschreiben die ternären Indide $Na_{172}In_{197}Ni_2$ und $Na_{96}In_{97}Z_2$ mit $Z = Ni, Pd, Pt$, in denen $Na_{12}In_{48}$ -, In_{70} - und In_{74} -Käfige, jeweils mit fullerenartigem Aufbau, charakteristische Strukturlemente sind. Allerdings liegen die Fullerkäfige nicht als isolierte Cluster vor, sondern sie sind über In-In-Bindungen zu zweidimensional quasi-dichtest

gepackten Schichten verknüpft. Die Zwischenschichten werden von Na- und Z-Atomen gefüllt.

Die Fullerkäfige sind bei diesen Indiden nicht leer. Sie enthalten weitere interessante Polyeder, die nach dem Dualitätsprinzip ihre Ecken jeweils unter den Flächen der größeren äußeren Polyeder haben. Man kann die eingeschlossenen Polyeder als endoheptrale Einheiten bezeichnen und erhält damit zunächst die Formulierungen $Na_{32}@[Na_{12}In_{48}]$, $Na_{37}@[In_{70}]$ bzw. $Na_{39}@[In_{74}]$. Auch die inneren Polyeder sind noch ziemlich groß und mit je einem weiteren kleineren Polyeder gefüllt. Damit wird zugleich eines der wichtigsten Aufbauprinzipien intermetallischer Phasen eingehalten, eine allseits quasi-dichteste Packung. Unter Berücksichtigung des Zentralatoms Z für die größeren Käfige kann man den Gesamtaufbau der mehrschaligen Polyeder als $In_{10}@[Na_{32}@[Na_{12}In_{48}]]$, $Ni@[In_{10}@[Na_{37}@[In_{70}]]$ bzw. $Z@[In_{10}@[Na_{39}@[In_{74}]]$ (Abb. 1c) beschreiben. Die Diskrepanzen zu den genannten Summenformeln sind auf zusätzliche interstitielle Metallatome zurückzuführen.

Ersetzt man die großen Käfige in $Na_{96}In_{97}Z_2$ durch Kugeln, so erhält man eine Anordnung, die recht gut der Nickelarsenit-Struktur entspricht. Von Schnering et al. haben vor kurzem den Ausdruck hierarchische Strukturen für Anordnungen geprägt, in denen große Einheiten mit vielen Atomen kleinere, topologisch ähnliche Einheiten – in diesem Fall große Fullerkugeln einfache Atome – ersetzen^[2]. Damit wird auf den Umstand

[*] Prof. Dr. R. Nesper
Laboratorium für Anorganische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule, ETH Zentrum
CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/262-0718

hingewiesen, daß offenbar Verbindungen, die sowohl von der Stöchiometrie als auch von der Chemie her ganz unterschiedlich sind, in solchen ähnlichen Anordnungen vorliegen können, wenn diese Anordnungen sich in vielerlei Hinsicht als besonders günstig erweisen. Hier deutet sich eine Art fraktales Verhalten oder Skalensymmetrie in der Strukturchemie an^[3].

Es stellt sich nun die Frage, ob auch die Fulleräfie zu den eher begünstigten Anordnungen gehören. Ich glaube, ja. Bei genauer Analyse der Literatur wird klar, daß solche Polyeder schon häufiger bei chemischen Verbindungen nachgewiesen wurden, und zwar seit den fünfziger Jahren, das erste Mal sicher bei β -rhomboedrischem Bor^[4]. Aber auch intermetallische Verbindungen, wie die in Tabelle 1 aufgeführten, enthalten Fulleräfie mit bevorzugten homöopolaren Bindungen, gebildet jeweils von den elektronegativeren Komponenten.

Tabelle 1. Intermetallische Verbindungen mit endohedral aufgefüllten Fulleräfie N_{60} , N_{70} , N_{74} oder N_{76} . Die maximale mittlere Elektronenzahl pro Atom der elektronegativen Komponenten ist unter der Annahme einer kompletten Ladungsübertragung von den elektropositiven Komponenten auf sie berechnet (für Cu, Zn und Cd wurden keine d-Elektronen berücksichtigt).

Verbindung	Fulleräfig	Symmetrie	VEC _{max} [a]	Lit.
Li ₃ CuAl ₅	(Cu,Al) ₆₀	$T_d - \bar{A}3m$	3.0	[10]
(Al,Zn) ₄₉ Mg ₃₂ [b]	(Zn,Al) ₆₀	$T_d - \bar{A}3m$	3.0	[11]
Li ₁₃ Cu ₆ Ga ₂₁	(Ga) ₆₀	$T_d - \bar{A}3m$	3.0	[12]
Li ₃₈ Zn ₃₄ Ga ₇	(Zn,Ga) ₆₀	$D_{3h} - \bar{6}m2$	3.0	[13]
Na ₃₅ Cd ₂₄ Ga ₅₆	(Cd,Ga) ₆₀	$D_{3d} - \bar{3}m$	3.1	[14]
Na ₁₃ K ₄ Ga _{49,6}	(Ga) ₆₀	$D_{3d} - \bar{3}m$	3.3	[15]
Na ₇₂ In ₁₉ Ni ₂	(In) ₇₀	$C_{2v} - 2m$	3.9	[1]
Na ₉₆ In ₉ Z ₂	(Na,In) ₆₀	$D_{3d} - \bar{3}m$	4.0	[1]
LiMgAl ₂	(Al) ₇₆	$D_{3h} - \bar{6}m2$	4.5	[3, 7]

[a] VEC = Valenzelektronenkonzentration = mittlere Elektronenzahl pro Atom.
 [b] Siehe Abb. 1 b.

In β -rhomboedrischem Bor tritt ein B_{60} -Fulleräfig als zweifach endohedral gefüllte Einheit $B_{12} @ B_{12} @ B_{60}$ auf, allerdings dreidimensional verknüpft (Abb. 1 a)^[4]. Da alle Atome von derselben Art sind, sind alle Bindungen, also auch die zwischen den B_n -Polyedern, kovalent, letztere hier sogar die stärkeren, kürzeren. Es ist deshalb strukturchemisch schwierig, das B_{60} -Polyeder als ausgezeichnete Einheit im Sinne einer chemischen Bindung hervorzuheben. Quantenmechanische Untersuchungen zum Fullerpolyeder in dieser Bormodifikation liegen bisher nicht vor – eine weitere Aufgabe für (mutige) Theoretiker.

Sicher ist, daß die mittlere Valenzelektronenzahl von drei pro Boratom nicht ausreicht, um ein Fulleräfig, also ein System für mindestens VEC = 4, zu bilden. Die nach innen und nach außen gerichteten terminalen Bindungen geben auf den ersten Blick ein verwirrendes Bild (siehe Abb. 1 a), können aber bei genauerer Betrachtung Mehrzentren- und Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindungen zugeordnet werden, ganz im Sinne der Wade-Regeln für Elektronenmangelpolyeder. Denn alle Fünfringe, und damit alle Bindungen in den Fünfringen, sind Bestandteile von Ikosaedern, also von Wade-Polyedern, und alle anderen Bindungen, das sind ausschließlich die zwischen den Fünfringen, verbrücken die Ikosaeder und gehören damit zu den stärkeren Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindungen. Es mag eine zufällige Korrelation sein, daß die kürzeren und längeren Bindungen in C_{60} und B_{60} topologisch gleich sind.

Man könnte auf der Basis dieser Überlegungen und in Analogie zu den Boranen das B_{60} -Polyeder statt als Fulleren, als Elektronenmangel-Fulleran mit terminalen freien Valenzen bezeichnen. Terminal allseits verknüpfte Fullerane mit Einfachbindungen zwischen den Zentren und isolierte Fullere mit theoretisch denselben Elektronenbedarf von VEC = 4. Damit hat die Borstruktur für beide Formen zu wenig Elektronen. Man kann aber vermuten, daß Bor dieses durch die Bildung von Elektronenmangelpolyedern, hier von Ikosaedern, ausgleicht, die dafür in die Fulleranoberfläche integriert sein müssen. Ist also β -rhomboedrisches Bor als eine polymere Elektronenmangelvariante von C_{60} zu verstehen? In vielen der Verbindungen von Tabelle 1 treten wie bei Bor Fulleräfie N_{60} auf, die hier den stärkeren kovalenten Wechselwirkungen entsprechen sollten, da sie jeweils von den elektronegativeren Komponenten Al und Ga gebildet werden und relativ kleine Kantenlängen aufweisen.

Obwohl alle in Tabelle 1 aufgeführten Phasen intermetallischen Charakter haben, ist mit einer partiellen Ladungsübertragung von den elektropositiveren Alkali- und Erdalkalimetallatomen zu rechnen, ähnlich wie bei den Zintl-Phasen, wenn auch sicherlich in geringerem Maße. Damit ist nicht klar, wie viele Elektronen den entsprechenden Fulleräfien zur Verfügung stehen, d. h. wie viele ihrer elektronischen Zustände besetzt sind. Es liegen bisher nur für die neuen Indide^[11] und für LiMgAl₂^[5] vereinfachte theoretische Untersuchungen nach der Extended-Hückel-Methode vor. Die maximal möglichen mittleren Elektronenzahlen für die elektronegativen Komponenten, VEC_{max}, erhält man, wenn alle Valenzelektronen diesen Atomen zugerechnet werden (siehe Tabelle 1). Dann findet man N_{60} -Fullerane (N = Al, Ga) etwa zwischen $3.0 < \text{VEC}_{\text{max}} < 3.3$, In_{70} - oder In_{74} - und $(Na,In)_{60}$ -Fullerane für $\text{VEC}_{\text{max}} \approx 4$ in $Na_{96}In_{97}Z_2$ und $Na_{172}In_{197}Ni_2$ und schließlich das größte bis heute bekannte Metallfulleran, Al_{76} , in LiMgAl₂ mit $\text{VEC}_{\text{max}} = 4.5$.

Die In-Atome in diesen Phasen können also formal bis etwa vier Valenzelektronen erhalten und ihre Strukturen damit Fulleran- oder Fullerenvarianten sein. Es treten zwar keine homöopolaren Wechselwirkungen nach innen auf, da keine In-Atome im mittleren inneren Polyeder enthalten sind, aber viele terminale In-In-Bindungen zu den Nachbarkäfigen. Deshalb und wegen der geringeren Tendenz der schweren Hauptgruppenelemente, Mehrfachbindungen zu bilden, sollten auch hier keine Mehrfachbindungen vorliegen, und es wären wie beim Bor Fullerane zu formulieren.

Die bisher größten Käfige sind die zweifach endohedral gefüllten Al_{76} -Fullerane in LiMgAl₂: $Al_3M_7 @ M_{40} @ Al_{76}$ mit M = Li, Mg (Abg. 1 d)^[3, 7]. In Abbildung 1 f ist ein Größenvergleich mit C_{60} gezeigt. Die Al_{76} -Käfige bilden eine quasi-kubisch-dichteste Kugelpackung, wieder im Sinne von hierarchischen Strukturbeziehungen. Alle Al_{76} -Käfige sind über Al-Al-Bindungen verknüpft; deshalb sollte es auch in diesem Fall keine Doppelbindungsanteile geben und der große Käfig ebenfalls als Fulleran bezeichnet werden. Die Ergebnisse vereinfachter Bandstrukturrechnungen deuten darauf hin, daß für die Fulleran-Al-Atome ein Elektronenbedarf von $\text{VEC} \approx 4$ besteht, um eine optimale Bindungssituation zu erreichen^[5]. Die elektronischen Voraussetzungen dafür sind von der Stöchiometrie her gegeben (vgl. Tabelle 1). Es müßte im Mittel formal nur eine

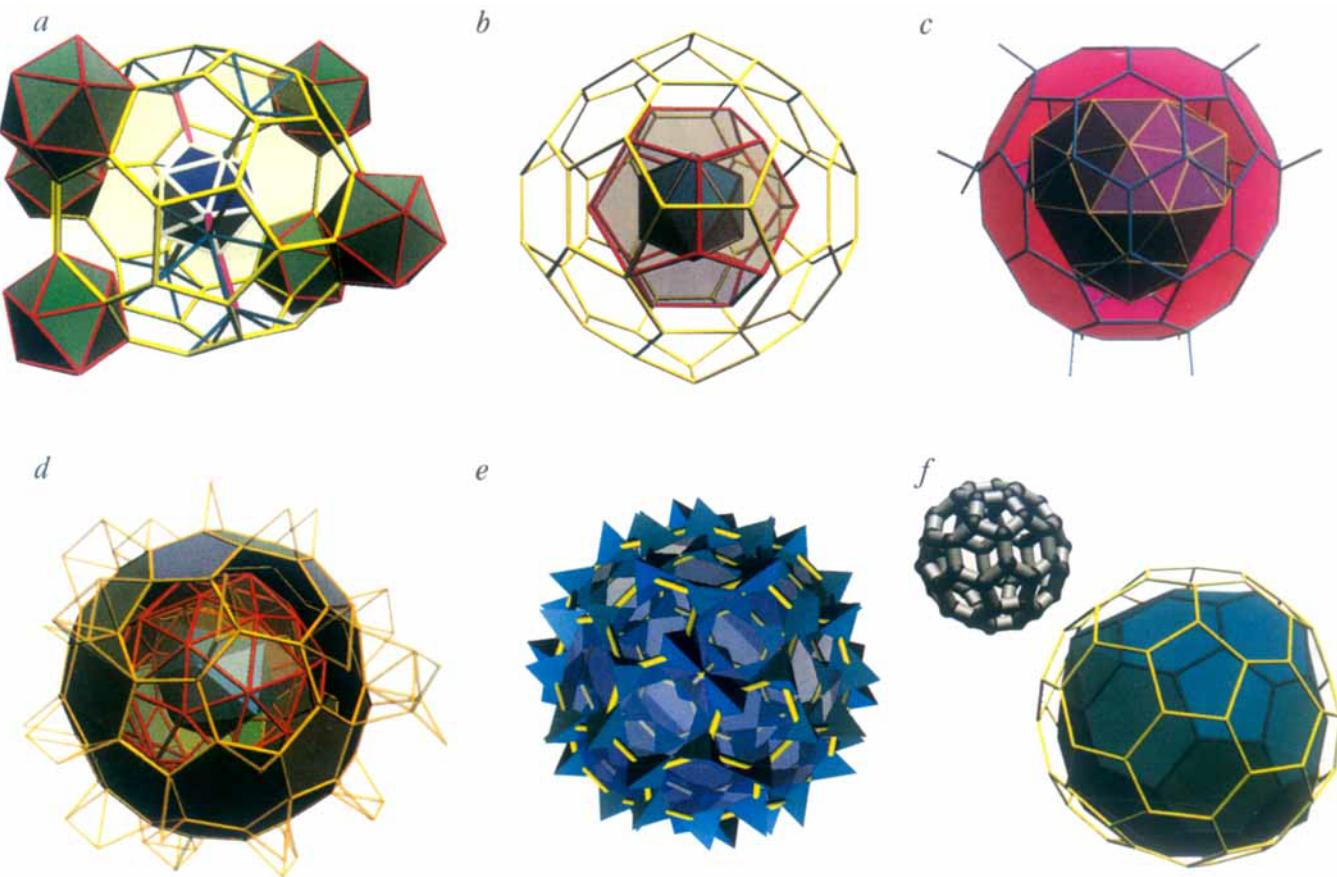


Abb. 1. Strukturen von endohedral gefüllten Fullerökäfigen: a) β -rhomboedrisches Bor. Im Fullerökäfig B_{60} sind alle Fünfringe Teil von B_{12} -Ikosaedern (rote und blaue Kanten sowie gelbe Kanten der zugehörigen Fullerene-Fünfringe), von denen nur die Hälfte komplett dargestellt ist. Das zentrale Ikosaeder (weiße Kanten) ist über terminale Bindungen (dicke, z. T. pinkfarbene Stäbe, nur die Hälfte ist aus Gründen der Übersichtlichkeit eingezeichnet) an alle Ikosaeder in der B_{60} -Oberfläche gebunden. b) $(Al, Zn)_{49}Mg_{32}$ mit $(Al, Zn)_{60}$ -Fullerökäfig. Das rot dargestellte Pentagonal dodekaeder entspricht einer Atomschicht zwischen dem Fullerökäfig und dem inneren Ikosaeder. Der Fullerökäfig zeigt deutliche Deformationen, die die Atome von einer mittleren Kugeloberfläche weg bewegen. c) Mehrfach endohedral gefülltes $Na_{96}In_{97}Z_2$: $Z @ In_{10} @ Na_{39} @ In_{74}$. Nur das mittlere Innenpolymer Na_{39} ist noch sichtbar dargestellt. Die nach außen verbrückenden In-In-Bindungen sind angedeutet. d) $LiMgAl_2$ mit zweifach endohedral gefülltem Al_{76} -Fulleran: $Al_3M_7 @ M_{40} @ Al_{76}$ ($M = Li, Mg$). Auf der Fulleranoberfläche sind die nach außen verbrückenden Al-Al-Bindungen (halb-transparente goldfarbene Stäbe) angegeben. e) $Al_{84}O_{210}$ -Polyeder in $Sr_{36}Bi_{22}Al_{48}O_{141}$ mit AlO_4 -Tetraedern (verschiedene Türkisschattierungen). Auch dieses Polyeder ist von zwei weiteren Polyederschalen gefüllt, die aber hier nicht dargestellt sind. Da die Polyederflächen des Fullerökäfigs transparent gezeichnet sind, kann man die Verkippung der AlO_4 -Tetraeder gut erkennen. f) Größenvergleich von C_{60} (links), Al_{60} (in $(Al, Zn)_{49}Mg_{32}$, rechts, blaugrün) und Al_{76} (rechts, gelbe Stäbe). Die mittleren Kugelradien betragen 3.4, 6.8 bzw. 7.4 Å.

Ladung pro Formeleinheit gemäß $(Li, Mg)^+ Al^-$ übertragen werden.

Es ist klar, daß mit dieser relativ einfachen Klassifizierung über eine mehr oder weniger geschätzte Valenzelektronenzahl nur wenig für das Verständnis der chemischen Bindung in solchen Phasen erreicht werden kann, aber vielleicht schon einiges für die Synthese neuer ähnlicher Verbindungen. Als Unterstützung der vorausgegangenen qualitativen Argumentation sei an dieser Stelle betont, daß die Strukturen vieler Aluminide, Gallide und Indide mit Hilfe einfacher formaler Ladungsübertragungen und der Wade-Regeln verstanden werden können. Die hier diskutierten Phasen wären also in dieser Hinsicht kein Sonderfall^[6-8].

Die Bildung der Metallfullerane scheint von ikosaedrischen Clusterzentren auszugehen, die die innerste Schale der bis zur Fulleransphäre üblicherweise dreischaligen Cluster bilden. Für Phasen mit einem solchen Aufbauprinzip wurde der Begriff „Icosogene“ geprägt^[9]. Der schalenförmige Aufbau mit einer relativ klaren Aufteilung von elektropositiven und elektronegativen Atomen auf unterschiedliche Schalen erinnert sehr stark an Tensidemulsionen oder micellare Systeme. Die Bildung innerer Oberflächen scheint auch bei den Metallfulleranen von we-

sentlicher Bedeutung zu sein. Die Phasen $NaIn$ und $Na_{96}In_{97}Z_2$ unterscheiden sich, oberflächlich betrachtet, kaum und zwar sowohl im Hinblick auf die Stöchiometrie als auch auf die Valenzelektronenzahl. Die letztere Phase enthält aber mit den Z-Atomen Nukleationszentren. Offen scheint noch die Frage zu sein, wann das Wachstum ausgehend von Nukleationszentren mit Ikosaeder- oder pentagonaler Symmetrie zu klassischen Kristallen und wann zu Quasikristallen führt. Interessanterweise wurde vor kurzem auch über quasikristallines $LiMgAl_2$ berichtet^[16] (vgl. auch Lit.^[13]). So kommt man automatisch auf die Frage: Können Fullerene ebenfalls Keime für das Wachstum von Quasikristallen sein?

Auch bei den Strukturen von Isolatoren hat man schon Fullerökäfige identifiziert, wiederum in einem Verband, in dem unterschiedliche Wechselwirkungen zu zwiebelartigem Aufbau im molekularen Maßstab führen. Die Verbindung $Sr_{36}Bi_{22}Al_{48}O_{141}$ ist ein komplexes Oxid, in dem ein zweifach endohedral aufgefülltes $Al_{84}O_{210}$ -Polyeder mit 12 Fünfringen und 32 Sechsringen auftritt (Abb. 1e)^[17]. Die O-Atome liegen dabei etwas aus der Mitte verschoben zwischen jeweils zwei Al-Atomen ($Al_{84}O_{116}$). Da diese dreifache Koordination der

Al-Atome auf der Oberfläche des Fullerkäfigs durch ein weiteres terminales Sauerstoffatom zu Tetraedern ergänzt wird ($\text{Al}_{84}\text{O}_{210}$), entsteht ein komplexer Fullerkäfig aus verknüpften AlO_4 -Tetraedern. Man darf sich also wohl auch bei den Heteropolyanionen noch weitere solche Gebilde erhoffen.

Mehrach endohedral aufgefüllte Einheiten sind bei den größeren C_n -Fullerenen ebenfalls bekannt. Man denke nur an die „Zwiebelschalenfullerene“, die nur aus Kohlenstoffatomen aufgebaut sind^[19]. Man kann aber auch an den Einschluß anderer molekularer Spezies denken, die mit C_n -Fullerenen van-der-Waals-Komplexe bilden, also an Wirt-Gast-Verbindungen. Es ist nicht sehr wahrscheinlich, daß über den Kretschmer-Prozeß^[8] derartige Clathrate zugänglich sind, weil man kaum Gastmoleküle mit genügend großer thermischer Stabilität finden dürfte. Vielmehr müßte man zunächst Fullerene bei deutlich niedrigeren Temperaturen synthetisieren können. Dann allerdings scheinen solche Einschlußverbindungen durchaus denkbar.

Bleibt zum Schluß noch die Frage, ob auch andere schwere Elemente Fullerene oder Fullerane bilden könnten. Wegen der geringeren Winkelstabilität würde man für Silicium und Germanium eher Käfige erwarten, die durch endohedrale Auffüllung geometrisch stabilisiert wären. Ob eine Mehrfachbindungsstruktur überhaupt eine energetische Chance gegenüber der Einfachbindungsstruktur Fulleran hätte, ist dabei eine weitere offene Frage. Für die dreibindigen Elemente Phosphor, Arsen, Antimon und Bismut scheinen endohedral stabilisierte Fullerane durchaus vorstellbar.

Damit nicht genug, auch eine Vielzahl von mehrkomponentigen Verbindungen ließe sich in diesem Sinne diskutieren, wenn sie nicht schon in einigen Laboratorien vorhanden sind. Aller-

dings sind binäre Verbindungen nur unter bestimmten Voraussetzungen geeignet – wegen der unvermeidbaren Frustrationen in den Fünfringen. Vielleicht sind andere große Polyeder mit nur geradzahligen Ringen, die man auch aus Geometrie und Kristallchemie kennt, in diesen Fällen günstiger – es müssen nicht immer Fullerkäfige sein!

- [1] S. C. Sevov, J. D. Corbett, *Science* **1993**, *262*, 880.
- [2] W. Carillo-Cabrera, N. Caroca-Canales, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1556.
- [3] R. Nesper, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 789.
- [4] B. Kolakowski, *Acta Phys. Pol.* **1962**, *22*, 439; J. L. Hoard, D. B. Sullenger, C. H. L. Kennard, R. E. Hughes, *J. Solid State Chem.* **1970**, *1*, 268; D. Geist, R. Kloss, H. Follner, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, *26*, 1800; J. Donohue, *Structures of the Elements*, Krieger, Malabar, FL, USA, **1974**, S. 61.
- [5] R. Nesper, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] C. Belin, M. Tillard-Charbonnel, *Prog. Solid State Chem.* **1993**, *22*, 59.
- [7] R. Nesper, *Jahrb. Akad. Wiss. Göttingen, Vandenhoek & Ruprecht*, Göttingen, **1989**, S. 15; R. Nesper, *Habilitationsschrift*, Universität Stuttgart, **1988**; R. Nesper, *Prog. Solid State Chem.* **1990**, *20*, 1.
- [8] U. Frank-Cordier, G. Cordier, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 119, 127; W. Blasc, G. Cordier, *ibid.* **1989**, *44*, 1011–1014.
- [9] R. B. King, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2796.
- [10] H. K. Hardy, J. M. Silcock, *J. Inst. Met.* **1956**, *24*, 423.
- [11] G. Bergman, J. L. T. Waugh, L. Pauling, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 254.
- [12] M. Tillard-Charbonnel, C. Belin, *J. Solid State Chem.* **1991**, *90*, 270.
- [13] M. Tillard-Charbonnel, N. Chouaibi, C. Belin, J. Lappaset, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 347.
- [14] M. Tillard-Charbonnel, N. Chouaibi, C. Belin, *Mater. Res. Bull.* **1992**, *27*, 1277.
- [15] C. Belin, M. Charbonnel, *J. Solid. State Chem.* **1993**, *64*, 57.
- [16] A. Niikura, A. P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, A. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **1993**, *32*, 1160.
- [17] H. G. von Schnering, T. Popp, unveröffentlicht; T. Popp, Dissertation, Universität Stuttgart, **1990**.
- [18] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354.
- [19] D. Ugarte, *Nature* **1992**, *359*, 707.