

vorherzusagen. Die Oxidationsstufe eines Atoms in einer Verbindung wird durch Abzählen der Valenzelektronen der beteiligten Atome auf der Basis allgemein akzeptierter Regeln bestimmt, und eine solche Abzählung ist für den ionischen und kovalenten Grenzfall bei binären Verbindungen eindeutig. Enthält eine Verbindung allerdings mehrere Elemente mit relativ ähnlichen Elektronegativitätswerten, so kann die Zuordnung von Oxidationsstufen nur mit einer gewissen Willkür erfolgen. In solchen Fällen ist zur genauen Vorhersage der Eigenschaften der Grenzorbitale eine veränderte Elektronenzählweise anzuwenden, die die Energieunterschiede der einzelnen Orbitale berücksichtigt.^[1]

Intermetallische Verbindungen, die stark elektropositive Atome enthalten (z.B. Alkali-, Erdalkali- oder Seltenerd-Elemente), weisen sowohl kovalente als auch ionische Bindungsanteile auf. Beispielsweise gibt jedes Na-Atom in NaTl sein Valenzelektron an ein Tl-Atom ab, und die Tl⁺-Ionen bilden eine Diamantstruktur mit kovalenten Bindungen.^[2,3] Anders als bei den Hauptgruppenelementen hat man die mögliche Bildung von Anionen im Fall der Übergangsmetalle lange Zeit kaum in Betracht gezogen – selbst nicht für die späten Übergangsmetalle wie Au und Pt, deren Elektronegativitäten unter der von Iod liegen.^[4] Es dauerte einige Jahre, bevor allgemein akzeptiert war, dass CsAu^[5] als salzartige Verbindung mit Cs⁺ und Au⁺-Ionen vorliegt.^[6] Mittlerweile kennt man mehrere solcher Auride,^[7] und auch ein Cs-Platinid, Cs₂Pt, mit Cs⁺- und Pt²⁺-Ionen ist bekannt.^[8] In den vor kurzem entdeckten Verbindungen PtIn₇F₁₃,^[9] [PtIn₆]-
(GaO₄)₂,^[10] Pt₂In₁₄Ga₃O₈F₁₅^[11] und PtIn₆(GeO₄)₂O^[12] liegen oktaedrische [PtIn₆]¹⁰⁺-Kationen mit stark kovalenten Pt-In-Bindungen vor, und auch hier ist es sinnvoll, den Pt-Atomen die Oxidationsstufe –2 zuzuordnen.^[9,11] Ferner kennt man oktaedrische Cluster-Kationen der Hauptgruppenelemente, die interstitielle späte Übergangsmetallatome enthalten, die höchstwahrscheinlich ebenfalls als Anionen zu beschreiben sind, z.B. [MSn₆]¹⁴⁺ (M = Fe, Ru)^[13] und [IrBi₆]ⁿ⁺ (n = 3, 4).^[11,14] In solchen Cluster-Kationen bilden die *nd*-Orbitale ein Reservoir für zehn Elektronen, und die Bindungen zu den umgebenden Hauptgruppenelement-Liganden werden zum größten Teil über die (n+1)s- und (n+1)p-Orbitale gebildet, sodass sich das Übergangsmetallatom wie ein Hauptgruppenelement verhält.^[11] Ähnliche Bindungsverhältnisse wurden auch durch Analyse der elektronischen Strukturen von K₁₀In₁₀M (M = Ni, Pd, Pt) für die darin auftretenden stark negativen [MIn₁₀]¹⁰⁻-Ionen bestimmt.^[15] Unsere Suche nach weiteren Beispielen von Übergangsmetallanionen führte uns zu intermetallischen Verbindungen, die neben stark elektropositiven Atomen (z.B. Erdalkali- oder Selten-erdelementen) späte Übergangsmetallatome enthalten.

Nachfolgend diskutieren wir die Ergebnisse unserer Elektronenbandstrukturrechnungen für die drei isostrukturellen intermetallischen Verbindungen La₂Ge₂In,^[16] La₂Pt₂In^[17,18] und La₂Cu₂In.^[19] Die Kristallstrukturen von La₂M₂In (M = Pt, Cu, Ge) bestehen aus Schichten der Zusammensetzung M₂In, die mit Schichten von La-Atomen längs der *c*-Richtung alternieren. In jeder M₂In-Schicht bilden die In-Atome ein nahezu ideal quadratisches Gitter, wobei jedes „In₄-Quadrat“ eine M-M-Hantel enthält (Abbildung 1a). Jedes La-Atom befindet sich in einem Koordinaten-

Intermetallische Verbindungen

DOI: 10.1002/ange.200602712

Übergangsmetallanionen in Festkörpern und ihre chemische Bindung**

Myung-Hwan Whangbo,* Changhoon Lee und
Jürgen Köhler*

Das fast zweihundert Jahre alte Konzept der Oxidationsstufen ist trotz seines sehr qualitativen Charakters noch immer äußerst nützlich, insbesondere da es ermöglicht, die wesentlichen Eigenschaften der Grenzorbitale einer Verbindung

[*] Prof. Dr. M.-H. Whangbo, C. Lee
Department of Chemistry
North Carolina State University
Raleigh, NC 27695-8204 (USA)
Fax: (+1) 919-515-7832
E-Mail: mike_whangbo@ncsu.edu
Priv.-Doz. Dr. J. Köhler
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-689-1091
E-Mail: j.koehler@fkf.mpg.de

[**] Die Arbeiten an der NCSU wurden durch das Office of Basic Energy Sciences, Division of Materials Sciences, U.S. Department of Energy, unterstützt (Grant DE-FG02-86ER45259).

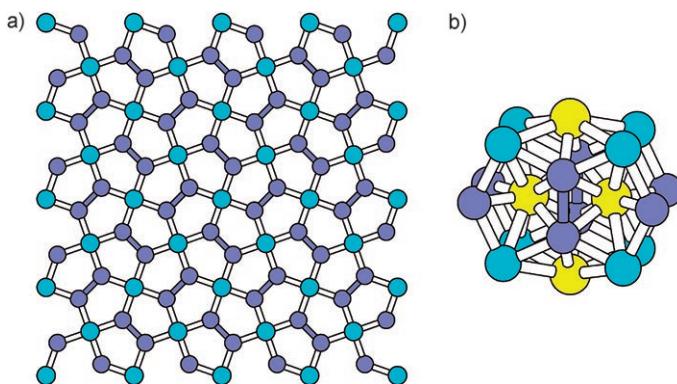


Abbildung 1. a) Projektion einer M_2In -Schicht in der Kristallstruktur von La_2M_2In ($M = Ge, Pt, Cu$) längs [001] (blau M, cyan In). b) Perspektivische Darstellung der Koordination der La-Atome (gelb) durch M- und In-Atome in der Kristallstruktur von La_2M_2In ($M = Ge, Pt, Cu$).

tionspolyeder aus vier In-Atomen und sechs M-Atomen, die zu je drei M-M-Hanteln gehören (Abbildung 1 b). Die M-M-Abstände in La_2M_2In sind nur wenig größer als die in elementarem M (Pt-Pt 2.85 und 2.775 Å, Cu-Cu 2.59 und 2.556 Å, Ge-Ge 2.54 und 2.450 Å).^[4] Nachfolgend zeigen wir, dass die Übergangsmetallatome in La_2M_2In ($M = Pt, Cu$) als Anionen vorliegen, und wir diskutieren ihre chemische Bindung. Über die elektronischen Strukturen der isostrukturellen Verbindungen Ce_2M_2In ($M = Ge, Pt$)^[20] und Gd_2Ge_2Mg ^[21] wurde bereits berichtet. Beide Studien, die auf COHP-Analysen^[22] basieren, führen zu dem Ergebnis, dass unterhalb des Fermi-Niveaus starke RE-M-, M-In- und M-M-Bindungen (RE = Ce, Gd; M = Ge, Pt) vorliegen. Die Studie von Choe et al. kommt zu dem Schluss, dass die Ge-Ge-Hanteln in Gd_2Ge_2Mg ^[21] als $[Ge-Ge]^{6-}$ -Zintl-Anionen zu beschreiben sind. Durch unsere Studie wollen wir hauptsächlich zeigen, dass späte Übergangsmetallatome, wenn sie zusammen mit stark elektropositiven Elementen in intermetallischen Verbindungen auftreten, als Anionen vorliegen können, wobei ihre nd -Orbitale dann mit zehn Elektronen voll besetzt sind und ihre Bindungsverhältnisse denen der Hauptgruppenelemente der vierten bis sechsten Periode ähneln.

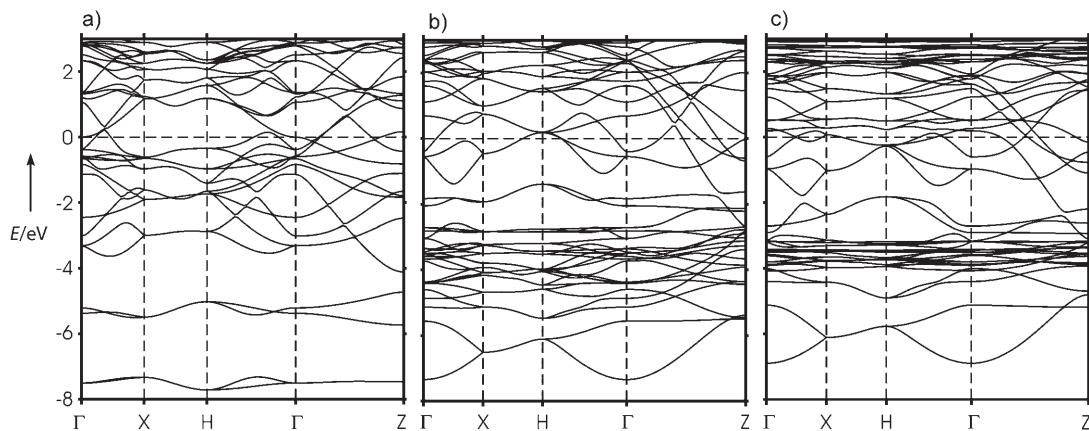


Abbildung 2. Dispersion der Bänder um das Fermi-Niveau, berechnet mit der LMTO-Methode für La_2M_2In ($M = Ge, Pt, Cu$). a) La_2Ge_2In , b) La_2Pt_2In , c) La_2Cu_2In .

Die elektronischen Bandstrukturen von La_2M_2In ($M = Ge, Pt, Cu$) sind in den Abbildungen 2 (Banddispersionen) und 3 (Zustandsdichten, DOS) wiedergegeben. In allen drei Verbindungen sind die Beiträge der 5d-, 6s- und 6p-Orbitale

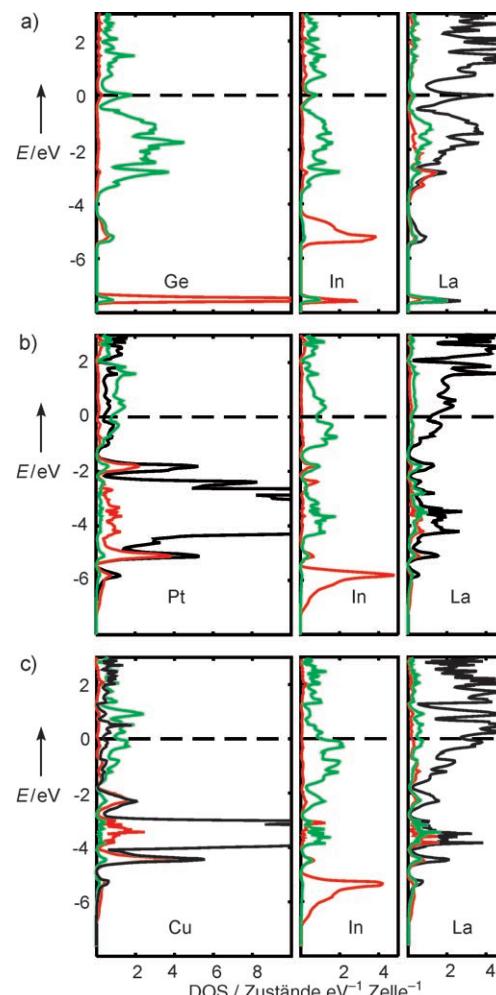


Abbildung 3. Projektion der partiellen Zustandsdichte (DOS), berechnet mit der LMTO-Methode für a) La_2Ge_2In , b) La_2Pt_2In und c) La_2Cu_2In ; Beiträge der s-Orbitale rot, der p-Orbitale grün und der d-Orbitale schwarz.

des Lanthans unterhalb des Fermi-Niveaus erkennbar. Die wesentlichen Anteile liegen jedoch über dem Fermi-Niveau, im Einklang mit der Tatsache, dass La das am wenigsten elektronegative Element ist. Somit kann La die Oxidationsstufe +3 zugeordnet werden, und einfaches Abzählen der Elektronen führt zu $[M_2In]^{6-}$ ($M = Ge, Pt, Cu$). Beim Indium liegen die Beiträge des 5s-Orbitals bei ungefähr -5.0 eV für La_2Ge_2In , -6.0 eV für La_2Pt_2In und -6.5 eV für La_2Cu_2In , während die Beiträge der 5p-Orbitale oberhalb von -3.0 eV für La_2Ge_2In , -4.0 eV für La_2Pt_2In und -5.0 eV für La_2Cu_2In erscheinen. Auffällig ist, dass die Energiebereiche der 5s- und 5p-Valenzorbitalbeiträge des Indiums klar getrennt sind, d. h., es liegt keine Hybridisierung der $In(5s)$ - und $In(5p)$ -Orbitale vor. Die Beiträge des $Ge(4s)$ -Orbitals liegen bei ungefähr -7.0 eV, die des $Pt(6s)$ -Orbitals zwischen -4.5 und -5.0 eV und die des $Cu(4s)$ -Orbitals zwischen -5.5 und -5.0 eV. Die Beiträge des $Ge(4p)$ -Orbitals treten hauptsächlich zwischen -3.5 und -0.5 eV auf, während die des $Pt(6p)$ -Orbitals zwischen -4.0 und -1.5 eV und die des $Cu(4p)$ -Orbitals zwischen -5.2 und -3.5 eV zu finden sind. Die Bereiche, in denen die ns - und np -Valenzorbitale der M-Atome (Ge, Pt, Cu) beitragen, sind somit klar getrennt, und es gibt keinerlei Hybridisierung der ns/np -Orbitale von M in La_2M_2In .

Die Beiträge der $Pt(5d)$ -Orbitale liegen zwischen -4.0 und -1.5 eV, die der $Cu(3d)$ -Orbitale zwischen -5.2 und -3.5 eV. Die Bänder des nd -Blocks von La_2M_2In ($M = Pt, Cu$) sind vollständig gefüllt und befinden sich im Bereich zwischen den Bändern des $(n+1)s$ - und $(n+1)p$ -Blocks ($n = 3$ und 5 für Cu bzw. Pt). Die höchstliegenden besetzten Bänder bei La_2M_2In ($M = Pt, Cu$) sind die Bänder des $(n+1)p$ -Blocks der M-Atome und des $4p$ -Blocks der In-Atome, wobei beide nur teilweise gefüllt sind. Da aber die Bänder des $(n+1)s$ - und des nd -Blocks der M-Atome vollständig gefüllt sind, während die Bänder des $(n+1)p$ -Blocks von M nur teilweise gefüllt sind, ist die Oxidationsstufe des Übergangsmetalls M in La_2M_2In ($M = Pt, Cu$) negativ. Im Wesentlichen bedeutet dies, dass die Energien der Valenzatomorbitale der Übergangsmetalle M in La_2M_2In ($M = Pt, Cu$) in der Reihenfolge $(n+1)s < nd < (n+1)p$ zunehmen. Dies ist die Orbitalfolge, wie man sie auch für ein isoliertes Übergangsmetallatom in der Oxidationsstufe 0 kennt. Allerdings zeigen die elektronischen Strukturen von Verbindungen, in denen die Übergangsmetallatome durch Nichtmetallatome koordiniert sind, in der Regel die Orbitalfolge $nd < (n+1)s < (n+1)p$.

Es ist wichtig zu verstehen, warum dieser Wechsel in der Orbitalfolge stattfindet. Allgemein gilt, dass eine zunehmende (abnehmende) Zahl der Elektronen in der Umgebung eines Systems die Elektron-Elektron-Abstoßung und damit die Energien aller Orbitale des Systems erhöht (verringert).^[23] Dieser Effekt wirkt sich unterschiedlich auf die einzelnen Orbitale aus, d. h., ein weniger stark kontrahiertes Orbital wird dadurch auch weniger stark beeinflusst und umgekehrt. Bei einem Übergangsmetall ist das nd -Orbital stärker kontrahiert als das $(n+1)s$ -Orbital. Unter der Voraussetzung, dass keine signifikant starken Wechselwirkungen der nd -, $(n+1)s$ - oder $(n+1)p$ -Orbitale eines Übergangsmetallatoms mit den umgebenden Atomen auftreten, liegt die Energie der nd -Orbitale unter der Energie des $(n+1)s$ -Or-

bitals, falls die Oxidationsstufe des Übergangsmetalls positiv ist, wohingegen die nd -Orbitale höher als das $(n+1)s$ -Orbital liegen, wenn die Oxidationsstufe des Übergangsmetalls null oder negativ ist (Abbildung 4). In Fällen, bei denen die

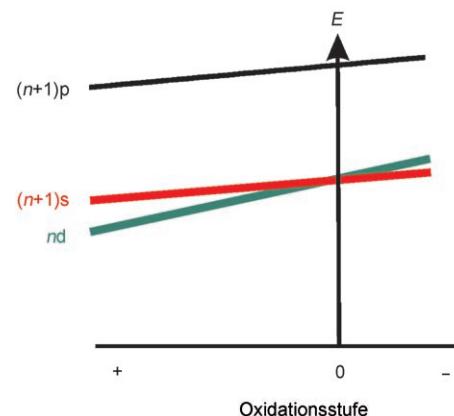


Abbildung 4. Energetische Abfolge der nd -, $(n+1)s$ - und $(n+1)p$ -Orbitale eines Übergangsmetalls in Abhängigkeit von seiner Oxidationsstufe.

Oxidationsstufe des Übergangsmetalls positiv ist, erklärt dieser Effekt auch, warum die Energiedifferenz zwischen den nd - und $(n+1)s$ -Niveaus eines Übergangsmetallatoms von links nach rechts im Periodensystem abnimmt. Wegen des relativistischen Effekts^[24] ist dieser Trend bei den 5d-Übergangsmetallen noch stärker ausgeprägt als bei den 3d- und 4d-Übergangsmetallen.

Es ist wichtig, auf einfache Darstellungen der chemischen Bindung zurückgreifen zu können, die das Wesentliche der elektronischen Strukturen von La_2M_2In ($M = Ge, Pt, Cu$) erfassen. Die M-M-Bindung in La_2M_2In ($M = Ge, Pt, Cu$) kann als Einfachbindung aufgefasst werden. Da keine Hybridisierung der s- und p-Orbitale der M-Atome vorliegt, ist die M-M-Einfachbindung eine σ -Bindung, die von zwei aufeinander gerichteten p-Orbitalen der M-Atome gebildet wird. Für eine solche p-p- σ -Bindung benötigt Ge die Konfiguration $(4s)^2(4p)^5$ und existiert als ein Ge^{3-} -Ion. Folglich liegen die Ge-Ge-Hanteln in La_2Ge_2In als $[Ge-Ge]^{6-}$ -Zintl-Ionen wie in der isostrukturellen Verbindung Gd_2Ge_2Mg ^[21] vor, sodass dem In-Atom in La_2Ge_2In die Oxidationsstufe 0 mit der Konfiguration $(5s)^2(5p)^1$ zuzuweisen ist. Wie oben hervorgehoben, sind die Bänder des $(n+1)s$ - und des nd -Blocks in La_2M_2In ($M = Pt, Cu$) vollständig gefüllt. Zur Bildung einer Pt-Pt- σ -Einfachbindung aus zwei 6p-Orbitalen hat jedes Pt die Konfiguration $(6s)^2(5d)^{10}(6p)^1$, und daher liegt ein Pt^{3-} -Ion vor. In einer ersten Näherung ist somit jede Pt-Pt-Hantel in La_2Pt_2In als Zintl-Anion $[Pt-Pt]^{6-}$ zu beschreiben, sodass das In-Atom in La_2Pt_2In die Oxidationsstufe 0 hat. Für die Bildung einer Cu-Cu- σ -Einfachbindung durch zwei 4p-Orbitale sollte jedes Cu die Elektronenkonfiguration $(4s)^2(3d)^{10}(4p)^1$ aufweisen und als Cu^{2-} -Ion vorliegen. Von daher sind die Cu-Cu-Hanteln in La_2Cu_2In als Zintl-Anionen $[Cu-Cu]^{4-}$ aufzufassen, und das In-Atom in La_2Cu_2In hat die Oxidationsstufe -2 mit der Konfiguration $(5s)^2(5p)^3$. Dieses einfache Bild der Bindungsverhältnisse wird durch die Zu-

standsdichten, wie sie in den Abbildungen 3a–c wiedergegeben sind, bestätigt. Im Bereich unterhalb des Fermi-Niveaus, wo sich starke Beiträge der M-Atome in $\text{La}_2\text{M}_2\text{In}$ befinden, sind die Beiträge sowohl der 5d-, 6s- und 6p-Orbitale des Lanthans als auch der 5p-Orbitale des Indiums entscheidend. Dies bedeutet eine Stabilisierung des Zintl-Anions durch bindende M-La- und M-In-Wechselwirkungen, wie es auch in den Studien an $\text{Ce}_2\text{M}_2\text{In}$ (M = Ge, Pt)^[20] und $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{Mg}$ ^[21] beobachtet wurde. Choe et al. beschrieben $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{Mg}$ als $(\text{Gd}^{3+})_2(\text{Ge}_2^{6-})(\text{Mg}^{2+})(\text{e}^-)_2$. Um anzudeuten, dass die Bänder des Mg(3s)-Blocks in $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{Mg}$ ^[21] vollständig besetzt sind, ist die alternative Beschreibung $(\text{Gd}^{3+})_2(\text{Ge}_2^{6-})(\text{Mg}^0)$ zu bevorzugen. Als wichtige Konsequenz ergibt sich für ein Übergangsmetallanion, dass es kein magnetisches Moment tragen kann, da seine d-Zustände, die ja kontrahiert sind und daher auch ungepaarte Elektronen aufnehmen könnten, vollständig gefüllt sind.

Unsere Studien zeigen, dass die Übergangsmetallatome in $\text{La}_2\text{Pt}_2\text{In}$ und $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{In}$ als Zintl-Anionen $[\text{Pt-Pt}]^{6-}$ bzw. $[\text{Cu-Cu}]^{4-}$ existieren, und erklären, warum sich die Orbitalabfolge eines Übergangsmetalls je nach Oxidationsstufe von $nd < (n+1)s < (n+1)p$ nach $(n+1)s < nd < (n+1)p$ umkehren kann. Für eine große Zahl von intermetallischen Verbindungen mit späten Übergangsmetallatomen lassen sich die Art der Grenzorbitale und daher ihre elektronischen Eigenschaften leicht verstehen, sofern einmal erkannt ist, dass die Übergangsmetallatome in solchen Verbindungen als Anionen angesehen werden können, deren Bindungsverhältnisse mit denen der späten Hauptgruppenelemente der vierten bis sechsten Periode vergleichbar sind.

Experimentelles

Dichtefunktionalrechnungen wurden zur Bestimmung der elektronischen Bandstrukturen für $\text{La}_2\text{M}_2\text{In}$ (M = Ge, Pt, Cu) mit dem LMTO-Programm^[25] (tight-binding linear muffin-tin orbital) in der „kombinierten Korrektur“ auf die atomare Kugelnäherung und in seiner skalar-relativistischen Variante durchgeführt.^[26] Das Austauschkorrelationspotential wurde nach Barth und Hedin^[27] mit 96 k -Punkten für die irreduzible Brillouin-Zone bestimmt. Der Basissatz bestand aus den s/p/d/f-Funktionen für La, s/p/d-Funktionen für In, s/p/d-Funktionen für Ge, s/p/d-Funktionen für Cu und s/p/d-Funktionen für Pt. Das Kriterium für die Überlappung zwischen den Wigner-Seitz-Kugeln war auf ein Maximum von 16 % gesetzt. Um bei $\text{La}_2\text{Pt}_2\text{In}$ eine zu große Überlappung der atomaren Kugeln zu vermeiden, wurden die Zwischenräume mit zwei Leerkugeln aufgefüllt, für $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{In}$ und $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{In}$ war dies nicht nötig. Zur Integration des k -Raums bei der Berechnung der Zustandsdichten wurde die Tetraedermethode mit 1602 k -Punkten innerhalb der ersten Brillouin-Zone angewendet.

Eingegangen am 7. Juli 2006,
veränderte Fassung am 29. August 2006
Online veröffentlicht am 6. Oktober 2006

Stichwörter: Elektronenstruktur · Germanium · Intermetallische Phasen · Übergangsmetallanionen · Zintl-Anionen

- [1] a) J. A. Paradis, M.-H. Whangbo, R. V. Kasowski, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 525; b) K.-S. Lee, H.-J. Koo, D. Dai, J. Ren, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 340; c) K.-S. Lee, H.-J. Koo, D. Dai, J. Ren, M.-H. Whangbo, *J. Solid State Chem.* **1999**, *147*, 11.
- [2] a) E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1932**, *16*, 183; b) E. Zintl, G. Brauer, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **1933**, *20*, 241; c) E. Zintl, G. Woltersdorf, *Z. Elektrochem.* **1935**, *41*, 876.
- [3] I. Hewaidy, E. Busmann, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *326*, 283.
- [4] Siehe: <http://www.webelements.com/>. Die Elektronegativitäten von Au, Pt und I nach Pauling betragen 2.54, 2.28 bzw. 2.66.
- [5] A. H. Sommer, *Nature* **1943**, *152*, 215.
- [6] a) V. E. Wood, J. R. Reitz, *J. Phys. Chem. Solids* **1962**, *23*, 229; b) T. L. Liu, *Phys. Rev.* **1975**, *12*, 3008; c) A. Hasegawa, M. Watabe, *J. Phys. F* **1977**, *7*, 75; d) J. Knecht, R. Fischer, H. Overhof, F. Hensel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 905; e) G. K. Wertheim, R. L. Cohen, G. Crecelius, K. W. West, J. H. Wemick, *Phys. Rev. B* **1979**, *20*, 860.
- [7] a) A. Pantelouris, G. Küper, J. Hormes, C. Feldmann, M. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11749; b) A. V. Mudring, M. Jansen, *Z. Naturforsch. B* **2001**, *56*, 433; c) J. Nuss, M. Jansen, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2002**, *217*, 313.
- [8] A. S. Karpov, J. Nuss, U. Wedig, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4966; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4818.
- [9] J. Köhler, J.-H. Chang, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2077; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1998.
- [10] H. A. Friedrich, J. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 144.
- [11] J. Köhler, J.-H. Chang, M.-H. Whangbo, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2277.
- [12] J. Köhler, H. A. Friedrich, M.-H. Whangbo, A. Villesuzanne, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12990.
- [13] a) T. Söhnle, P. Böttcher, W. Reichelt, F. E. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 708; b) T. Söhnle, W. Reichelt, F. E. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 223.
- [14] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 521.
- [15] S. C. Sevov, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9089.
- [16] V. I. Zaremba, A. Stepin-Damm, G. P. Nichiporuk, Yu. B. Tyvanchuk, Ya. M. Kalychak, *Kristallografiya* **1998**, *43*, 13.
- [17] D. Kaczorowski, P. Rogl, K. Hiebl, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 9891.
- [18] Ya. V. Galadzhun, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 481.
- [19] R. Mishra, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Z. Naturforsch. B* **2001**, *56*, 239.
- [20] V. I. Zaremba, D. Johrendt, U. Ch. Rodewald, G. P. Nychyporuk, R. Pöttgen, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 998.
- [21] W. Choe, G. J. Miller, E. M. Levin, *J. Alloys Compd.* **2001**, *329*, 121.
- [22] R. Dronkowski, P. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8617.
- [23] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, **1985**.
- [24] P. Pyykko, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 276.
- [25] R. Tank, O. Jepsen, A. Burkhardt, O. K. Andersen, *TB-LMTO-ASA (Version 4.7)*, **1998**, MPI für Festkörperforschung, Stuttgart.
- [26] a) O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1975**, *12*, 3060; b) O. K. Andersen, O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 2571; c) O. Jepsen, O. K. Andersen, *Z. Phys. B* **1995**, *97*, 35.
- [27] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* **1971**, *4*, 2064.