

Zintl-Phasen: Übergangsformen zwischen Metall- und Ionenbindung

Von Herbert Schäfer, Brigitte Eisenmann und Wiking Müller^[*]

Durch die experimentelle Untersuchung der Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle mit den Halb- und Metametallen des Periodensystems ist die stoffliche Basis zur Diskussion des Übergangs von der Metall- zur Ionenbindung wesentlich verbreitert worden. Das Hauptaugenmerk liegt gegenwärtig auf der Aufklärung der Bauprinzipien solcher Verbindungen, welche in dieser Stoffklasse sehr variationsreich sind. Anhand der bisher vorliegenden Belege wird eine neue Definition des Begriffs der Zintl-Phasen vorgeschlagen.

1. Einleitung

Pauling und Mulliken haben gezeigt, daß für bestimmte Verbindungsklassen der Anorganischen Chemie die Bindungsverhältnisse als Übergänge von der Atom- zur Ionenbindung aufgefaßt werden können. Mit der Einführung des Begriffs der Elektronegativität wurde es möglich, den Übergang Atombindung-Ionenbindung zu überschauen und viele Einzelbefunde zusammenzufassen.

Für den Übergang von der Atombindung zur metallischen Bindung fehlen solche Betrachtungen. Lediglich die Paulingschen Vorstellungen von der metallischen Bindung bieten Ansätze in dieser Richtung. In letzter Zeit wurde durch röntgenographische und magnetische Untersuchungen an Komplexen mit direkten Metall-Metall-Bindungen neue und interessante Einzeltatsachen erarbeitet. Aber auch sie haben bisher noch nicht zu neuen Leitlinien geführt.

Lange Zeit vergleichsweise wenig erforscht und deshalb nur lückenhaft charakterisiert ist der Übergang von der metallischen Bindung zur Ionenbindung. Zwar finden sich in Arbeiten über Metalle und Legierungen schon früh immer wieder Ansätze, ionische Bindungsanteile in die Beschreibung des Bindungszustands einzubeziehen, doch scheiterte eine systematische Untersuchung dieses Bindungsüberganges zunächst an den experimentellen und methodischen Schwierigkeiten der dazu besonders geeigneten Systeme. Ihre Untersuchung erbrachte in neuerer Zeit neben einer Erweiterung unserer Stoffkenntnisse in der Anorganischen Chemie neue Impulse bei der Behandlung der Bindungsverhältnisse in intermetallischen Phasen, die im Rahmen moderner Bindungstheorien wachsendes Interesse finden.

2. Stoffauswahl: Die Zintl-Phasen

Nach Pauling läßt sich die Polarität einer kovalenten Bindung aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz der beteiligten Atome abschätzen. Akzeptiert man dies trotz vieler berechtigter Einwände wenigstens qualitativ für den Fall einer metallischen Bindung, so sollten Übergangsformen zwischen Metallbindung und Ionenbindung in solchen intermetallischen Verbindungen vorliegen, deren Komponenten sich in der Elektronegativität beträchtlich unterscheiden. Das trifft vor allem auf Verbindungen der elektropositiven Alkali- und Erdalkalimetalle mit den im Periodensystem weiter rechts stehenden elektronegativen Metallen, Meta- und Halbmetallen der III. bis V. Hauptgruppe sowie den Übergangsmetallen mit nahezu aufgefüllter d-Schale zu. Die zuletzt genannten Verbindungen sind aber bezüglich ihrer Struktur bisher nur lückenhaft charakterisiert, so daß eine übergreifende Betrachtungsweise noch nicht möglich ist; auf sie wird im folgenden daher nicht weiter eingegangen. Im einzelnen geben die Tabellen 1–9 einen Überblick über die heute bekannten Phasen, die die Alkali- und Erdalkalimetalle mit den anderen Hauptgruppenelementen bilden. Hochdruck- und Hochtemperatur- sowie ternäre Phasen werden dabei nicht berücksichtigt. Ferner sind die Verbindungen des weniger elektropositiven Berylliums sowie die bisher nur vereinzelt untersuchten Verbindungen des Radiums nicht aufgeführt.

Die in diesen Tabellen enthaltenen Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle mit den Elementen der VII. und VI. Hauptgruppe sind nach ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften und ihrer Struktur zumeist typische Salze. Die Verbindungen mit den Elementen der V. Hauptgruppe verlieren mit steigender Ordnungszahl des elektronegativen Partners immer mehr die Kennzeichen eines ionischen Bindungscharakters. Sie erhalten zunehmend metallisches Aussehen und treten auch in Stöchiometrien auf, die sich nicht mehr ohne weiteres mit den Valenzregeln für Salze vereinbaren lassen. Dieser Gang setzt sich verstärkt bei den Verbindungen mit den Elementen der IV. und III. Hauptgruppe sowie den Nebengruppenelementen fort.

Den Übergang zwischen Ionenbindung und metallischer Bindung bei dieser Stoffklasse hat als erster Eduard Zintl systematisch studiert und in diesem Zusammenhang viele intermetallische Verbindungen der Tabellen 1–9 erstmals dargestellt und strukturell untersucht. Wegen seiner Verdienste um ihre Erforschung wurden von Laves^[1] in einem Nachruf auf Zintl – entsprechend dem damaligen Kenntnis-

[*] Prof. Dr. H. Schäfer, Dr. B. Eisenmann
und Dr. W. Müller
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und
Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Hochschulstraße 4

stand – alle valenzmäßig zusammengesetzten Intermetallverbindungen der Tabellen 1–9 unter der Bezeichnung „Zintl-Phasen“ zusammengefaßt.

Zwei Kriterien hob er dabei besonders hervor:

„a) Zintl-Phasen kristallisieren in „nichtmetallischen“, typisch salzartigen Strukturen (anti-Fluorit-, anti- Mn_2O_3 -, anti- La_2O_3 -, anti-Tysonit-, anti- BiF_3 -Gitter).

b) Zintl-Phasen sind jeweils diejenigen Phasen des betreffenden Legierungssystems, welche die größte Menge an unedlen Komponenten enthalten.“

Der Begriff der Zintl-Phasen war damit recht eng eingegrenzt und vor allem über Kriterium b) an die Voraussetzung geknüpft, daß die obere Grenze des Alkali- oder Erdalkalimetallgehalts in solchen Verbindungen durch die

Tabelle 1. Verbindungen des Lithiums mit Elementen der III.–VII. Hauptgruppe. Die Formeln der strukturell aufgeklärten Verbindungen sind *kursiv* gedruckt.

III	IV	V	VI	VII
<i>Li₃Al</i> [30] <i>Li₉Al₆</i> [31] <i>LiAl</i> [32] <i>Li₂Al₃</i> (zit. in [33])	<i>Li₂₂Si₅</i> [9, 10] <i>Li₄Si</i> [11] <i>Li₇Si₂</i> [12] <i>Li₁₀Si₅</i> [13] <i>Li₂Si</i> [14] <i>Li₁₃Si₇</i> [11]	<i>Li₃P</i> [4] <i>Li₂P</i> [5] <i>LiP</i> [6] <i>LiP₅</i> [238] <i>LiP</i> [238]	<i>Li₂S</i> [3]	<i>LiCl</i> [2]
<i>Li₂Ga</i> [33] oder <i>Li₉Ga₄</i> <i>LiGa</i> [34]	<i>Li₂₂Ge₅</i> [9] <i>Li₁₂Ge₄</i> [15, 16] <i>Li₇Ge₂</i> [17] <i>Li₃Ge</i> [18, 19] <i>Li₉Ge₄</i> [20] <i>LiGe</i> [21, 22]	<i>Li₃As</i> [4] <i>LiAs</i> [7]	<i>Li₂Se</i> [3]	<i>LiBr</i> [2]
<i>Li₂₀In</i> [33] <i>Li₉In</i> [33] <i>Li₉In₂</i> [33] <i>Li₄In</i> [33] <i>Li₃In</i> [33] <i>Li₉In₄</i> [33] <i>Li₁In₂</i> [33] <i>LiIn</i> [34]	<i>Li₂₂Sn₅</i> [9] <i>Li₄Sn</i> [23] <i>Li₇Sn₂</i> [23] <i>Li₅Sn₂</i> [23] <i>Li₂Sn</i> [23] <i>LiSn</i> [25] <i>LiSn₂</i> [23] <i>Li₂Sn₅</i> [24]	<i>Li₃Sb</i> [4]	<i>Li₂T_e</i> [3]	<i>LiJ</i> [2]
<i>Li₄Tl</i> [35] <i>Li₃Tl</i> [35] <i>Li₅Tl₂</i> [35] <i>Li₂Tl</i> [35] <i>LiTl</i> [34]	<i>Li₂₂Pb₅</i> [26] <i>Li₇Pb₂</i> [27] <i>Li₃Pb</i> [27] <i>Li₈Pb₃</i> [27] <i>LiPb</i> [28, 29]	<i>Li₃Bi</i> [8] <i>LiBi</i> [8]		

Tabelle 2. Verbindungen des Natriums mit Elementen der III.–VII. Hauptgruppe. Die Formeln der strukturell aufgeklärten Verbindungen sind *kursiv* gedruckt.

III	IV	V	VI	VII
	<i>Na₄Si</i> [49] <i>NaSi</i> [50] <i>NaSi₂</i> [51] <i>Na_xSi₁₃₆</i> [52] (x ≤ 11) <i>Na₈Si₄₆</i> [52, 232]	<i>Na₃P</i> [4] <i>Na₂P</i> [5, 45] <i>NaP</i> [45] <i>Na₂P₅</i> [45] <i>NaP₇</i> [238]	<i>Na₂S</i> [3, 36] <i>Na₂S₂</i> [37, 38] <i>Na₂S₃</i> [39] <i>Na₂S₄</i> [39] <i>Na₂S₅</i> [39]	<i>NaCl</i> [2]
<i>Na₄Ga₈</i> [62] <i>NaGa₄</i> [55, 63]	<i>NaGe</i> [50] <i>NaAs</i> [46] <i>Na₃As₇</i> [46] <i>NaAs₃</i> [46]	<i>Na₃As</i> [4] <i>NaAs</i> [46] <i>Na₃As₇</i> [46] <i>NaAs₃</i> [46]	<i>Na₂Se</i> [3, 36] <i>Na₂Se₂</i> [37] <i>Na₂Se₃</i> [36, 40] <i>Na₂Se₄</i> [36, 40] <i>Na₂Se₆</i> [36, 40]	<i>NaBr</i> [2]
„ <i>Na₂In</i> “ [33] <i>NaIn</i> [33, 64] <i>Na₅In₈</i> [33]	<i>Na₁₅Sn₄</i> [53] <i>Na₃Sn</i> [54] <i>Na₂Sn</i> [54] <i>Na₄Sn₃</i> [54] <i>NaSn</i> [54] <i>NaSn₂</i> [54] <i>NaSn₃</i> [54] <i>NaSn₄</i> [55, 56] <i>NaSn₆</i> [54]	<i>Na₃Sb</i> [4] <i>NaSb</i> [47]	<i>Na₂Te</i> [3, 36, 41] <i>Na₂Te₂</i> [36, 41, 42] <i>Na₂Te₃</i> [36, 43, 44] <i>Na₂Te₄</i> [36, 43, 44] <i>NaTe₃</i> [41, 42]	<i>NaJ</i> [2]
<i>Na₅Tl</i> [65] <i>Na₂Tl</i> [66] <i>NaTl</i> [67] <i>NaTl₂</i> [65]	<i>Na₅Pb</i> [57] <i>Na₁₅Pb₄</i> [53, 58] <i>Na₁₃Pb₄</i> [59] <i>Na₃Pb₂</i> [59] <i>Na₉Pb₄</i> [59] <i>NaPb</i> [60] „ <i>NaPb₃</i> “ [61]	<i>Na₃Bi</i> [4] <i>NaBi</i> [48]		

Tabelle 3. Verbindungen des Kaliums mit Elementen der III.–VII. Hauptgruppe. Die Formeln der strukturell aufgeklärten Verbindungen sind *kursiv* gedruckt.

III	IV	V	VI	VII
	<i>KSi</i> [77] <i>K₈Si₄₆</i> [78, 232] <i>KSi₆</i> [56]	<i>K₃P</i> [69] <i>K₃P₂</i> [5] <i>KP₁₅</i> [70]	<i>K₂S</i> [36, 68] <i>K₂S₂</i> [37] <i>K₂S₃</i> [36, 68] <i>K₂S₄</i> [36, 68] <i>K₂S₅</i> [36, 68] <i>K₂S₆</i> [36, 68]	<i>KCl</i> [2]
<i>K₅Ga₈</i> [63, 86] <i>KGa₄</i> [55, 63, 86]	<i>KGe</i> [56, 77] <i>KGe₄</i> [56] <i>K₈Ge₄₆</i> [78, 232]	<i>K₃As</i> [4] <i>K₅As₄</i> [71] <i>KAs</i> [71] <i>KAs₂</i> [71]	<i>K₂Se</i> [36] <i>K₂Se₂</i> [36], zit. in [37] <i>K₂Se₃</i> [36] <i>K₂Se₄</i> [36] <i>K₂Se₅</i> [36]	<i>KBr</i> [2]
<i>K₅In₈</i> [33] <i>KIn₄</i> [55]	<i>K₂Sn</i> [79] <i>KSn</i> [80] <i>KSn₂</i> [79, 81] <i>KSn₄</i> [55, 56] <i>K₄Sn₄₆</i> [78]	<i>K₃Sb</i> [4] <i>K₅Sb₄</i> [72] <i>KSb</i> [73] <i>KSb₂</i> [72]	<i>K₂Te</i> [36] <i>K₂Te₂</i> [36] <i>K₂Te₃</i> [36]	<i>KJ</i> [2]
<i>KTl</i> [33] <i>K₄Tl₅</i> [33] <i>K₅Tl₈</i> [33]	<i>K₂Pb</i> [82, 83] <i>KPb</i> [80] <i>K₂Pb₃</i> [84] <i>KPb₂</i> [85] <i>K₄Pb₉</i> [43] <i>KPb₄</i> [82, 85]	<i>K₃Bi</i> [4] <i>K₃Bi₂</i> [76] <i>K₅Bi₄</i> [76] <i>KBi₂</i> [74, 75]		

Tabelle 4. Verbindungen des Rubidiums mit Elementen der III.–VII. Hauptgruppe. Die Formeln der strukturell aufgeklärten Verbindungen sind *kursiv* gedruckt.

III	IV	V	VI	VII
	<i>RbSi</i> [77] <i>RbSi₆</i> [56] <i>RbSi₈</i> [94]	<i>Rb₂P₅</i> [89]	<i>Rb₂S</i> [36, 87] <i>Rb₂S₂</i> [36, 88] <i>Rb₂S₃</i> [36, 88] <i>Rb₂S₄</i> [36, 88] <i>Rb₂S₅</i> [36, 88] <i>Rb₂S₆</i> [36, 88]	<i>RbCl</i> [2]
<i>Rb₅Ga₈</i> [33] <i>RbGa₄</i> [33]	<i>RbGe</i> [77] <i>RbGe₄</i> [56]	<i>Rb₃As</i> [69]	<i>Rb₂Se</i> [36, 87] <i>Rb₂Se₂</i> [36] <i>Rb₂Se₃</i> [36] <i>Rb₂Se₄</i> [36]	<i>RbBr</i> [2]
<i>Rb₅In₈</i> [33] <i>RbIn₄</i> [55]	<i>RbSn</i> [80]	<i>Rb₃Sb</i> [69, 90–92] Rb ₃ Sb ₂ [72], vgl. auch [92] Rb ₃ Sb ₄ [72, 92] RbSb [72, 92] RbSb ₂ [72, 92] Rb ₃ Sb ₇ [72, 92]	<i>Rb₂Te</i> [36] <i>Rb₂Te₂</i> [36] <i>Rb₂Te₃</i> [36]	<i>RbJ</i> [2]
<i>Rb₄Tl₅</i> [33] <i>RbTl₂</i> [33] <i>RbTl₃</i> [33]	<i>RbPb</i> [80]	<i>Rb₃Bi</i> [69, 93] <i>Rb₃Bi₂</i> [76] <i>Rb₃Bi₄</i> [76] <i>RbBi₂</i> [69]		

maximale negative Wertigkeit des elektronegativeren Elements gegeben ist. Dies aber hat sich als unzutreffend erwiesen. Unberücksichtigt blieben darin auch alle diejenigen Phasen, in denen die Anionen über gerichtete Bindungen miteinander verknüpft sind, wie sie in der Folgezeit häufig gefunden worden sind.

Die Schwierigkeiten, die sich mit der ursprünglichen Definition der Zintl-Phasen nach Laves einstellten, haben dazu geführt, daß mehrfach versucht wurde, den Begriff neu zu definieren. Von Metallurgen und Kristallographen wird er meistens kristallographisch gefaßt. Sie bezeichnen als Zintl-Phasen nur diejenigen kubischen Phasen, die im

NaTl-Gitter kristallisieren. Damit wird aber nur eine sehr kleine Verbindungsguppe erfaßt. Im Sprachgebrauch der Chemiker hingegen versteht man heutzutage unter diesem Begriff intermetallische Phasen, denen man einen starken ionischen Bindungsanteil zuschreiben muß. Diese Eingrenzung, die zwar dem Ziel der Zintlschen Arbeit entspricht, hat jedoch den Nachteil großer Unschärfe. So wurden z. B. auch für Hume-Rothery-[²¹⁰] und für Laves-Phasen[²¹¹] ionische Bindungsanteile diskutiert. Eine neue Definition des Begriffs „Zintl-Phasen“ erscheint daher wünschenswert und soll im Anschluß an die im folgenden gebotene Übersicht vorgeschlagen werden.

Tabelle 5. Verbindungen des Cäsiums mit Elementen der III.–VII. Hauptgruppe. Die Formeln der strukturell aufgeklärten Verbindungen sind *kursiv* gedruckt.

III	IV	V	VI	VII
	<i>CsSi</i> [77] <i>CsSi₈</i> [94]		<i>Cs₂S</i> [36] <i>Cs₂S₂</i> [36, 88] <i>Cs₂S₃</i> [36, 88] <i>Cs₂S₄</i> [36, 88] <i>Cs₂S₅</i> [36, 88] <i>Cs₂S₆</i> [36, 88, 240]	<i>CsCl</i> [2]
<i>Cs₅Ga₈</i> [33] <i>CsGa₄</i> [33]	<i>CsGe</i> [77] <i>CsGe₄</i> [56]	<i>Cs₃As</i> [69]	<i>Cs₂Se</i> [36]	<i>CsBr</i> [2]
<i>Cs₅In₈</i> [33] <i>CsIn₄</i> [33]	<i>CsSn</i> [80]	<i>Cs₃Sb</i> [69, 95] <i>Cs₃Sb₂</i> [69] <i>Cs₂Sb</i> [72, 96] <i>Cs₃Sb₂</i> [69, 96] <i>Cs₃Sb₄</i> [69] <i>CsSb</i> [72, 96] <i>Cs₃Sb₇</i> [69]	<i>Cs₂Te</i> [36]	<i>CsJ</i> [2]
<i>Cs₅Tl₇</i> [33] <i>Cs₄Tl₇</i> [33] <i>CsTl₃</i> [33]	<i>CsPb</i> [80]	<i>Cs₃Bi</i> [69, 97] <i>Cs₃Bi₂</i> [76, 98] <i>Cs₅Bi₄</i> [76] <i>CsBi₂</i> [76]		

Tabelle 6. Verbindungen des Magnesiums mit Elementen der III.–VII. Hauptgruppe. Die Formeln der strukturell aufgeklärten Verbindungen sind *kursiv* gedruckt.

III	IV	V	VI	VII
<i>Mg₁₇Al₁₂</i> [117] <i>Mg₂₃Al₃₀</i> [118, 119] <i>Mg₂Al₃</i> [116], vgl. [120, 121]	<i>Mg₂Si</i> [111–113]	<i>Mg₃P₂</i> [106, 107]	<i>MgS</i> [102]	<i>MgCl₂</i> [99]
<i>Mg₂Ga₂</i> [122, 123] <i>Mg₂Ga</i> [123–125] <i>MgGa</i> [122, 123] <i>MgGa₂</i> [123, 126] <i>Mg₂Ga₅</i> [127]	<i>Mg₂Ge</i> [113–115]	<i>Mg₃As₂</i> [106–108] <i>MgAs₄</i> [109]	<i>MgSe</i> [103]	<i>MgBr₂</i> [100]
<i>Mg₃In</i> [122, 128] <i>Mg₅In₂</i> [122, 129] <i>Mg₂In</i> [122] <i>MgIn</i> [129] <i>MgIn_{2,5}</i> [122, 129] ~ <i>MgIn₅</i> [122, 130]	<i>Mg₂Sn</i> [113–115]	<i>Mg₃Sb₂</i> [106, 110]	<i>MgTe</i> [104] <i>MgTe₂</i> [105]	<i>MgJ₂</i> [101]
<i>Mg₅Tl₂</i> [129] <i>Mg₂Tl</i> [124] <i>MgTl</i> [131]	<i>Mg₂Pb</i> [113–115]	<i>Mg₃Bi₂</i> [106]		

Tabelle 7. Verbindungen des Calciums mit Elementen der III.–VII. Hauptgruppe. Die Formeln der strukturell aufgeklärten Verbindungen sind *kursiv* gedruckt.

III	IV	V	VI	VII
<i>CaAl₂</i> [154] <i>CaAl₄</i> [155]	<i>Ca₂Si</i> [140] <i>Ca₂Si</i> [141] <i>Ca₂Si₃</i> [142] <i>CaSi</i> [143] <i>CaSi₂</i> [144, 145]	<i>Ca₃P₂</i> [134] <i>CaP</i> [134] <i>CaP₅</i> [135, 136]	<i>CaS</i> [102]	<i>CaCl₂</i> [132]
<i>Ca₃Ga</i> [156] <i>Ca₅Ga₂</i> [156] <i>Ca₂Ga</i> [156] <i>CaGa</i> [156] <i>CaGa₂</i> [157] <i>CaGa₄</i> [158]	<i>Ca₃Ge</i> [146] <i>Ca₂Ge</i> [146] <i>Ca₂Ge</i> [141] <i>CaGe</i> [147, 148] <i>CaGe₂</i> [150]	<i>Ca₃As₂</i> [109, 137] <i>CaAs₄</i> [109]	<i>CaSe</i> [133]	<i>CaBr₂</i> [132]
<i>Ca₃In</i> [159] <i>CaIn</i> [159] <i>CaIn₂</i> [160]	<i>Ca₂Sn</i> [209] <i>Ca₂Sn</i> [149] <i>CaSn</i> [148] <i>CaSn₃</i> [151]	<i>Ca₇Sb₄</i> [138]	<i>CaTe</i> [133]	<i>CaJ₂</i> [132]
<i>Ca₃Tl</i> [161] <i>Ca₅Tl₂</i> [161] <i>Ca₃Tl₂</i> [161] <i>CaTl</i> [162] <i>Ca₃Tl₄</i> [163] <i>CaTl₃</i> [153]	<i>Ca₂Pb</i> [146] <i>Ca₂Pb</i> [149] <i>Ca₅Pb₃</i> [146] <i>CaPb</i> [152] <i>CaPb₃</i> [153]	<i>Ca₂Bi₄</i> [138] <i>CaBi₃</i> [139]		

Tabelle 8. Verbindungen des Strontiums mit Elementen der III.–VII. Hauptgruppe. Die Formeln der strukturell aufgeklärten Verbindungen sind *kursiv* gedruckt.

III	IV	V	VI	VII
<i>SrAl</i> [184]	<i>Sr₂Si</i> [140]	<i>Sr₂P</i> [166]	<i>SrS</i> [102]	<i>SrCl₂</i> [132]
<i>SrAl₂</i> [185]	<i>Sr₅Si₃</i> [172]	<i>Sr₃P₂</i> [166]	<i>SrS₂</i> [164]	
<i>SrAl₄</i> [184]	<i>SrSi</i> [173, 208]	<i>Sr₄P₃</i> [166]	<i>SrS₃</i> [164]	
	<i>Sr₄Si₇</i> [174]	<i>SrP</i> [166]		
	<i>SrSi₂</i> [175]	<i>Sr₃P₁₄</i> [239]		
<i>Sr₃Ga₂</i> [156]	<i>Sr₂Ge</i> [176]	<i>Sr₃As₂</i> [167]	<i>SrSe</i> [102]	<i>SrBr₂</i> [132]
<i>SrGa₂</i> [186]	<i>SrGe</i> [177–179]			
<i>SrGa₄</i> [158]	<i>Sr₃Ge₄</i> [229]			
	<i>SrGe₂</i> [180]			
<i>Sr₃In</i> [187]	„ <i>Sr₂Sn</i> “ [181]	<i>Sr₂Sb</i> [138]	<i>SrTe</i> [165]	<i>SrJ₂</i> [132]
<i>Sr₃In₂</i> [187]	<i>SrSn</i> [179]	<i>Sr₃Sb₂</i> [168]		
<i>SrIn</i> [187]	<i>SrSn₃</i> [182]	<i>SrSb</i> [168]		
<i>Sr₂In</i> [187]	<i>SrSn₃</i> [182]	<i>SrSb₃</i> [168]		
<i>SrIn₂</i> [160]				
<i>Sr₂In₃</i> [187]				
<i>SrIn₃</i> [187]				
<i>SrIn₅</i> [187]				
<i>Sr₃Tl</i> [161]	„ <i>Sr₂Pb</i> “ [181]	<i>Sr₂Bi</i> [138]		
<i>SrTl</i> [161]	<i>SrPb</i> [183]	<i>Sr₃Bi₂</i> [169, 170]		
<i>SrTl</i> [34, 161]	<i>SrPb₃</i> [153]	<i>SrBi</i> [169, 170]		
<i>SrTl₂</i> [160, 161]		<i>SrBi₃</i> [171]		
<i>SrTl₃</i> [161]				

Tabelle 9. Verbindungen des Bariums mit Elementen der III.–VII. Hauptgruppe. Die Formeln der strukturell aufgeklärten Verbindungen sind *kursiv* gedruckt.

III	IV	V	VI	VII
<i>Ba₉Al</i> [204]	<i>Ba₄Si₃</i> [196]	„ <i>Ba₂P</i> “ [191]	<i>Ba₂S</i> [190]	<i>BaCl₂</i> [132]
<i>Ba₉Al₂</i> [204]	<i>BaSi</i> [197, 198]	<i>Ba₃P₂</i> [191, 192]	<i>BaS</i> [188]	
<i>BaAl</i> [205]	<i>Ba₃Si₄</i> [200]	<i>Ba₄P₃</i> [191]	<i>BaS₂</i> [189]	
<i>BaAl₂</i> [160]	<i>BaSi₂</i> [199]	<i>Ba_{1,1}P</i> [191]	<i>BaS₃</i> [189]	
<i>BaAl₄</i> [206]		<i>Ba₄P₅</i> [191]		
		<i>BaP_{1,82}</i> [191]		
		<i>BaP₂</i> [191]		
		<i>BaP₃</i> [191, 237]		
<i>Ba₃Ga₂</i> [156]	<i>Ba₂Ge</i> [201]	<i>Ba₃As₂</i> [193]	<i>BaSe</i> [165]	<i>BaBr₂</i> [132]
<i>BaGa</i> [156]	<i>BaGe</i> [179, 197]			
<i>BaGa₂</i> [186]	<i>BaGe₂</i> [180]			
<i>BaGa₄</i> [158]				
<i>Ba_{1,3}In</i> [187]	<i>BaSn</i> [179]	<i>Ba₃Sb₂</i> [194]	<i>BaTe</i> [165]	<i>BaJ₂</i> [132]
<i>Ba₃In</i> [187]	<i>BaSn₃</i> [202]			
<i>Ba₂In</i> [187]	<i>BaSn₅</i> [202]			
<i>BaIn</i> [187]				
<i>BaIn₂</i> [187, 207]				
<i>BaIn₄</i> [158]				
<i>Ba_{1,3}Tl</i> [161]	<i>Ba₂Pb</i> [194]	<i>Ba_{2,2}–_{2,4}Bi</i> [138]		
<i>Ba₂Tl</i> [161]	<i>Ba₅Pb₃</i> [203]	<i>Ba₃Bi₂</i> [195]		
<i>BaTl</i> [161]	<i>BaPb</i> [203]	<i>BaBi</i> [195]		
<i>BaTl₂</i> [160, 161]	<i>BaPb₃</i> [203]	<i>BaBi₃</i> [171]		
<i>BaTl₃</i> [161]				
<i>BaTl₄</i> [161]				

3. Darstellung

Die hier zu erörternden intermetallischen Verbindungen werden im allgemeinen durch Zusammenschmelzen der Elemente unter Inertgas oder an der Luft unter einer schützenden Salzschmelze gewonnen. Ihre nachträgliche Reinigung ist nur in günstigen Fällen möglich (Zonenschmelzen). Bei der Untersuchung eines unbekannten Systems nach neuen Phasen erhält man mit dieser Methode zumeist Gemenge von Verbindungen. Man muß dann das Mengen-

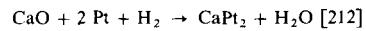
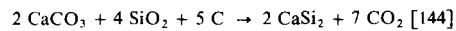
verhältnis der Komponenten – unter Aufnahme eines Phasendiagramms – so lange variieren, bis ein homogenes Produkt erhalten wird. Bei metastabilen und peritektischen Verbindungen sind die Darstellungsbedingungen zusätzliche Versuchsparameter.

Diese oft zeitraubende und mühsame Arbeit wird durch den besonders günstigen Umstand erleichtert, daß alle Metalle und intermetallischen Verbindungen sich aus der Schmelze in kristalliner Form ausscheiden. Bei sorgfältig geführten Abkühl- und Temperprozessen kann man deshalb häufig die sich bildenden Phasen aus dem Schmelzfluß

in grobkristalliner Form isolieren, so daß aus lunkerartigen Einschlüssen der Reguli Einkristalle gebrochen werden können, deren Zusammensetzung sich nach modernen mikroanalytischen Verfahren bestimmen läßt.

Die außer der direkten Synthese aus den Elementen bekanntgewordenen anderen Darstellungsmethoden intermetallischer Verbindungen sind in ihrer Anwendung meist auf bestimmte Stoffsysteme beschränkt und haben daher vergleichsweise geringere Bedeutung. Genannt seien:

1. Die direkte Reduktion von zumeist oxidischen Verbindungen mit Kohlenstoff oder Wasserstoff zu entsprechenden Intermetallverbindingen, z. B.:



2. Die Darstellung in flüssigem Ammoniak. Diese Arbeitstechnik geht vor allem auf Zintl zurück, der die früh bekannte Löslichkeit der Alkali- und Erdalkalimetalle in flüssigem NH₃ zur Synthese von Verbindungen dieser Elemente mit anderen Metallen nutzte. Eine Lösung beispielsweise von Na in NH₃ vermag Pb-Metall aufzulösen, wobei eine feine Verteilung der Reaktion förderlich ist. Experimentell reduziert man deshalb ein gelöstes Salz des elektronegativen Metalls, z. B. PbJ₂, ZnJ₂, Hg(CN)₂ oder auch As₂S₃, in flüssigem NH₃ mit einer ebensolchen Lösung von Na. Das entstehende, fein verteilte Metall reagiert in gleicher Lösung zur intermetallischen Verbindung weiter^[43, 114].

3. Die Amalgam-Metallurgie. In diesem Fall nutzt man die Löslichkeit vieler Metalle in Quecksilber zur Darstellung intermetallischer Verbindungen, wobei nach der Reaktion der gelösten Metalle miteinander das Quecksilber abdestilliert wird^[213–215]. Diese Methode wurde erst in neuerer Zeit entwickelt und ist in ihrem Anwendungsreich noch nicht voll ausgeschöpft. Sie ist vergleichbar mit Darstellungsverfahren intermetallischer Verbindungen in einer Kupfer- oder Aluminium-Matrix, wie sie bereits von Lebeau et al.^[216] und Höngschmid^[217] angewandt wurden.

Zur Aufnahme von Phasendiagrammen und zur Homogenitätsprüfung der erhaltenen Verbindungen bedient man sich vor allem physikalischer Methoden: mikroskopische Untersuchung, thermische Analyse, Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, magnetische Messungen, röntgenographische Verfahren – und in neuerer Zeit besonders der Untersuchung mit einer Mikrosonde. Bei der Festlegung der Stöchiometrie einer unbekannten Phase sind zusätzlich zur klassischen Analyse röntgenographische Strukturbestimmungen häufig eine wertvolle Hilfe. Sie haben bei vielen sehr kompliziert zusammengesetzten Verbindungen allein eine genaue Stöchiometriebestimmung ermöglicht.

4. Charakterisierung des Bindungszustandes

4.1. Chemisch-physikalische Kriterien

Zur Kennzeichnung ionischer Bindungsanteile werden die bekannten charakteristischen Eigenschaften der Salze her-

angezogen. Eine solche Eigenschaft ist die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln. Die hier diskutierten Phasen lassen sich nicht unzersetzt auflösen. Jedoch konnte Zintl bei seinen Untersuchungen im flüssigen NH₃ zeigen, daß neben den Halogenen und Chalkogenen auch die Elemente der V. und IV. Hauptgruppe prinzipiell befähigt sind, Anionen zu bilden („Anionenbildner“). Setzt man, wie in Abschnitt 3 beschrieben, z. B. Na mit PbJ₂ in flüssigem NH₃ um und verwendet einen Überschuß an Pb-Salz, so erhält man tiefarbige Lösungen. Überführungsmessungen an solchen Lösungen offenbarten das Vorliegen von Polyanionen, z. B. Pb₉⁴⁻, und damit den polaren Charakter solcher Verbindungen^[43, 114]. Diese sind allerdings nur als Ammoniak-Addukte stabil, beim Abdampfen des Lösungsmittels zersetzen sie sich unter Zerfall der Polyanionen. Diejenigen Elemente, die nach solchen experimentellen Befunden in Lösung negativ geladen auftreten können, sind im Periodensystem durch die sogenannte „Zintl-Linie“ abgegrenzt. Sie verläuft zwischen der III. und IV. Hauptgruppe. In neuerer Zeit zeigten Kummer et al.^[218], daß auch in aliphatischen Diaminen analoge Reaktionen ablaufen. Von besonderem Vorteil erwies sich dabei, daß so kristallisierte Verbindungen, z. B. Na₄Sn₉·6en, erhalten werden können, die wohl in naher Zukunft die röntgenographische Strukturaufklärung der Zintlschen „Polyanionen“ ermöglichen werden.

Zur Charakterisierung des Bindungszustandes kann ferner die Bildungsenthalpie dieser Verbindungen herangezogen werden. Während der Bildung von Legierungen aus Metallen geringer Elektronegativitätsdifferenz eine geringe Wärmetönung zukommt, sind die Bildungswärmen der Zintl-Phasen zum Teil durchaus denen salzartiger Verbindungen vergleichbar. Sie können daher als Hinweis auf einen polaren Bindungsanteil gewertet werden. Die vorliegenden experimentellen Befunde sind allerdings für eine systematische Auswertung noch zu lückenhaft.

Ähnlich spärlich sind bisher Angaben über charakteristische, durch den Bindungszustand bestimmte physikalische Eigenschaften der Verbindungen solcher Systeme. *Elektrisches Leitvermögen* und *Magnetismus* sind nur in seltenen Fällen bekannt und lassen so noch keine Systematik zu. Hingegen wurde die *Dichte* vieler der in den Tabellen 1–9 angeführten Verbindungen gemessen. Schon *Biltz* hat darauf hingewiesen, daß die Bildung heteropolarer Verbindungen aus den Elementen mit einer besonders deutlichen Volumenverminderung einhergeht. Solche Effekte werden auch bei intermetallischen Verbindungen mit Komponenten sehr unterschiedlicher Elektronegativität beobachtet. *Biltz* et al. haben durch eine systematische Auswertung der damals bekannten Daten gezeigt, daß in intermetallischen Verbindungen die Alkali- und Erdalkalimetalle eine Kontraktion zu einem Volumengrenzwert („Inkrement“) erfahren, der weitgehend unabhängig vom Legierungspartner ist^[219]. Diese Werte sind in der Folgezeit, zum Teil mehrmals, an weiteren Systemen bestätigt worden^[172, 212, 236]. Tabelle 10 enthält die Inkremeante, die Atomvolumina sowie die prozentuale Kontraktion.

Die Werte zeigen deutlich, daß die Volumenverminderung bei der Verbindungsbildung der Alkali- und Erdalkalimetalle mit den Elementen der Gruppen IB und IIB weitgehend die unedlen Legierungspartner betrifft, während die

Edelmetalle nicht oder vergleichsweise wenig kontrahiert werden. Damit stimmt überein, daß in Verbindungen, in deren Kristallstrukturen direkte Alkalimetall-Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-Erdalkalimetall-Nachbarschaft vorliegt, Atomabstände beobachtet werden, die zum Teil we-

Geht ein Atom eine chemische Verbindung ein, so ändern sich auch die Energiezustände der Elektronen auf inneren Schalen. Erhält das Atom bei der Verbindungsbildung z. B. eine positive Ladung, so werden die Rumpfelektronen fester gebunden, – wird es negativ aufgeladen, so tritt der gegen-

Tabelle 10. Vergleich der Atomvolumina mit den Inkrementen in intermetallischen Phasen der Alkali- und Erdalkalimetalle mit den Elementen der B-Gruppen (Werte nach Blitz [212]).

Element	Atom-volumen	Inkrement	% Kontraktion	Element	Atom-volumen	Inkrement	% Kontraktion
Li	12.6	8 bis 9	36.5 bis 28.6	B	3.25	3.4	-4.6
Na	22.8	17	25.4	Al	9.9	10	-1.0
K	43.4	25	42.4	Ga	11.7	8 bis 9	31.6 bis 23.1
Rb	53.1	29	45.4	In	15.3	13.4	12.4
Cs	65.9	33	49.9	Tl	16.9	15.2	10.1
Cu	7.05	6.6	6.4	C	{ 3.41 _{Diamant} 5.38 _{Graphit}	3.3	{ 3.2 38.7
Ag	10.13	10	1.3	Si	12.03	7	41.8
Au	10.12	10	1.2	Ge	13.5	9	33.3
Be	4.84	4.6	5.0	Sn	16.0 20.5	14 bis 20 +12.5 bis -25.0 31.7 bis 2.4	
Mg	13.8	13	5.8	Pb	17.9	17	5.0
Ca	25.6	18.5	27.7	P	{ 11.4 _{schwarz} 13.2 _{rot} 15.4 _{weiß}	10	{ 12.3 24.3 35.1
Sr	33.2	23.5	29.2	As	13.0	11	15.4
Ba	37	29.5	20.3	Sb	18.1	14	22.7
Zn	8.9	8.8	1.1	Bi	21.0	?	-
Cd	12.7	12.6	0.8				
Hg	13.75	13.4	2.5				

sentlich kleiner als in den Elementen sind. Im Sinne einer ionischen Bindungsbetrachtung könnte man diese bevorzugte Schrumpfung der Alkali- und Erdalkalimetalle mit der Abgabe von Elektronen und damit durch den Übergang zum kleineren Kation deuten. Weiterhin fällt an Tabelle 10 auf, daß aber auch die Elemente der III. und IV. Hauptgruppe bei der Verbindungsbildung Kontraktionen erleiden, die in manchen Fällen – z. B. Ge, Si – der der Alkali- oder Erdalkalimetalle kaum nachsteht. Andererseits haben Kristallstrukturbestimmungen, die besonders für Systeme der genannten beiden Elemente in größerer Zahl vorliegen, ergeben, daß in den Verbindungen, die in ihren Strukturen direkte Ge–Ge- oder Si–Si-Nachbarschaft aufweisen, in den weitaus meisten Fällen größere Atomabstände als in den Elementen zu beobachten sind. Diese beiden Befunde erscheinen zunächst widersprüchlich. Man muß aber bedenken, daß in den Gittern dieser Halb- und Metametalle bereits beträchtliche kovalente Bindungsanteile vorhanden sind, die Atomanordnungen bewirken, welche infolge der gerichteten Bindungskräfte sehr sperrig sind. Bei der Verbindungsbildung werden diese weiträumigen Gitter aufgebrochen, und es sind dann wesentlich dichtere Atompackungen möglich, obwohl die Bindungsabstände aufgeweitet sind.

4.2. Spektroskopische Untersuchung

Mit spektroskopischen Methoden ist es bei den hier diskutierten Verbindungen zumindest prinzipiell möglich, Ladungsverschiebungen zwischen den Komponenten im Sinne eines ionischen Bindungsanteils zu messen. Hierzu kommt in erster Linie die *Röntgen-Spektroskopie* in Betracht, die bei anderen Verbindungsklassen zu wichtigen Aussagen geführt hat^[220].

teilige Effekt auf. Dabei ändern Elektronen, die verschiedenen Niveaus angehören, ihre Energie zwar gleichsinnig, aber nicht um den gleichen Betrag. Wird nun das charakteristische Röntgen-Spektrum des Atoms mit einem hochauflösenden Spektrographen registriert, so findet man, daß die Linien gegenüber denen des elementaren Zustands geringfügig verschoben sind: sie zeigen eine chemische Verschiebung. Besonders gut meßbar und in neuerer Zeit eingehender untersucht sind die Verschiebungen der $\text{K}\alpha$ -Linie^[220] der Elemente der dritten Periode. Danach verschiebt sich die $\text{K}\alpha$ -Linie eines Elements umso stärker nach kleineren Wellenlängen, je höher sein Oxidationszustand ist und je elektronegativer seine Bindungspartner sind. Es hat sich aber gezeigt, daß für die chemische Verschiebung zusätzliche Faktoren – wie Veränderung der Koordinationszahl, Form des speziell ausgebildeten Nachbarschaftspolyeders (Hybridisierung), ja selbst die Bindungsabstände etc. – von Bedeutung sind, so daß als Bezugspunkt für die Ladung null nicht einfach die Lage der $\text{K}\alpha$ -Linie des betreffenden Elements angenommen werden kann^[221, 222]. Wegen dieser zusätzlichen Parameter wird erst nach einer breiteren Untersuchung der hier besprochenen Stoffklasse, ergänzt durch theoretische Berechnungen, eine Abschätzung der heteropolaren Bindungsanteile durch $\text{K}\alpha$ -Spektroskopie möglich sein. Bisher ist das Untersuchungsmaterial jedoch noch recht klein. Messungen wurden durchgeführt an Li_4Si , Mg_2Si und Ca_2Si ^[223], CaSi_2 u. a.^[224] (jeweils Si- $\text{K}\alpha$ -Linie) sowie CaAl_2 ^[225] ($\text{Al}-\text{K}\alpha$). In allen Fällen ist die Verschiebung bezogen auf den elementaren Zustand sehr gering oder liegt innerhalb der Fehlergrenzen des Verfahrens.

Ähnliche Schwierigkeiten ergeben sich bei der *Röntgen-Photoelektronenspektroskopie* (ESCA). Bei Bestrahlung eines Atoms mit genügend kurzweligen Röntgenquanten

können Elektronen aus den inneren Schalen unter Absorption eines Röntgenquants den Atomverband verlassen. Man mißt die kinetische Energie der austretenden Photoelektronen und erhält so Informationen über die Bindungsenergie dieser Elektronen vor der Absorption. Während bei der Röntgen-Spektroskopie stets die Differenz der Energien zweier Elektronenniveaus gemessen wird, geht aus der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie direkt die Bindungsenergie der Rumpfelektronen hervor. Man kann also die Änderungen der Bindungsenergien gegenüber dem elementaren Zustand – hier ebenfalls als chemische Verschiebungen bezeichnet – bestimmen. Nach Siegbahn et al.^[234] lassen sich diese Änderungen durch ein einfaches ionisches Modell beschreiben, wonach die chemische Verschiebung proportional der effektiven Ladung des untersuchten Atoms ist. Positive Ladung führt zu einer höheren, negative Ladung zu einer niedrigeren Bindungsenergie. Arbeiten der letzten Jahre an Festkörpern zeigten aber, daß – wie bei der chemischen Verschiebung der K α -Linie – zusätzliche Parameter berücksichtigt werden müssen. Bisher liegen erst einige wenige Messungen an Erdalkalimetallsiliciden vor^[226], woraus nach dem einfachen ionischen Modell mit Vorbehalt eine negative Ladung am Silicium resultiert.

4.3. Strukturelle Untersuchung

Große Bedeutung für die Diskussion des Bindungszustandes in diesen Phasen haben die Ergebnisse von röntgenographischen Kristallstrukturbestimmungen erlangt. Hier liegt vergleichsweise das umfangreichste Material vor, weshalb darauf detaillierter eingegangen sei.

Nach den strukturellen Befunden läßt sich die betrachtete Verbindungsklasse in mehrere große Gruppen unterteilen.

4.3.1. Phasen, die der Zintl-Klemm-Busmann-Konzeption folgen

Schon Zintl hatte durch zahlreiche präparative und strukturelle Arbeiten gezeigt, daß die Alkali- und Erdalkalimetalle mit den Elementen der V. Hauptgruppe unter anderem Verbindungen eingehen können, die stöchiometrisch in analoger Weise zusammengesetzt sind, wie man es für Salze mit zum Oktett aufgefüllten Element(v)-Anionen (A^{3-} -Ionen) erwarten würde: $M_3^I A$ oder $M_3^{II} A_2$. Bei den Elementen der IV. Hauptgruppe finden sich, soweit bisher bekannt, nur bei den Erdalkalimetallverbindungen zum Teil entsprechende Verhältnisse (Tabellen 11, 12 und 13). Allen hier anzutreffenden Gittertypen ist gemeinsam, daß sie „isierte“ Element(v)- bzw. Element(IV)-Atome bedingen. Der Ausdruck „isierte Atome“ bedeutet, daß diese Atome nur andersnamige nächste Nachbarn haben, d.h., daß der Abstand zu einem weiteren gleichnamigen Nachbarn im Gitter so groß ist, daß keine direkten Wechselwirkungen zwischen ihnen angenommen werden können. Damit sind die Voraussetzungen für eine möglichst gleichmäßige Ladungsverteilung im Gitter erfüllt, und in der Tat werden die hier auftretenden Gittertypen besonders häufig bei typischen Salzen gefunden, so daß Zintl bereits dies als Indiz für einen heteropolaren Bindungsanteil in derartigen Phasen wertete.

Tabelle 11. Gitter der Verbindungen der Stöchiometrie A_3X der Alkalimetalle mit Elementen der V. Hauptgruppe.

	P	As	Sb	Bi
Li	Na_3As	Na_3As	Na_3As, Li_3Bi	Li_3Bi
Na	Na_3As	Na_3As	Na_3As	Na_3As
K	Na_3As	Na_3As	Na_3As	Na_3As
Rb	—	Na_3As	Na_3As	Li_3Bi
Cs	—	?	Li_3Bi	Li_3Bi

—: Verbindung nicht bekannt; ?: Struktur nicht bekannt.

$Na_3As, Li_3Bi \cong$ Strukturtypbezeichnung.

Tabelle 12. Gitter der Verbindungen der Stöchiometrie A_3X_2 der Erdalkalimetalle mit Elementen der V. Hauptgruppe.

	P	As	Sb	Bi
Be	—	—	—	—
Mg	anti- Mn_2O_3	anti- Mn_2O_3	anti- La_2O_3	anti- La_2O_3
Ca	?	?	—	—
Sr	anti- Ce_2S_3	?	?	?
Ba	anti- Ce_2S_3	?	?	?

—: Verbindung nicht bekannt; ?: Struktur nicht bekannt.

Anti- Mn_2O_3 , anti- La_2O_3 , anti- $Ce_2S_3 \cong$ Strukturtypbezeichnung.

Tabelle 13. Gitter der Verbindungen der Stöchiometrie A_2X der Erdalkalimetalle mit Elementen der IV. Hauptgruppe.

	Si	Ge	Sn	Pb
Be	—	—	—	—
Mg	anti- CaF_2	anti- CaF_2	anti- CaF_2	anti- CaF_2
Ca	anti- $PbCl_2$	anti- $PbCl_2$	anti- $PbCl_2$	anti- $PbCl_2$
Sr	—	—	—	—
Ba	—	anti- $PbCl_2$	—	—

—: Verbindung nicht bekannt.

Anti- CaF_2 , anti- $PbCl_2 \cong$ Strukturtypbezeichnung.

Neben den nach der Stöchiometrie der Salze zusammengesetzten Verbindungen kommen in den Systemen der Alkali- und Erdalkalimetalle mit den Elementen der V., IV. und III. Hauptgruppe jedoch viele Verbindungen vor, die nicht diese valenzmäßige Zusammensetzung aufweisen. Strukturell zeigte sich, daß in diesen Phasen häufig Element(v)- bzw. Element(iv)- bzw. Element(III)-Teilgitter ausgebildet werden, bei denen man aufgrund der beobachteten Atomabstände direkte Bindungen zwischen Element(v)-

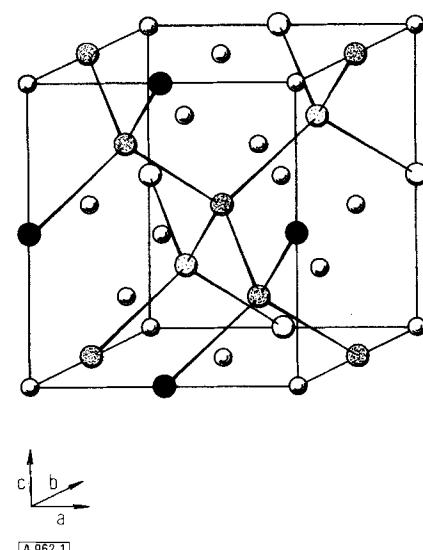


Abb. 1. Elementarzelle des NaTl-Gitters. Hervorgehoben ist die Anordnung der Tl-Atome (nach [227]).

bzw. Element(IV)- bzw. Element(III)-Atomen annehmen muß. Zur Erklärung der Teilgitter wurde eine Konzeption entwickelt, die im wesentlichen auf der Zintl'schen Deutung des LiAl- und NaTl-Gitters basiert (Abb. 1). Zintl schreibt zur Struktur dieser Verbindungen:

„Es erwächst... die Vorstellung eines aus Atomen B (B = Element der III. Hauptgruppe) gebildeten und das Kristallgebäude tragenden Gerüsts, dessen Lücken von Li- bzw. Na-Teilchen ausgefüllt sind. Das Gerüst aus B-Atomen ist ein Diamantgitter, wie es für sich allein mit C-, Si-, Ge- oder Sn-Atomen besteht, die alle durch vier Valenzelektronen ausgezeichnet sind. Die Atome von Al, Ga, In, Tl haben je ein Elektron zu wenig, um ein Diamantgitter bilden zu können. Dieses Defizit kann aber durch Einbau von je einem Atom Li oder Na (ein Valenzelektron pro Atom) pro Atom Al, Ga, In oder Tl ausgeglichen werden; es entsteht dann ein Diamantgitter aus letztgenannten Atomen, in dessen Lücken die Rümpele der Elektronen liefern-

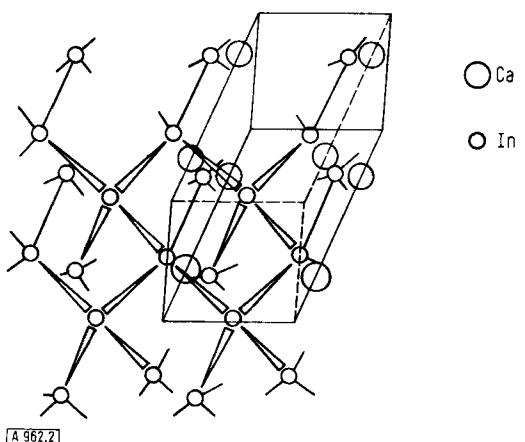
den Alkaliatome eingelagert sind. Daß unter solchen Umständen die Raumbeanspruchung der Alkaliatome erheblich geringer ist als im freien Metall, wird ebenfalls verständlich, denn ihre innere Funktion im Kristallverband liegt ja in Richtung des Übergangs zum viel kleineren Alkalion.“.

Gestützt auf ein inzwischen stark erweitertes experimentelles Material haben Klemm und Busmann diese Deutung des NaTl-Gitters verallgemeinert^[228]. Danach gibt – in extremer Formulierung – das unedle Metall Elektronen an den edleren Legierungspartner, den „Anionenbildner“, ab. Mit der dadurch erreichten Außenelektronenkonfiguration wird dann ein „Anionenteilgitter“ aufgebaut, das in der Atomanordnung demjenigen Element entspricht, das die gleiche Valenzelektronenzahl besitzt (Zintl-Klemm-Busmann-Konzeption).

In Tabelle 14 sind die in die Zintl-Klemm-Busmann-Konzeption einzuordnenden Verbindungen aufgeführt und in

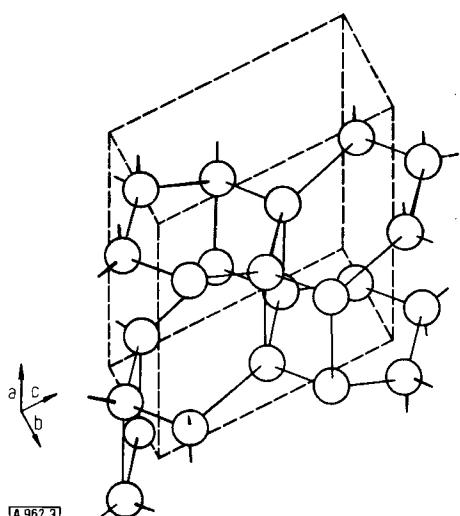
Tabelle 14. Verbindungen nach der Zintl-Klemm-Busmann-Konzeption. Die Bindigkeit in den „Anionenteilgittern“ entspricht der (8 – N)-Regel.

N	Verbindung	Formal-ladung	Bindig-keit	Bauprinzip des „Anionen“-Teilgitters	Struktur-typ	Bindungslängen im anionischen Teilgitter [Å]
4	LiAl LiGa LiIn NaIn NaTl	1 –	4	Raumnetz aus tetraedrisch koordinierten X-Atomen (\cong Diamant)	NaTl NaTl NaTl NaTl NaTl	2.76 2.68 2.94 3.16 3.24
	CaIn ₂ SrIn ₂ SrTl ₂ BaTl ₂ SrAl ₂	1 –	4	Raumnetz aus verzerrt-tetraedrisch koordinierten X-Atomen	CaIn ₂ CaIn ₂ CaIn ₂ CaIn ₂ KHg ₂	2.91–3.18 2.98–3.27 3.03–3.32 3.10–3.48 2.79–2.80
5	NaSi NaGe NaPb KSi KGe KSn KPb RbSi RbGe RbSn RbPb CsSi CsGe CsSn CsPb	1 –	3	isolierte X ₄ -Tetraeder (\cong P ₄)	NaSi NaGe NaPb KGe KGe NaPb NaPb KGe KGe NaPb NaPb KGe KGe NaPb NaPb	2.39–2.51 2.53–2.58 3.15–3.16 2.43 2.56 2.98 2.46 2.58 2.44–2.46 2.59–2.62 2.44–2.46 2.59–2.62
	SrGe ₂ BaSi ₂ BaGe ₂	1 –	3	isolierte X ₄ -Tetraeder (\cong P ₄)	BaSi ₂ BaSi ₂ BaSi ₂	2.50–2.58 2.34–2.48
	CaSi ₂	1 –	3	Schichten unendlicher, gewellter Si-Sechsecknetze (\cong As)	CaSi ₂	2.41
	SrSi ₂ LiGe	1 –	3	Raumnetzverband dreibindiger Si-Atome	SrSi ₂ LiGe	2.41 2.55–2.60
6	CaSi CaGe CaSn SrSi SrGe SrSn BaSi BaGe BaSn BaPb	2 –	2	planare Zickzack-Ketten	CrB CrB CrB CrB CrB CrB CrB CrB CrB	2.46 2.60 2.91 2.51 2.62 2.92 2.51 2.63 2.97 3.13
	LiP LiAs NaSb KSB	1 –	2	geschraubte Ketten (=Se, Te)	LiAs LiAs LiAs LiAs	2.45–2.47 2.85–2.86 2.81–2.88



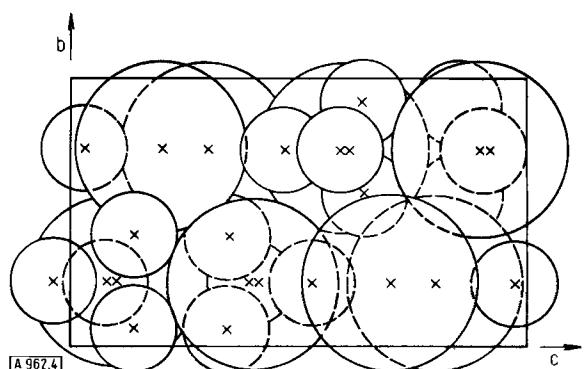
[A 962.2]

Abb. 2. Atomanordnung in CaIn_2 . Hervorgehoben ist das In-Teilgitter.



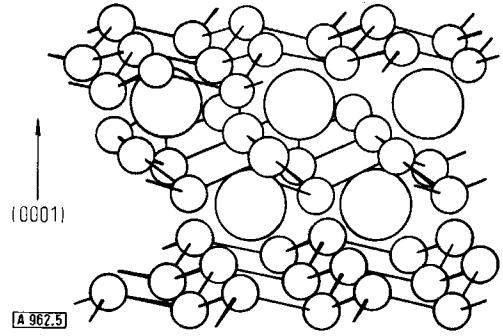
[A 962.3]

Abb. 3. Anordnung der Al-Atome in SrAl_2 .



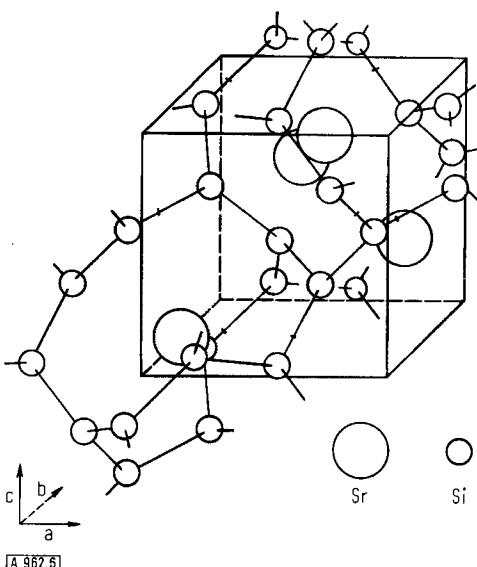
[A 962.4]

Abb. 4. Elementarzelle von BaSi_2 . Projektion längs [100].



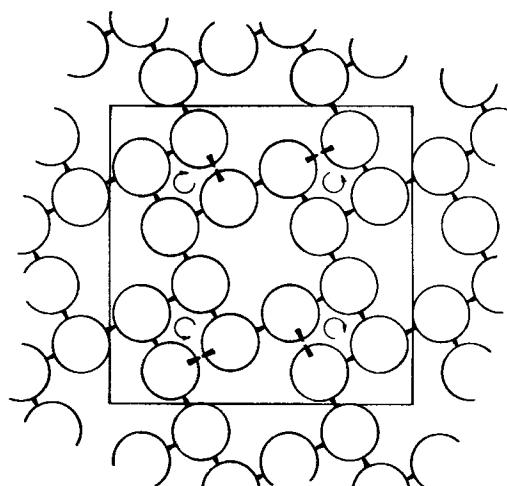
[A 962.5]

Abb. 5. Atomanordnung in CaSi_2 .



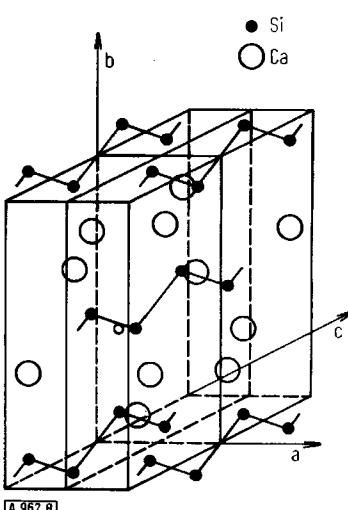
[A 962.6]

Abb. 6. Elementarzelle von SrSi_2 .



[A 962.7]

Abb. 7. Schematische Anordnung der Ge-Atome in LiGe . Vierzählige Ge-Schrauben sind miteinander zu einem dreidimensionalen Gerüst vernetzt.



[A 962.8]

Abb. 8. Atomanordnung in CaSi . Hervorgehoben sind die planaren Si-Zickzack-Ketten.

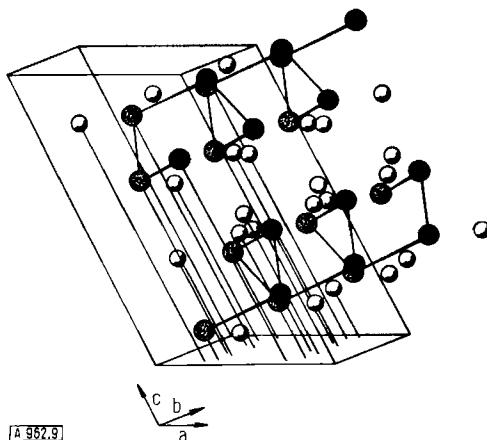


Abb. 9. Atomanordnung in LiAs. Hervorgehoben sind die geschaubten As-Ketten (nach [227]).

den Abbildungen 1 bis 9 Verbindungen mit besonders charakteristischen anionischen Teilgittern dargestellt. Sie demonstrieren eindrucksvoll die Analogie zu den entsprechenden Elementgittern.

Tabelle 14 enthält aber auch Verbindungen, deren Anionenteilgitter nicht einem Elementgitter gleicher Außenelektronenzahl isoster ist. So bilden die im CrB-Typ kristallisierenden Erdalkalimetallverbindungen planare Zickzackketten aus Element(IV)-Atomen, während die in den Elementstrukturen der VI. Hauptgruppe auftretenden Ketten geschraubt sind. Die Zweibindigkeit der Atome bleibt aber erhalten. In SrSi_2 ^[175] und LiGe ^[221] liegt ein dreidimensionaler Si- bzw. Ge-Verband vor (Abb. 6 und 7), der bei den Elementen der V. Hauptgruppe bisher noch nicht beobachtet wurde (Si⁻ bzw. Ge⁻ bezüglich der Außenelektronenzahl isoelektronisch den Elementen der V. Hauptgruppe). In den gefundenen anionischen Teilgittern hat jedes Atom in der Nahordnung drei gleichnamige nächste Nachbarn. Die vier Atome errichten eine flache, verzerrte trigonale Pyramide, deren Basisatome jeweils die Spitzen angrenzender Pyramiden bilden. Die Grundflächen dieser

Pyramiden sind gegeneinander verdreht, so daß ein räumliches Netzwerk entsteht. In CaSi_2 hingegen sind die Si-Pyramiden in parallelen Ebenen angeordnet (Abb. 5); es resultiert ein dem metallischen As entsprechender Si-Schichtverband.

Aufgrund dieser strukturellen Befunde erscheint es sinnvoll, die Konzeption nicht auf die Isosterie zu den Elementgittern gleicher Valenzelektronenzahl zu beschränken, sondern vielmehr dahingehend zu erweitern, daß die gleiche Bindigkeit gegenüber gleichnamigen Nachbarn erreicht, d. h. die (8 - N)-Regel erfüllt werden muß. Auf die gleiche Aussage bezüglich der Bindigkeit führt auch die allgemeine Wertigkeitsregel nach Pearson^[227]. Danach gilt für Phasen aus Elementen beiderseits der Zintl-Linie, die nach einfachen Valenzgesetzen zusammengesetzt sind, die Bedingung:

$$\frac{n_e + b_a - b_c}{n_a} = 8$$

(n_e = Gesamtzahl der Valenzelektronen; n_a = Zahl der Anionen; b_a = Zahl der Elektronen, die zur Bildung der Anion-Anion-Bindungen benötigt werden; b_c = Zahl der Elektronen, die zur Bildung von Kation-Kation-Bindungen benötigt werden, einschließlich aller nicht an einer Bindung beteiligten Valenzelektronen der Kationen.) Daraus errechnet sich z. B. für CaSi_2 ($n_e = 10$; $n_a = 2$; $b_c = 0$) $b_a = 6$ Bindungselektronen, d. h. KZ = 3 für das Anionenteilgitter.

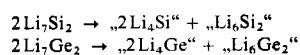
Neben den Verbindungen, die bei ionischer Formulierung ganzzahlige Formalladungen am anionischen Elementatom erhalten, sind aber auch noch solche zu diskutieren, denen – entsprechend formuliert – zwar gebrochene Ladungszahlen zukommen, deren Anionenteilgitter jedoch enge Beziehungen zu denen der zuvor besprochenen Verbindungen aufweisen (Tabelle 15).

Bei Li_7Si_2 und Li_7Ge_2 ^[12, 17] erhält man bei ionischer Formulierung eine Formalladung von 3.5 – an den Element(IV)-Atomen. In den Abbildungen 10 und 11 sind jeweils

Tabelle 15. Verbindungen, die bei ionischer Formulierung gebrochene Formalladungen am Element(IV)-Atom erhalten.

Verbindung	Formale Ladung am X ⁻ -Atom nach der Bruttoformel	Bindigkeit	Bauprinzip des Anionenteilgitters	Bindungs-längen [Å] im Anionenteil-gitter
Li_7Si_2	$\text{Si}^{3.5-}$	1 und 0	„isolierte“ X-Atome und X ₂ -Hanteln (= VII. Hauptgruppe)	2.38 2.44 2.50 2.70 3.05
Ca_5Si_3				
Sr_5Si_3	$\text{X}^{3.33-}$	1 und 0		
Ba_5Si_3				
Ba_5Pb_3				
Ba_3Si_4	$\text{Si}^{1.5-}$	3 und 2	isolierte Si_4 -Einheit aus zwei- und dreibindigen Si-Atomen	2.29–2.34
$\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{Si}_2$	$\text{X}^{1.5-}$	3 und 2	eindimensionales, planares Sechseckband aus zwei- und dreibindigen X-Atomen	2.39–2.52
Sr_3Ge_4				
SrSi (2. Mod.)	Si^{-}	3, 2 und 1	isolierte Si_{10} -Einheit aus drei-, zwei- und einbindigen Si-Atomen	2.39–2.58
Sr_4Si_7	$\text{Si}^{1.14-}$	3 und 2	Raumnetz aus drei- und zweibindigen Si-Atomen	2.34–2.48

zwei Schnitte durch die Elementarzelle dargestellt, die abwechselnd in den Zellen aufeinander folgen. In beiden Strukturen stehen vier isolierte Element(IV)-Atome zwei Si_2^- - bzw. Ge_2^- -Hanteln gegenüber. Nach diesen Strukturprinzipien können die Formeln nach



aufgespalten werden. Formal sind also neben Si^{4-} -Ionen Si_2^- -Ionen zu diskutieren, die isoelektronisch zur Cl_2^- -Hantel sind.

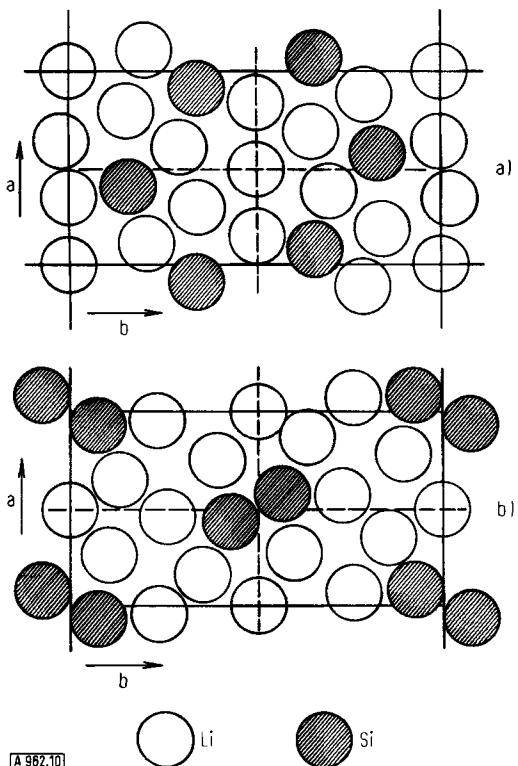


Abb. 10. Schnitt durch die Elementarzelle von Li_2Si_2 : a) $\parallel a,b$ bei $z = 0$; b) $\parallel a,b$ bei $z = 0.5$.

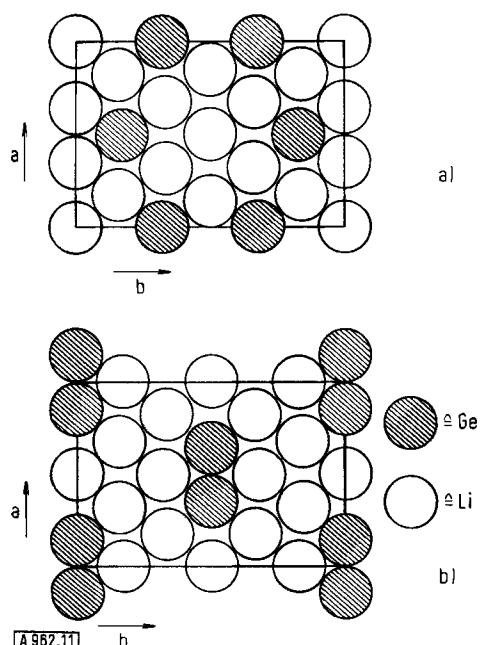


Abb. 11. Schnitt durch die Elementarzelle von Li-Ge_2 : a) $\parallel a,b$ bei $z = 0$; b) $\parallel a,b$ bei $z = 0.5$.

Ca_5Si_3 ^[142], Sr_5Si_3 ^[172], Ba_5Si_3 ^[196] und Ba_5Pb_3 ^[203] verlangen eine Formalladung von 3.33 – an den Element(IV)-Atomen. Diese Verbindungen sind zwar nicht isotyp, ihr Aufbau ist aber weitgehend analog. In Abbildung 12 ist als Beispiel die Struktur von Ca_5Si_3 im Schnitt dargestellt. Neben vier Si_2^- -Hanteln finden sich vier isolierte Si-Atome in der Elementarzelle, so daß entsprechend diesen Strukturprinzipien auch diese Formeln aufgespalten werden können, z.B.

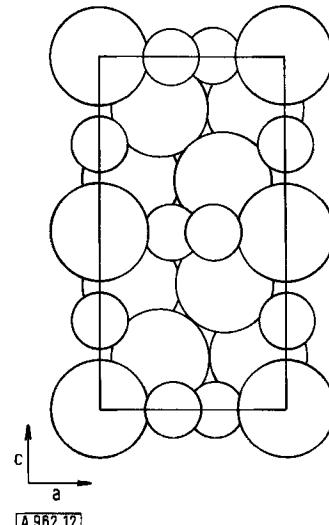
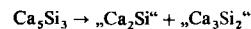


Abb. 12. Atomanordnung in Ca_5Si_3 . Projektion der Elementarzelle auf die a,c-Ebene.

Für Ba_3Si_4 ^[200], Sr_3Ge_4 ^[229] und $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{Si}_4$ ^[142] errechnen sich bei ionischer Formulierung 1.5 negative Ladungen am Element(IV)-Atom. Abbildung 13 gibt die im Gitter von Ba_3Si_4 isoliert vorliegende Si_4 -Bauinheit wieder. Die Si-Atome sind an den Ecken zweier kongruenter, gleichschenklicher Dreiecke angeordnet, die die kurze Basiskante gemeinsam haben und unter einem Winkel von 113° zueinander geneigt sind. Dieser Si-Verband läßt sich von einem Si_4 -Tetraeder ableiten, dessen eine Kante soweit gedehnt ist, daß keine direkte Si–Si-Wechselwirkung mehr möglich ist. Damit treten aber unterschiedlich koordinierte Si-Atome auf: die Si-Atome an der gemeinsamen Kante haben drei, die an den Spitzen der Dreiecke zwei gleichnamige Nachbarn. Will man diesem Befund Rechnung tragen, so muß man formal den dreibindigen Si-Atomen eine negative Ladung zuschreiben, denn sie entsprechen in ihrer Bindigkeit den Elementen der V. Hauptgruppe, den zweibindigen hingegen zwei, denn sie sind – wie die Elemente der VI. Hauptgruppe – zweifach koordiniert. Die gesamte Si_4 -Baugruppe erhält so sechs negative Ladungen, denen drei Ba-„Ionen“ gegenüberstehen.

Die Atomanordnung in den beiden isotopen Phasen Sr_3Ge_4 und $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{Si}_4$ zeigt Abbildung 14. Es liegen planare Si- bzw. Ge-Sechsecke vor, die über jeweils gegenüberliegende gemeinsame Seiten zu einem eindimensional-unendlichen Sechseckband verbunden sind. Trotz des im Vergleich zu Ba_3Si_4 so unterschiedlichen Bauprinzips beobachtet man ebenfalls im gleichen Verhältnis wie in Ba_3Si_4 zweibindige und dreibindige Si-Atome, was eine völlig analogen Ladungsaufteilung in Einklang mit einer ionischen Formulierung zuläßt.

Nach diesen Ergebnissen ist bei Phasen mit gebrochener Ladungszahl am anionischen Verbindungspartner diese in die nächstliegenden ganzzahligen Werte aufzuspalten. Die Bindigkeit im Anionenteilgitter läßt sich dann entsprechend dieser Aufteilung nach der (8 - N)-Regel ableiten. In gleicher Weise können auch die Strukturen der Alkalimetall- und Erdalkalimetall-polyphosphide gedeutet werden, die jüngst von v. Schnering et al. aufgeklärt worden sind. Sie besitzen mit Ausnahme von Sr_3P_{14} hochkondensierte, relativ komplexe Teilgitter aus zwei- und dreibindigen Phosphoratomen. Im einzelnen findet man, daß in BaP_3 ^[237] (mit einer mittleren Formalladung von 0.666-) pro Formeleinheit ein dreibindiges (\cong Formalladung 0) und zwei zweibindige P-Atome (\cong Element der VI. Hauptgruppe \cong Formalladung 1-) einen Ba^{2+} -„Ion“ gegenüberstehen. In völliger Analogie liegt in LiP_5 bzw. LiP_7 ^[238] in den P-Teilgittern neben vier bzw. sechs dreibindigen P-Atomen jeweils ein zweibindiges P-Atom vor, und in KP_{15} ^[70] finden sich sogar neben einem zweibindigen vierzehn dreibindige P-Atome, die in diesem Fall untereinander zu Bauelementen verknüpft sind, welche Strukturelementen des Hittorfischen Phosphor^[231] entsprechen. Ein besonders gutes Beispiel für die Kombination von zwei- und dreibindigen Phosphoratomen je nach formaler Ladungszahl ist auch das oben erwähnte Sr_3P_{14} ^[239], in dem isolierte P_7^{3-} -Gruppen gefunden wurden. Eine P_7^{3-} -Bauein-

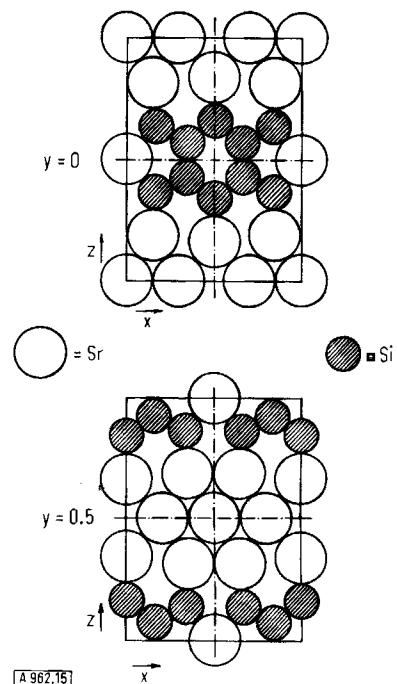


Abb. 15. Atomanordnung in der 2. Modifikation von SrSi .

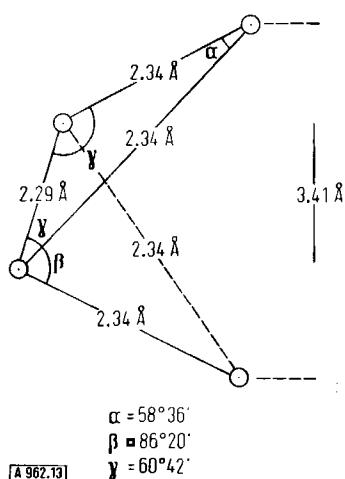


Abb. 13. Si_4 -Baueinheit in der Phase Ba_3Si_4 .

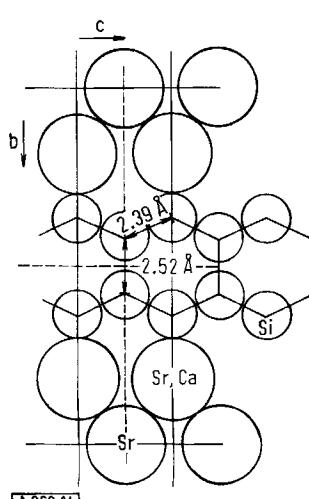


Abb. 14. Atomanordnung in $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{Si}_4$. Schnitt bei $x=0$.

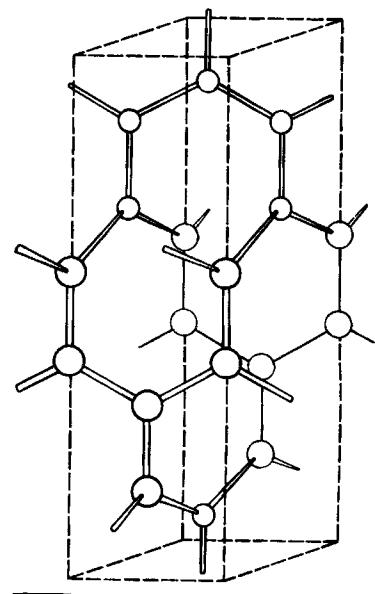


Abb. 16. Silicium-Teilgitter in α -ThSi₂ (nach A. F. Wells: Structural Inorganic Chemistry. Clarendon Press, Oxford 1962).

heit enthält jeweils vier drei- und drei zweibindige P-Atome, die völlig analog dem P_4S_3 -Molekül verknüpft sind, das neben vier dreibindigen P-Atomen drei zweibindige S-Atome aufweist.

Geradezu überspitzt wird dieses Prinzip aber – bisher ein singuläres Beispiel – in einer zweiten Modifikation von SrSi ^[208]. Abbildung 15 zeigt die in der Struktur dieser Modifikation isoliert vorliegende Si_{10} -Baueinheit. Man beobachtet vier dreibindige, zwei zweibindige und vier einbindige Si-Atome. Berechnet man entsprechend dieser Bindigkeit die jeweilige Formalladung, so ergeben sich für die gesamte Si_{10} -Einheit 20 negative Ladungen, die durch 10 Sr-„Ionen“ ausgeglichen werden.

Unklar hingegen ist die Einordnung der Phase Sr_4Si_7 ^[174]. Formuliert man diese Verbindung ionisch, so erhält man

am Si-Atom 1.14 negative Ladungen. Strukturell wird der α - ThSi_2 -Typ ausgebildet, dessen Si-Teilgitter in Abbildung 16 dargestellt ist.

Die abweichende Stöchiometrie wird durch Fehlstellen im Si-Teilgitter ermöglicht. In dieser Struktur hat jedes Si-Atom drei nächste Si-Nachbarn. Die vier Atome befinden sich in einer Ebene, so daß ähnlich wie in $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{2.5}\text{Si}_4$ und in der 2. Modifikation von SrSi planare Si_4 -Gruppierungen als Bauelemente erscheinen. Das abgebildete Raumnetz entsteht dadurch, daß solche planaren Si_4 -Gruppen, jeweils um 90° gegeneinander verdreht, miteinander vernetzt sind. Dieser Raumnetzverband wird in der Struktur durch eine achtzählige Lage aufgebaut, die im Fall von Sr_4Si_7 mit nur sieben Si-Atomen statistisch besetzt ist. Dies bedeutet, daß statistisch Trennstellen im Si-Teilgitter auftreten, die pro isolierter Leerstelle drei zweibindige Si-Atome erzeugen. Die Existenz zweibindiger und dreibindiger Si-Atome nebeneinander ist in Einklang mit der berechneten Formalladung zwischen 1 und 2. Die scharfe rechnerische Zuordnung ist aber in diesem Fall nicht mehr gegeben, zumal – auch eine Besonderheit dieser Verbindung – eine gewisse Phasenbreite vorliegt.

4.3.2. Phasen, die sich nicht in die Zintl-Klemm-Busmann-Konzeption einordnen lassen.

Neben den Phasen, die in ihrem strukturellen Verhalten der erweiterten Zintl-Klemm-Busmann-Konzeption entsprechen, gibt es aber auch solche, die nicht in dieses Schema passen. Hierzu zählen zunächst solche Phasen, in denen das Atomverhältnis in der einen oder anderen Richtung extreme Werte annimmt.

a) Phasen mit hohem Anteil an elektronegativem Element

Wenden wir uns zunächst Phasen zu, die besonders reich an elektronegativen Elementen sind. Strukturell aufgeklärt sind von Phasen mit den Elementen der IV. Hauptgruppe die Verbindungen $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ ^[52], K_8Si_{46} ^[78, 232], K_8Ge_{46} ^[78, 232], K_8Sn_{46} ^[78], $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ ^[52] und Li_2Sn_5 ^[24].

Die Struktur der Verbindungen $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ und $\text{K}_8(\text{Si}, \text{Ge} \text{ oder } \text{Sn})_{46}$ läßt sich in Analogie zu den von Claussen^[230] sowie von Pauling und Marsh untersuchten Chlathraten $8X \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ beschreiben (Abb. 17). Die Atome der IV.

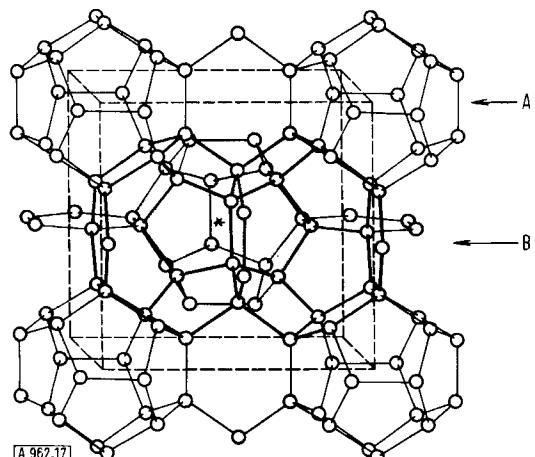


Abb. 17. Silicium-Teilgitter in $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ (nach [232]). A: Dodekaeder; B: Vierzehnflächner.

Hauptgruppe nehmen dabei die Lagen der Wassermoleküle ein. Zwanzig solche Atome bilden ein pentagonales Dodekaeder. In der Elementarzelle sind zwei solche Dodekaeder enthalten, die durch sechs weitere Si-, Ge- bzw. Sn-Atome so verknüpft sind, daß pro Zelle sechs Vierzehnflächner entstehen, die als Begrenzung neben zwei sich gegenüberliegenden Sechseckflächen zwölf Fünfeckflächen aufweisen. In den Mittelpunkten der Vierzehnflächner und der Dodekaeder befindet sich je ein Alkalimetallatom, so daß insgesamt das Atomverhältnis 8:46 folgt.

Hagenmüller et al. untersuchten ein $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ ^[52]. Pulveraufnahmen dieser Verbindung ließen sich mit der Annahme deuten, daß ebenfalls eine chlathratartige Struktur vorliegt, die der des Gashydrats $24\text{X} \cdot 136\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Wiederum nehmen die Si-Atome die Lagen der Wassermoleküle ein und bauen so ein Raumnetz auf, das ebenfalls Dodekaeder und Vierzehnflächner enthält, die in wechselndem Maß von Na-Atomen besetzt sind. In der Nahordnung sind die Element(IV)-Atome in beiden Strukturen annähernd tetraedrisch von vier gleichnamigen Nachbarn umgeben. Die jeweiligen Atomabstände sind nur wenig größer als in den Tetraederverbänden der entsprechenden Elementgitter, die Bindungswinkel kommen dem idealen Tetraederwinkel mehr oder weniger nahe.

Li_2Sn_5 besteht ebenfalls aus einem Raumnetzverband, der aber von sechsbindigen Sn-Atomen (\equiv Koordination der Sn-Atome im weißen Zinn) aufgespannt wird. Fünfeckige, zueinander parallele Kanäle, in denen die Li-Atome fixiert sind, durchziehen das Gerüst (Abb. 18). Die Sn-Sn-Abstände sind gegenüber denen im weißen Zinn nur wenig aufgeweitet (3.02 und 3.18 Å im weißen Zinn, 3.11 bis 3.31 Å in Li_2Sn_5).

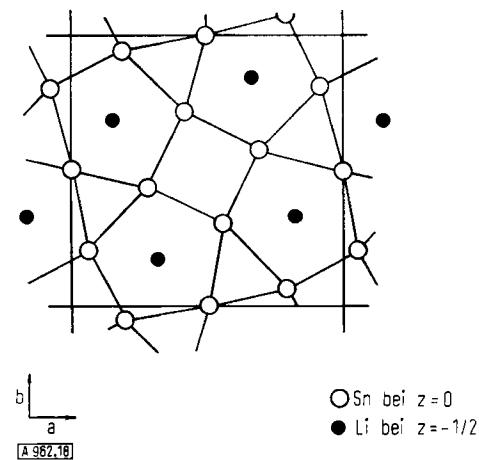


Abb. 18. Projektion der Elementarzelle von Li_2Sn_5 auf die a,b-Ebene (nach [24]).

b) Phasen mit hohem Anteil an elektropositivem Element

Metallische Strukturen mit hohen Koordinationszahlen fanden Wölfel et al. in Ca_{33}Ge und Ca_7Ge ^[146]. Es liegen kubisch-dichteste Kugelpackungen der Erdalkalimetallatome vor, denen allerdings durch die Ge-Atome Überstrukturen aufgeprägt sind. Die Phasen Ca_7Si , Sr_7Si und Ba_7Si ^[140] sind dem Ca_7Ge isotyp.

Metallische Strukturen zeigen auch die Phasen $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{22}\text{Ge}_5$, $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ und $\text{Li}_{22}\text{Pb}_5$. Strukturell lassen sie sich an die kubisch-raumzentrierte Zelle des Lithiumgitters selbst anschließen. Lithium- und Element(iv)-Atome sind jedoch nicht statistisch verteilt, sondern es bildet sich eine geordnete Atomverteilung aus, die in erster Näherung durch eine Zelle mit der versechsfachen Achse der Zelle des elementaren Lithiums beschrieben werden kann^[19, 26]. Einkristalluntersuchungen an $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ergaben zusätzlich schwache Überstrukturreflexe, die sogar eine weitere Verfünffachung dieser Zellkonstante fordern^[10]. Besonders auffallend ist die Valenzelektronenkonzentration dieser Phasen, die sich zu 21:13.5 errechnet und damit zusammen mit der gefundenen Struktur dem β -Messing-Typ der Hume-Rothery-Phasen entspricht. Ähnliches gilt für $\text{Li}_{10}\text{Si}_3$ ^[13]. Auch hier findet man eine Atomanordnung, die als Grundzelle die des kubisch-raumkonzentrierten Lithiums aufweist. Wieder ist in erster Näherung die Gitterkonstante der Lithium-Zelle versechsfacht, so daß die resultierende Zelle 432 Atompositionen enthält. Von diesen sind aber nach Analyse, Dichte und röntgenographischem Befund nur 416 Positionen besetzt, d. h. es sind 16 Leerstellen im Gitter vorhanden. Die Valenzelektronenkonzentration ergibt sich zu 21:12.4 und deutet somit auf die γ -Messingphase hin, der auch die Zahl der Leerstellen im Gitter entspricht.

c) Andere abweichende Phasen

Metallische Strukturen, die sich nicht dem erweiterten Konzept nach Zintl, Klemm und Busmann zuordnen lassen, finden sich aber auch zum Teil bei nicht extrem zusammengesetzten Verbindungen. So zeigten Ramsey und Zalkin^[27, 29], daß alle stöchiometrisch so unterschiedlichen Phasen des LiPb -Systems strukturell auf die kubisch-raumzentrierte Zelle des elementaren Lithiums zurückzuführen sind. Dabei liegen in LiPb , Li_3Pb und Li_7Pb_2 wie in $\text{Li}_{22}\text{Pb}_5$ isolierte, d. h. nur von Li-Atomen umgebene Pb-Atome vor, während in Li_8Pb_3 neben isolierten Pb-Atomen eine gleiche Anzahl von Pb_2 -Hanteln gefunden wurde. Solche hantelförmige Baueinheiten kommen auch in Li_2Si ^[14] vor, das sich monoklin beschreiben und wie die Phasen $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ und $\text{Li}_{10}\text{Si}_3$ ebenfalls an das Gitter des elementaren Lithiums anschließen läßt. Die Abbildungen 19a-d geben schematisch die Zusammenhänge zwischen den Strukturen von Li_2Si , $\text{Li}_{10}\text{Si}_3$ und $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, wieder, wobei von den Strukturen der beiden zuletzt genannten Verbindungen Schnitte senkrecht zu den Flächendiagonalen dargestellt sind. Bezogen auf die Packung des elementaren Lithiums ist in Li_2Si 1/7 aller Gitterplätze frei. In den realen Strukturen sind natürlich die Atomlagen gegenüber den Positionen des idealen Lithiumgitters verzerrt. In noch stärkerem Maß ist dies auch in der Struktur von Li_9Ge_4 ^[20] der Fall, wobei allerdings die Zahl der Lücken (1/10) gegenüber Li_2Si verringert ist.

Einer kubisch-dichtesten Packung mit einer geordneten Verteilung der Atome begegnen wir auch im Cu_3Au -Typ, in dem die Verbindungen Ca_3Pb ^[146], CaPb_3 ^[153], NaPb_3 ^[61], CaSn_3 ^[151], Ca_3Sn ^[209], CaTl_3 ^[153], $\text{MgIn}_{2.5}$ ^[122], SrBi_3 ^[171], Mg_3In (HT)^[122] sowie mit tetragonaler Verzerrung auch SrPb_3 ^[153] und SrTl_3 ^[161] kristallisieren.

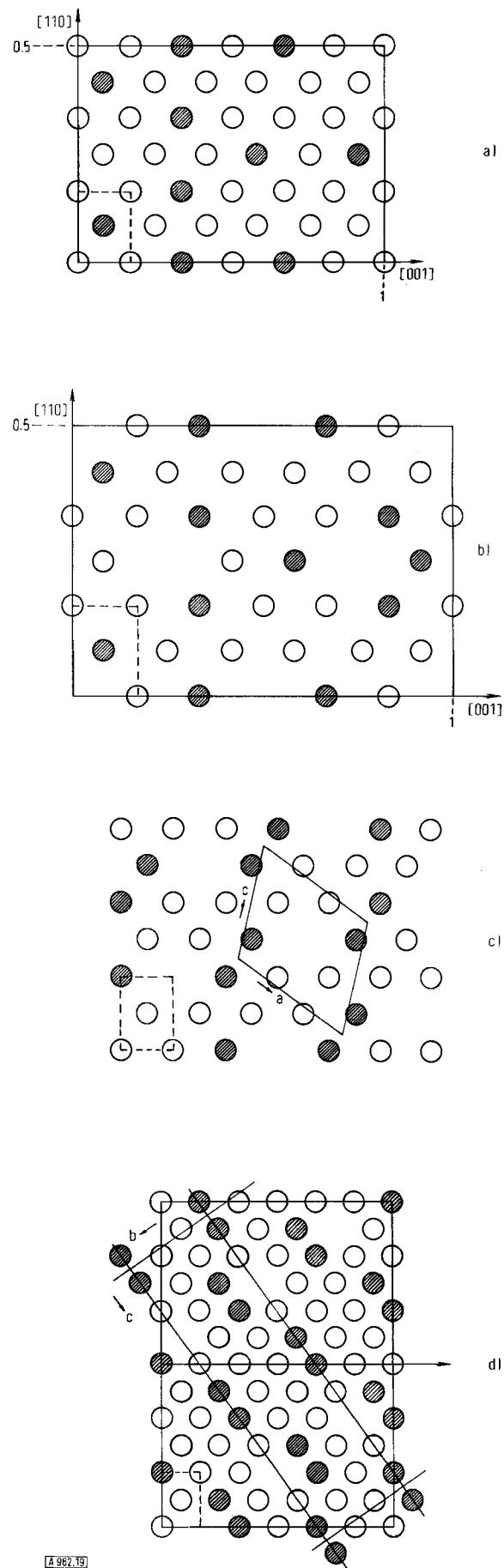


Abb. 19. Beziehung der Atomanordnungen in a) $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, b) $\text{Li}_{10}\text{Si}_3$, c) Li_2Si und d) Li_9Ge_4 zum Gitter des elementaren Lithiums (gestrichelt ist jeweils der zugehörige Schnitt durch die Elementarzelle des Lithiums eingezeichnet).

Die Verbindungen $\text{CaAl}_2^{[154]}$, $\text{KBi}_2^{[75]}$, $\text{RbBi}_2^{[69]}$, $\text{CsBi}_2^{[76]}$ und $\text{KPb}_2^{[85]}$ sind aufgrund ihres strukturellen Baus zu den Laves-Phasen zu zählen. Weitere Varianten metallischer Gitter treten besonders bei den Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle mit den Elementen der III. Hauptgruppe auf (Tabellen 1–9), die aber in ihren Einzelheiten in diesem Rahmen nicht behandelt werden sollen.

5. Diskussion

Überschaut man das Gebotene, so läßt sich die Mehrzahl der hier zu erörternden Phasen in ihrem strukturellen Bau nach der erweiterten Konzeption nach Zintl, Klemm und Busmann verständlich machen. Als Mangel empfindet man aber, daß es noch nicht möglich ist, über die Bindigkeit der Atome im Anionenteilgitter hinaus Aussagen über die letztlich ausgebildete Struktur zu erhalten. So sind bisher die Faktoren nicht bekannt, die z. B. in der Reihe CaSi_2 , SrSi_2 , BaSi_2 bestimmen, welche der grundsätzlich möglichen Anordnungen – Schichtverband, Raumnetz oder isolierter Tetraeder – verwirklicht wird. Sicherlich sind hierbei sterische Gründe, d. h. die Größenverhältnisse der Atome, wesentlich, wie es durch Versuche, Barium anstelle von Strontium in das SrSi_2 -Gitter einzubauen, gezeigt werden konnte^[233]. Es ist aber auch denkbar, daß die Donorstärke des unedlen Legierungspartners einen Einfluß ausübt. Ein Einfluß der Donorstärke sollte sich auch bei den Bindungslängen im anionischen Teilgitter offenbaren. In Abbildung 20 ist der Si–Si-Abstand in den Siliciden mit Formalladung 1 –, für die bisher das meiste experimentelle Material vorliegt, gegen die Elektronegativität des elektropositiven Legierungspartners aufgetragen. Mit steigender Elektronegativität tritt danach bei gleicher KZ (8–9) eine Verkürzung des Bindungsabstands ein. Dies ist in Einklang mit der Vorstellung, daß bei geringer werdender Donorstärke des Alkali- oder Erdalkalimetalls die negative Ladung des Siliciumteilgitters geringer wird und sich die gleich geladenen Si-Atome dadurch weniger abstoßen. Für die höher geladenen Si-Teilgitter sind zu wenige Meßpunkte zugänglich, um eine analoge Betrachtung anschließen zu können. Es werden aber der höheren formalen Ladung entsprechend bei gleicher KZ zumeist auch größere Si–Si-Atomabstände beobachtet.

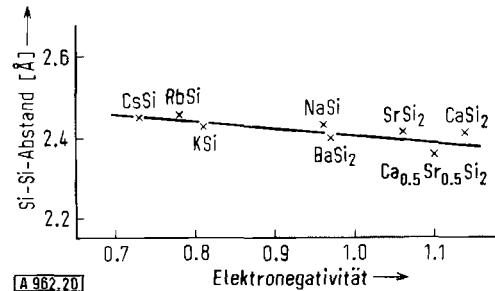


Abb. 20. Abhängigkeit des Si–Si-Abstandes von der Elektronegativität des Legierungspartners (Formale Ladung an Silicium: 1 –).

Die Untersuchungen der letzten Jahre haben, wie bereits dargelegt, aber auch ergeben, daß die erweiterte Konzeption nach Zintl, Klemm und Busmann in ihrer Anwendung

begrenzt ist. Sie kann nicht zur Deutung solcher Phasen herangezogen werden, in denen das Atomverhältnis in der einen oder anderen Richtung extreme Werte annimmt. In beiden Grenzfällen diktieren der Bindungszustand der Überschußkomponente die Kristallstruktur.

Darüberhinaus gibt es jedoch auch Phasen, die von ihrer Stöchiometrie her durchaus in den Bereich der Zintl-Klemm-Busmann-Konzeption fallen, deren anionische Teilgitter aber nicht der (8–N)-Regel genügen.

Bei einer Diskussion aller dieser abweichenden Phasen fällt auf, daß die Elektronegativitätsdifferenz der Komponenten solcher Phasen besonders gering ist. Die resultiert entweder aus dem bereits weniger elektropositiven Charakter des jeweiligen Alkali- oder Erdalkalimetalls – etwa des Lithiums und des Magnesiums – oder aus der bereits sehr niedrigen Elektronegativität des anionischen Partners – etwa der schwersten Elemente der V. und IV. Hauptgruppe sowie aller Elemente der III. Hauptgruppe. Häufig treffen bei den Abweichungen beide ungünstigen Umstände zu. Die extreme Ladungsaufspaltung nach Zintl, Klemm und Busmann verliert ihre Relevanz und somit auch ihre Bedeutung für die Struktur. Ein Versagen der erweiterten Konzeption ist in diesen Fällen plausibel.

Neben dem polaren Charakter der hier besprochenen Stoffklasse sind bei denjenigen Phasen, in denen ein aggregiertes Anionenteilgitter vorliegt, aber auch kovalente Bindungsanteile wesentlich, die ja bereits in der Anwendung der (8–N)-Regel impliziert sind. Experimentell werden innerhalb der anionischen Teilgitter Bindungsabstände beobachtet, die den Abständen in den Elementgittern vergleichbar sind. Die Einfachbindungsenergien sollten daher bei der Ausbildung dieser Teilgitter mitbestimmend sein. In Tabelle 16 sind die Einfachbindungsenergien der Elemente der IV. und V. Hauptgruppe zusammengestellt. In der Tat findet sich die überwiegende Zahl der von der Zintl-Klemm-Busmann-Konzeption abweichenden Phasen bei solchen Elementen, die eine relativ geringe Einfachbindungsenergie aufweisen. Zur gleichen Aussage führt auch die Beobachtung, daß in den Gruppen des Periodensystems der metallische Bindungscharakter von oben nach unten zunimmt und in Extremfällen, wie z. B. beim weißen Zinn und beim Blei die Elemente selbst nicht mehr der (8–N)-Regel folgen.

Tabelle 16. Bindungsenergien von Einfachbindungen der Elemente der IV. und V. Hauptgruppe [235].

Bindung	Bindungsenergie [kcal/mol]	Bindung	Bindungsenergie [kcal/mol]
Si–Si	42.2	P–P	51.3
Ge–Ge	37.6	As–As	32.1
Sn–Sn	34.2	Sb–Sb	30.2
Pb–Pb	?	Bi–Bi	25

Trotz dieser Einschränkungen ergibt sich im ganzen, daß durch die erweiterte Konzeption nach Zintl, Klemm und Busmann von den Verbindungen der in Frage gestellten Systeme eine größere Gruppe abgegrenzt wird. Es liegt nahe, diese Abgrenzung zu einer neuen Definition des Begriffs der Zintl-Phasen auszuwerten, welche die Defini-

tion nach Laves sowie zum Teil die kristallographische Definition einschließt: Danach sollen als Zintl-Phasen solche intermetallische Verbindungen bezeichnet werden, die einen starken heteropolaren Bindungsanteil aufweisen und in Einklang mit einer ionischen Formulierung in ihrem Anionenteilgitter – gegebenenfalls nach einer Aufspaltung gebrochener Ladungszahlen in die benachbarten, ganzzahligene Werte – die (8 – N)-Regel befolgen.

Die in diesem Fortschrittsbericht referierten eigenen Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Bayerischen Akademie der Wissenschaften gefördert, wofür wir herzlich danken. Herrn Prof. Dr. Armin Weiß sind wir für die Unterstützung unserer Arbeit und viele anregende Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

Eingegangen am 17. Oktober 1972 [A 962]

- [1] F. Laves, Naturwissenschaften 29, 244 (1941).
- [2] P. P. Ewald u. C. Hermann, Strukturber. 1, 96 (1913–1928).
- [3] E. Zintl, A. Harder u. B. Dauth, Z. Elektrochem. 40, 588 (1934).
- [4] G. Brauer u. E. Zintl, Z. Phys. Chem. B 37, 323 (1937).
- [5] E. Ch. Evers, J. Amer. Chem. Soc. 73, 2038 (1951).
- [6] K. Länger u. R. Juza, Naturwissenschaften 54, 225 (1967).
- [7] D. T. Cromer, Acta Crystallogr. 12, 36 (1959).
- [8] E. Zintl u. G. Brauer, Z. Elektrochem. 41, 297 (1935).
- [9] E. I. Gladyshevskii, G. I. Oleksiv u. P. I. Kripyakevich, Kristallografiya 9, 338 (1964).
- [10] H. Axel, H. Schäfer u. A. Weiß, Z. Naturforsch. 21b, 115 (1966).
- [11] H. Axel, H. Schäfer u. A. Weiß, Z. Naturforsch. 20b, 1302 (1965).
- [12] H. Axel, H. Schäfer u. A. Weiß, Z. Naturforsch. 20b, 1010 (1965).
- [13] H. Schäfer, H. Axel, E. Menges u. A. Weiß, Z. Naturforsch. 20b, 394 (1965).
- [14] H. Axel, H. Schäfer u. A. Weiß, Angew. Chem. 77, 379 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 358 (1965).
- [15] E. I. Gladyshevskii u. P. I. Kripyakevich, Kristallografiya 5, 574 (1960).
- [16] Q. Johnson, G. S. Smith u. D. Wood, Acta Crystallogr. 18, 131 (1965).
- [17] V. Hopf, W. Müller u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. 27b, 1157 (1972).
- [18] E. M. Pell, J. Phys. Chem. Solids 3, 74 (1957).
- [19] P. I. Federov u. V. A. Molochko, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater. 2, 1870 (1966).
- [20] V. Hopf, H. Schäfer u. A. Weiß, Z. Naturforsch. 25b, 653 (1970).
- [21] G. I. Oleksiv, Probl. Rozvitku Prirodno. Tekhn. Nauk. Sb. Lwow 1964, 76.
- [22] E. Menges, V. Hopf, H. Schäfer u. A. Weiß, Z. Naturforsch. 24b, 1351 (1969).
- [23] G. Grube u. E. Meyer, Z. Elektrochem. 40, 771 (1934).
- [24] D. A. Hansen u. L. J. Chang, Acta Crystallogr. B 25, 2392 (1969).
- [25] W. Müller u. H. Schäfer, Z. Naturforsch., im Druck.
- [26] A. Zalkin u. W. J. Ramsey, J. Phys. Chem. 62, 689 (1958).
- [27] A. Zalkin, W. J. Ramsey u. D. H. Templeton, J. Phys. Chem. 60, 234 (1956).
- [28] H. Nowotny, Z. Metallk. 33, 388 (1941).
- [29] A. Zalkin u. W. J. Ramsey, J. Phys. Chem. 61, 1413 (1957).
- [30] T. Yoshiyama, K. Hasebe, M. Mannami, J. Phys. Soc. Jap. 25, 908 (1968).
- [31] D. A. Hansen u. J. Smith, Acta Crystallogr. B 24, 913 (1968).
- [32] E. Zintl u. G. Woltersdorf, Z. Elektrochem. 41, 876 (1935).
- [33] R. Tümmel u. W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem. 376, 44 (1970).
- [34] E. Zintl u. G. Brauer, Z. Phys. Chem. B 20, 245 (1933).
- [35] G. Grube u. G. Schaufler, Z. Elektrochem. 40, 593 (1934).
- [36] W. Klemm, H. Sodomann u. P. Langmesser, Z. Anorg. Allg. Chem. 241, 281 (1939).
- [37] H. Föppl, E. Busmann u. F. K. Frorath, Z. Anorg. Allg. Chem. 314, 12 (1963).
- [38] F. Fehér, J. v. Wolveki u. G. Dost, Chem. Ber. 68, 1429 (1953).
- [39] F. Fehér u. H. J. Berthold, Z. Anorg. Allg. Chem. 273, 144 (1953).
- [40] C. H. Mathewson, J. Amer. Chem. Soc. 29, 867 (1907).
- [41] V. K. Finogenova, A. A. Ushov, B. A. Popovkin u. A. V. Novoselova, Mosk. Univ. Khim. 11, 56 (1970).
- [42] C. A. Kraus u. S. W. Glass, J. Phys. Chem. 33, 984 (1929).
- [43] E. Zintl, J. Goubeau u. W. Dullenkopf, Z. Phys. Chem. A 154, 1 (1931).
- [44] C. A. Kraus u. J. A. Riddershof, J. Amer. Chem. Soc. 56, 79 (1934).
- [45] P. Royen, W. Zschaage u. A. Wutschel, Angew. Chem. 67, 75 (1955).
- [46] E. Zintl, J. Goubeau u. W. Dullenkopf, Z. Phys. Chem. A 154, 32 (1931).
- [47] D. T. Cromer, Acta Crystallogr. 12, 41 (1959).
- [48] E. Zintl u. W. Dullenkopf, Z. Phys. Chem. B 16, 183 (1932).
- [49] E. L. Little u. G. M. Whitman, US-Pat. 2888479, Du Pont; Chem. Abstr. 1959, 16586.
- [50] J. Witte u. H. G. v. Schnerring, Z. Anorg. Allg. Chem. 327, 260 (1964).
- [51] H. Nowotny u. E. Scheil, Z. Metallk. 38, 76 (1947).
- [52] J. S. Kasper u. P. Hagemuller, Science 150, 1713 (1965).
- [53] E. Zintl u. A. Harder, Z. Phys. Chem. B 34, 238 (1936).
- [54] W. Hume-Rothery, J. Chem. Soc. 131, 947 (1928).
- [55] G. Bruzzone, Acta Crystallogr. B 25, 1206 (1969).
- [56] R. Schäfer u. W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem. 312, 214 (1961).
- [57] G. J. Lamprecht, L. Dicks u. U. P. Crowther, J. Phys. Chem. 72, 1439 (1968).
- [58] D. P. Shoemaker, N. E. Weston u. J. Rathlev, J. Amer. Chem. Soc. 77, 4226 (1955).
- [59] N. E. Weston u. D. P. Shoemaker, Acta Crystallogr. 10, 775 (1957).
- [60] R. E. Marsh u. D. P. Shoemaker, Acta Crystallogr. 6, 197 (1953).
- [61] E. Zintl u. A. Harder, Z. Phys. Chem. A 154, 47 (1931); J. Inst. Metals 50, 431 (1932).
- [62] P. Feschotte u. E. Rinck, C. R. Acad. Sci. 243, 1525 (1956).
- [63] E. Rinck u. P. Feschotte, C. R. Acad. Sci. 251, 869 (1960); 252, 3592 (1961).
- [64] E. Zintl u. S. Neumayr, Z. Phys. Chem. B 20, 272 (1933).
- [65] G. Grube u. A. Schmidt, Z. Elektrochem. 42, 201 (1936).
- [66] J. F. Smith u. D. A. Hansen, Acta Crystallogr. 21, A 88 (1966).
- [67] E. Zintl u. W. Dullenkopf, Z. Phys. Chem. B 16, 195 (1932).
- [68] F. Fehér u. H. J. Berthold, Z. Anorg. Allg. Chem. 275, 241 (1954).
- [69] G. Gnuzmann, F. W. Dorn u. W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem. 309, 210 (1961).
- [70] H. G. v. Schnerring u. H. Schmidt, Angew. Chem. 79, 323 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 356 (1967).
- [71] F. W. Dorn, W. Klemm u. S. Lohmeyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 309, 204 (1961).
- [72] F. W. Dorn u. W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem. 309, 189 (1961).
- [73] E. Busmann u. S. Lohmeyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 312, 53 (1961).
- [74] E. Zintl u. A. Harder, Z. Phys. Chem. B 16, 206 (1932).
- [75] N. N. Zhuravlev, G. S. Zhdanov u. R. N. Kuzmin, Kristallografiya 5, 553 (1960).
- [76] G. Gnuzmann u. W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem. 309, 181 (1961).
- [77] E. Busmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 313, 90 (1961).
- [78] J. Gallmeier, H. Schäfer u. A. Weiß, Z. Naturforsch. 24b, 665 (1969).
- [79] D. P. Smith, Z. Anorg. Allg. Chem. 56, 129 (1908).
- [80] I. F. Hewaidy, E. Busmann u. W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem. 328, 283 (1964).
- [81] F. W. Bergstrom, J. Phys. Chem. 30, 12 (1926).
- [82] D. P. Smith, Z. Anorg. Allg. Chem. 56, 133 (1908).
- [83] R. Kremann u. E. Pressfreund, Z. Metallk. 13, 19 (1912).
- [84] D. N. Shokhet, A. G. Morachevskii u. A. F. Alabyshev, Zh. Neorgan. Khim. 4, 1616 (1959); Russ. J. Inorg. Chem. 4, 728 (1959).
- [85] D. Gilde, Z. Anorg. Allg. Chem. 284, 142 (1956).
- [86] A. Sommer, Nature 152, 215 (1943).
- [87] K. May, Z. Krist. A 94, 142 (1936).
- [88] F. Fehér u. K. Naused, Z. Anorg. Allg. Chem. 283, 79 (1956).
- [89] R. Bossnet u. L. Hackspill, C. R. Acad. Sci. 154, 209 (1912).
- [90] J. Chikawa, S. Imamura, K. Tanaka u. M. Shiojiri, J. Phys. Soc. Jap. 16, 1175 (1961).
- [91] G. Gnuzmann, Dissertation, Universität München 1953.
- [92] G. F. Voronin, Nguyen-Thach-Chieu u. Ya. J. Gerasimov, Zh. Fiz. Khim. 43, 474 (1969).
- [93] N. N. Zhuravlev, V. A. Smirnov u. T. A. Mingazin, Kristallografiya 5, 134 (1960).

- [94] E. Hohmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 257, 113 (1948).
- [95] K. H. Jack u. M. M. Wachtel, Proc. Roy. Soc. London A 239, 46 (1957).
- [96] K. Miyake, J. Appl. Phys. 31, 76 (1960).
- [97] N. N. Zhuravlev u. V. A. Smirnov, Kristallografiya 4, 534 (1959).
- [98] N. N. Zhuravlev, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 34, 827 (1958).
- [99] P. P. Ewald u. C. Hermann, Strukturber. I, 743 (1913–1928).
- [100] A. Ferrari u. F. Giorgio, R. C. Accad. Naz. Lincei 9, 782 (1929).
- [101] H. Blum, Z. Phys. Chem. B 22, 298 (1933).
- [102] W. Primak, H. Kaufmann u. R. Ward, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2043 (1948).
- [103] E. Broch, Z. Phys. Chem. A 127, 446 (1927).
- [104] W. Klemm u. K. Wahl, Z. Anorg. Allg. Chem. 266, 289 (1951).
- [105] S. Yanagisawa, M. Tashiro u. S. Anzai, J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 943 (1969).
- [106] E. Zintl u. E. Husemann, Z. Phys. Chem. B 21, 138 (1933).
- [107] M. v. Stackelberg u. R. Paulus, Z. Phys. Chem. B 22, 305 (1933).
- [108] R. Juza u. R. Krökel, Z. Anorg. Allg. Chem. 331, 187 (1964).
- [109] K. Pigon, Helv. Chim. Acta 44, 30 (1961).
- [110] E. Zintl, Z. Elektrochem. 40, 142 (1934).
- [111] E. A. Owen u. G. D. Preston, Proc. Phys. Soc. London 36, 341 (1924).
- [112] G. Busch u. W. Winkler, Helv. Phys. Acta 26, 578 (1953).
- [113] W. Klemm u. H. Westlinning, Z. Anorg. Allg. Chem. 245, 365 (1940).
- [114] E. Zintl u. H. Kaiser, Z. Anorg. Allg. Chem. 211, 113 (1933).
- [115] G. Brauer u. J. Tiesler, Z. Anorg. Allg. Chem. 262, 319 (1950).
- [116] S. Samson, Nature 195, 259 (1962).
- [117] F. Laves, K. Löbberg u. P. Rahlfs, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math.-Phys. Kl. 1, 67 (1934).
- [118] J. B. Clark u. F. N. Rhines, J. Metals 9, 6 (1957).
- [119] S. Samson u. E. K. Gordon, Acta Crystallogr. B 24, 1004 (1968).
- [120] M. Hansen: Constitution of Binary Alloys. McGraw-Hill, New York 1958.
- [121] W. P. Pearson: Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. Pergamon Press, London 1964.
- [122] K. Schubert, F. Gauzzi u. K. Frank, Z. Metallk. 54, 422 (1963).
- [123] B. Predel u. D. W. Stein, J. Less-Common Metals 18, 203 (1969).
- [124] K. Frank u. K. Schubert, J. Less-Common Metals 20, 215 (1970).
- [125] H. Gröber u. W. Haucke, Z. Metallk. 41, 191 (1950).
- [126] G. S. Smith, K. F. Mucker, A. Johnson u. D. H. Wood, Acta Crystallogr. B 25, 549 (1969).
- [127] G. S. Smith, A. Johnson u. D. H. Wood, Acta Crystallogr. B 25, 554 (1969).
- [128] G. V. Raynor, Trans. Faraday Soc. 44, 15 (1948).
- [129] W. Haucke, Naturwissenschaften 26, 577 (1938).
- [130] W. Klemm u. H. A. Klein, Fiat Rev. Germ. Sci. 1939–1946, Inorg. Chem. Teil III, S. 249.
- [131] W. Hume-Rothery u. G. V. Raynor, J. Inst. Metals 63, 201 (1938).
- [132] W. Döll u. W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem. 241, 239 (1939).
- [133] I. Ofstedal, Z. Phys. Chem. A 128, 154 (1927).
- [134] L. L. Pytlewski, Thesis, University of Pennsylvania 1960.
- [135] H. Frank u. H. Fulders, Z. Anorg. Allg. Chem. 204, 97 (1932).
- [136] C. Legoux, Ann. Chim. (Paris) 17, 100 (1942).
- [137] P. Lebeau, C. R. Acad. Sci. 128, 95 (1899); Ann. Chim. Phys. 25, 477 (1902).
- [138] G. Brauer u. O. Müller, Angew. Chem. 73, 169 (1961).
- [139] B. T. Mathias u. J. K. Hulm, Phys. Rev. 87, 799 (1952).
- [140] H. Schäfer, unveröffentlicht.
- [141] P. Eckerlin u. E. Wölfel, Z. Anorg. Allg. Chem. 280, 321 (1955).
- [142] B. Eisenmann, Dissertation, Universität München 1971.
- [143] E. Hellner, Z. Anorg. Allg. Chem. 216, 226 (1950).
- [144] I. Böhm u. O. Hassel, Z. Anorg. Allg. Chem. 160, 152 (1927).
- [145] K. H. Janzon, H. Schäfer u. A. Weiß, Z. Naturforsch. 23b, 1544 (1968).
- [146] O. Helleis, H. Kandler, E. Leicht, W. Quiring u. E. Wölfel, Z. Anorg. Allg. Chem. 320, 86 (1963).
- [147] A. Jandelli, Atti Accad. Naz. Lincei 19, 307 (1955).
- [148] P. Eckerlin, H. J. Meyer u. E. Wölfel, Z. Anorg. Allg. Chem. 281, 322 (1955).
- [149] P. Eckerlin, E. Leicht u. E. Wölfel, Z. Anorg. Allg. Chem. 307, 145 (1961).
- [150] H. J. Wallbaum, Naturwissenschaften 32, 76 (1944).
- [151] A. Jandelli, R. C. Sem. Fac. Sci. Cagliari 19, 133 (1951).
- [152] L. Donski, Z. Anorg. Allg. Chem. 57, 208 (1908); N. Baar, ibid. 70, 372 (1911).
- [153] E. Zintl u. S. Neumayr, Z. Elektrochem. 39, 86 (1933).
- [154] H. Nowotny u. A. Mohrheim, Z. Krist. A 100, 540 (1939).
- [155] H. Nowotny, E. Wormnes u. A. Mohrheim, Z. Metallk. 32, 39 (1940).
- [156] G. Bruzzone, Estratto Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna 24, 113 (1966).
- [157] F. Laves, Naturwissenschaften 31, 145 (1943).
- [158] G. Bruzzone, Acta Crystallogr. 18, 1081 (1965).
- [159] G. Bruzzone u. A. F. Ruggiero, J. Less-Common Metals 7, 368 (1964).
- [160] A. Jandelli, Z. Anorg. Allg. Chem. 330, 221 (1964).
- [161] G. Bruzzone, Estratto Ann. Chim. 56, 1306 (1966).
- [162] E. Zintl u. G. Brauer, Z. Phys. Chem. B 20, 245 (1933).
- [163] N. Baar, Z. Anorg. Allg. Chem. 70, 366 (1911).
- [164] H. D. Lutz, Z. Anorg. Allg. Chem. 342, 151 (1965).
- [165] V. M. Goldschmidt, Strukturber. I, 135 (1913–1928).
- [166] K. E. Maass, Z. Anorg. Allg. Chem. 374, 19 (1970).
- [167] S. M. Ariya, K. Kho-Yn, Yu. Barabanel u. G. M. Leginov, Zh. Obshch. Khim. 27, 1743 (1957).
- [168] S. A. Shchukarev, M. P. Morozova u. K. Kho-Yn, Zh. Obshch. Khim. 27, 1737 (1957).
- [169] S. A. Shchukarev, M. P. Morozova, K. Kho-Yn u. G. V. Kokosh, Zh. Obshch. Khim. 26, 1525 (1956).
- [170] K. J. Pleasance, J. Inst. Metals 88, 45 (1959).
- [171] N. N. Zhuravlev u. V. P. Melik-Adamyan, Kristallografiya 6, 121 (1961).
- [172] G. Nagorsen, G. Rocktäschel, H. Schäfer u. A. Weiß, Z. Naturforsch. 22b, 101 (1967).
- [173] G. Rocktäschel u. A. Weiß, Z. Anorg. Allg. Chem. 316, 261 (1962).
- [174] K. H. Janzon, H. Schäfer u. A. Weiß, Z. Naturforsch. 22b, 100 (1967).
- [175] K. H. Janzon, H. Schäfer u. A. Weiß, Angew. Chem. 77, 258 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 245 (1965).
- [176] R. L. Sharkey, J. Less-Common Metals 20, 113 (1970).
- [177] A. Jandelli, R. C. Accad. Naz. Lincei 19, 307 (1955).
- [178] A. Betz, H. Schäfer u. A. Weiß, Z. Naturforsch. 22b, 102 (1967).
- [179] W. Rieger u. E. Parthé, Acta Crystallogr. 22, 919 (1967).
- [180] A. Betz, H. Schäfer, A. Weiß u. R. Wulf, Z. Naturforsch. 23b, 878 (1968).
- [181] M. P. Morozova, M.-S. Li u. M. V. Golomolzina, Vestn. Leningr. Univ., Ser. Fiz. Khim. 14, 83 (1959).
- [182] K. W. Ray, Ind. Eng. Chem. 22, 519 (1930).
- [183] F. Merlo u. M. L. Fornasini, J. Less-Common Metals 13, 603 (1967).
- [184] H. Nowotny u. H. Wesenberg, Z. Metallk. 31, 363 (1939).
- [185] G. Nagorsen, H. Posch, H. Schäfer u. A. Weiß, Z. Naturforsch. 24b, 1191 (1969).
- [186] A. Jandelli, Atti Accad. Naz. Lincei 19, 39 (1955).
- [187] G. Bruzzone, J. Less-Common Metals 11, 249 (1966).
- [188] V. M. Goldschmidt, Strukturber. I, 126 (1913–1928).
- [189] W. S. Miller u. A. J. King, Z. Krist. A 94, 439 (1936).
- [190] A. Gunz u. F. Benoit, Bull. Soc. Chim. Fr. 35, 719 (1954).
- [191] K. E. Maass, Z. Anorg. Allg. Chem. 374, 1 (1970).
- [192] K. E. Maass, Z. Anorg. Allg. Chem. 374, 11 (1970).
- [193] F. Weibke, Dissertation, Technische Hochschule Hannover 1930, S. 8.
- [194] O. Kubaschewski u. H. Villa, Z. Elektrochem. 53, 32 (1949).
- [195] S. A. Shchukarev, M. P. Morozova, K. Kho-Yn u. V. T. Sharov, Zh. Obshch. Khim. 27, 290 (1957).
- [196] K. H. Janzon, H. Schäfer u. A. Weiß, Z. Naturforsch. 21b, 287 (1966).
- [197] J. Burnaschowa u. E. T. Gladyshevskii, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater. 2, 944 (1966).
- [198] G. Rocktäschel, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1962.

- [199] H. Schäfer, K. H. Janzon u. A. Weiß, *Angew. Chem.* 75, 451 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 393 (1963).

[200] B. Eisenmann, K. H. Janzon, H. Schäfer u. A. Weiß, *Z. Naturforsch.* 24b, 457 (1969).

[201] K. Turban u. H. Schäfer, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

[202] K. W. Ray u. R. G. Thompson, *Metals Alloys I*, 314 (1930).

[203] D. E. Sands, D. H. Wood u. W. J. Ramsey, *Acta Crystallogr.* 17, 986 (1964).

[204] E. Alberti, *Z. Metallk.* 26, 6 (1934).

[205] E. M. Flanigen, Thesis, Syracuse University, Syracuse N. Y. 1952.

[206] K. R. Andress u. E. Alberti, *Z. Metallk.* 27, 126 (1935).

[207] G. Bruzzone, *Atti Accad. Naz. Lincei* 48, 235 (1970).

[208] B. Eisenmann, H. Schäfer u. K. Turban, unveröffentlicht.

[209] W. Müller, unveröffentlicht.

[210] z. B.: U. Dehlinger, *Z. Elektrochem.* 46, 627 (1940).

[211] F. Laves in: *Theory of Alloy Phases*. 37. Nat. Metal Congr. Expos., Philadelphia (Oktober 1955).

[212] W. Biltz: *Raumchemie der festen Stoffe*. L. Voss, Leipzig 1934.

[213] F. Lihl u. A. Dehmel, *Z. Metallk.* 43, 307 (1952).

[214] I. Mayer, I. Shidlovsky u. E. Yamir, *J. Less-Common Metals* 12, 46 (1967).

[215] G. Jaugg u. H. Bach: *Quecksilber und Amalgammetallurgie*, Handbuch der technischen Elektrochemie, Bd. 1. Leipzig 1961.

[216] P. Lebeau u. I. Figueras, *C. R. Acad. Sci. I* 36, 1329 (1903).

[217] O. Höningschmid, *Mh. Chem.* 27, 205 (1906).

[218] D. Kummer u. L. Diehl, *Angew. Chem.* 82, 881 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 895 (1970).

[219] W. Biltz u. F. Weibke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 223, 321 (1935).

[220] A. Faessler, *Angew. Chem.* 84, 51 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 34 (1972).

[221] K. Länger, *J. Phys. Chem. Solids* 32, 609 (1971).

[222] E. Zöpf, Dissertation, Universität München 1972.

[223] H. Krämer, Dissertation, Universität München 1960.

[224] G. Wiech u. E. Zöpf, *Int. Conf. Band Structure Spectrosc. Metals Alloys*, Univ. Strathclyde Glasgow, Sept. 1971.

[225] G. Wiech u. E. Zöpf, *Int. Symp. Electronic Struct. Properties Transition Metals, Alloys, Compounds*, Kiew, Mai 1972.

[226] W. Müller, B. Eisenmann u. W. Bremser, unveröffentlicht.

[227] W. B. Pearson, *Acta Crystallogr.* 17, 1 (1964).

[228] W. Klemm u. E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 319, 297 (1963).

[229] B. Eisenmann, H. Schäfer u. K. Turban, unveröffentlicht.

[230] W. F. Claussen, *J. Chem. Phys.* 19, 1425 (1951).

[231] H. Thurn u. H. Krebs, *Angew. Chem.* 78, 1101 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 1047 (1966).

[232] C. Cros, M. Pouchard, P. Hagenmüller u. J. S. Kasper, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968, 2737 (1968).

[233] B. Eisenmann, Ch. Riekel, H. Schäfer u. A. Weiß, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 372, 325 (1970).

[234] K. Siegbahn et al.: *ESCA*. Almqvist & Wiksell, Uppsala 1967.

[235] L. Pauling: *Die Natur der chemischen Bindung*. Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 80.

[236] G. Kienast u. J. Verna, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 310, 143 (1961).

[237] H. G. v. Schnering u. W. Dahlmann, *Naturwissenschaften* 58, 623 (1971).

[238] H. G. v. Schnering u. W. Wichtelhaus, *Naturwissenschaften* 59, 78 (1972).

[239] W. Dahlmann u. H. G. v. Schnering, *Naturwissenschaften* 59, 420 (1972).

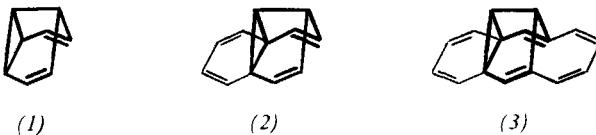
[240] S. C. Abrahams u. E. Grison, *Acta Crystallogr.* 6, 206 (1953).

ZUSCHRIFTEN

Semibullvalene als potentielle Homoaromataten

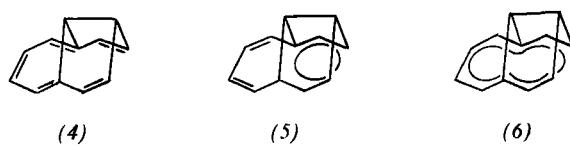
Von Emanuel Vogel, Udo H. Brinker, Klaus Nachtkamp,
Jürgen Wassen und Klaus Müllen^[1]

Die Einführung geeigneter Substituenten in Semibullvalen (1) vermag nach EH- und MINDO/2-Kalkulationen^[1] die Aktivierungsenergie der Cope-Umlagerung auf negative Werte zu senken, so daß Moleküle mit homoaromatischem Charakter^[2] resultieren. Im Verfolg dieser Vorstellungen diskutierten kürzlich Paquette et al.^[3] die interessante Möglichkeit, daß das durch eine 1,3-Butadien-Einheit überbrückte Semibullvalen (2) bzw. dessen Valenzisomer (4) als homoaromatisches 6π- oder 10π-Elektronensystem [(5) bzw. (6)] vorliegt.

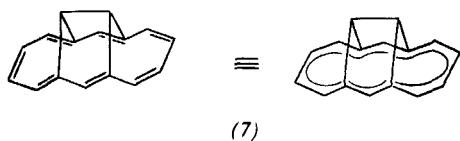


[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dipl.-Chem. U. H. Brinker,
 Dipl.-Chem. K. Nachtkamp und Dipl.-Chem. J. Wassen
 Institut für Organische Chemie der Universität
 5 Köln 1, Zülpicher Straße 47
 Dr. K. Müllen
 Laboratorium für Organische Chemie der
 Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich (Schweiz)

Den Autoren gelang die Synthese eines Kohlenwasserstoffs, dem eindeutig die Struktur des Tricyclo[5.4.1.0^{4,12}]dodeca-2,5,7,9,11(1)-pentaens (4) zukommt. Es blieb jedoch ungeklärt, ob (4) tatsächlich ein Homoaromat ist.



Die genannte Untersuchung berührt in sehr delikater Weise unsere Studien über überbrückte [14]Annulene^[4]. Gliedert man nämlich an (1) eine zweite 1,3-Butadien-Einheit an, so gelangt man zur Verbindung (3), die uns unlängst in Gestalt ihres Valenzisomeren (7), des 1,6,8,13-Äthandiylen-[14]annulens^[5], begegnet ist.



Nach unserer Meinung ist die bemerkenswerte thermodynamische Stabilität von (7) primär auf die aromatische Delokalisation des peripheren 14π -Elektronensystems zurückzuführen^[4, 6]. Diese Auffassung wäre zweifellos revi-