

- [164] B. Aronsson, *Acta Chem. Scand.* **13**, 109 (1959).
- [165] P. Rahlf, *Metallwirtsch.* **16**, 343 (1937).
- [166] K. Schubert, W. Burkhardt, P. Esslinger, E. Günzel, H. G. Meissner, W. Schutt, J. Wegst, M. Wilkens, *Naturwissenschaften* **43**, 248 (1956).
- [167] U. Henning, F. Pawlek, Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. **18**, 293 (1965).
- [168] E. Adelson, A. E. Austin, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 1795 (1965).
- [169] S. Rundqvist, S. Pramatus, *Acta Chem. Scand.* **21**, 191 (1967).
- [170] S. Geller, *Acta Crystallogr.* **8**, 15 (1955).
- [171] R. Berger, *Acta Chem. Scand.* **A 30**, 363 (1976).
- [172] S. Rundqvist, F. Jellinek, *Acta Chem. Scand.* **13**, 425 (1959).
- [173] R. Guérin, M. Sergent, *Acta Crystallogr.* **B 33**, 2820 (1977).
- [174] S. Rundqvist, *Acta Chem. Scand.* **14**, 1961 (1960).
- [175] H. Nowotny, Z. Anorg. Chem. **254**, 31 (1947).
- [176] R. Berger, L.-E. Tergenius, *Acta Chem. Scand.* **A 30**, 387 (1976).
- [177] S. Geller, V. M. Wolontis, *Acta Crystallogr.* **8**, 83 (1955).
- [178] S. Rundqvist, *Acta Chem. Scand.* **15**, 342 (1961).
- [179] S. Rundqvist, *Ark. Kemi* **20**, 67 (1962).
- [180] M. Elander, G. Hägg, A. Westgren, *Ark. Kemi Mineral. Geol.* **B 12**, 38 (1936).
- [181] K. Schubert: Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen. Springer. Berlin 1964.
- [182] T. Lundström, *Acta Chem. Scand.* **22**, 2191 (1968).
- [183] B. Carlsson, M. Gölin, S. Rundqvist, *Acta Chem. Scand.* **A 30**, 386 (1976).
- [184] S. Rundqvist, G. Runnäsö, *Acta Chem. Scand.* **23**, 1191 (1969).
- [185] R. Berger, *Acta Chem. Scand.* **A 34**, 231 (1980).
- [186] P. E. Ettemayer, G. Vinek, H. Rassaerts, *Monatsh. Chem.* **97**, 1258 (1966).
- [187] Yu. D. Kondrashov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **11**, 492 (1967).
- [188] K. Toman, *Acta Crystallogr.* **5**, 329 (1952).
- [189] W. B. Pearson: The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys. Wiley, New York 1972.
- [190] D. C. Johnston, *Solid State Commun.* **24**, 699 (1977).
- [191] Yu. B. Kuzma, N. S. Bilonizhko, *Dokl. Akad. Nauk USSR A* **3**, 275 (1978).
- [192] A. Grütter, K. Yvon, *Acta Crystallogr.* **B 35**, 451 (1979).
- [193] B. T. Matthias, E. Corenzvit, J. M. Vandenberg, H. E. Barz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **74**, 1334 (1977).
- [194] W. A. Fertig, D. C. Johnston, L. E. Delong, R. W. McCallum, M. B. Maple, B. Matthias, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 987 (1977).
- [195] J. M. Vandenberg, B. T. Matthias, *Science* **198**, 194 (1977).
- [196] E. Hassler, *Acta Chem. Scand.* **25**, 129 (1971).
- [197] S. Rundqvist, B. Carlsson, *Acta Chem. Scand.* **22**, 2395 (1968).
- [198] S. Anugul, C. Ponichour, S. Rundqvist, *Acta Chem. Scand.* **27**, 26 (1973).
- [199] T. Johnsson, *Acta Chem. Scand.* **26**, 365 (1972).
- [200] S. Rundqvist, *Acta Chem. Scand.* **19**, 393 (1965).
- [201] A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. **355**, 311 (1967).
- [202] B. E. G. Johnson, R. D. Johnston, J. Lewis, *Chem. Commun.* **1967**, 1057.
- [203] P. Chini, G. Longoni, V. G. Albano, *Adv. Organomet. Chem.* **14**, 285 (1976).
- [204] P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, A. Ceriotti, *Adv. Chem. Ser.* **167**, 1 (1978).
- [205] P. Chini, *Gazz. Chim. Ital.* **109**, 225 (1979).
- [206] V. G. Albano, S. Martinengo, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **28**, 654 (1980).
- [207] R. G. Teller, R. Bau, *Struct. Bonding* (Berlin), im Druck.
- [208] A. W. Struss, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **16**, 360 (1977).
- [209] H. Nowotny, H. Boller, O. Beckmann, *J. Solid State Chem.* **2**, 462 (1970).
- [210] H. H. Stadelmeier, *Z. Metallkd.* **52**, 758 (1961).
- [211] H. Nowotny, *Berg. Hüttenmänn. Monatsh.* **110**, 171 (1966).
- [212] F. Günther, H. G. Schneider, *Sov. Phys. Crystallogr.* **11**, 585 (1967).
- [213] G. Bergerhoff, *Z. Kristallogr.* **124**, 6 (1967).
- [214] E. Parthé, W. Rieger, *J. Dent. Res.* **47**, 829 (1968).
- [215] W. Rieger, H. Nowotny, F. Benesovsky, *Monatsh. Chem.* **96**, 98 (1965).
- [216] J. P. Sénaire, J.-P. Bouchaud, R. Fruchart, *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr.* **40**, 537 (1967).
- [217] H. Bärninghausen, M. Knausenberger, G. Brauer, *Acta Crystallogr.* **19**, 1 (1965).
- [218] T. Lundström, P. O. Snell, *Acta Chem. Scand.* **21**, 1343 (1967).
- [219] W. Rosseutscher, K. Schubert, *Z. Metallkd.* **56**, 813 (1965).
- [220] M. Potschke, K. Schubert, *Z. Metallkd.* **53**, 474 (1962).
- [221] R. Horýn, R. Kubíak, *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.* **19**, 185 (1971).
- [222] S. S. Kabalkina, S. V. Popova, N. R. Serebrjanaja, L. F. Vereščagin, *Sov. Phys. Dokl.* **8**, 972 (1964).
- [223] A. Simon, W. Brämer, B. Hillenkötter, H.-J. Kullmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **419**, 253 (1976).
- [224] A. Simon, Coll. Abstr. 3rd Europ. Crystallogr. Meeting, Zürich 1976, S. 335.
- [225] A. Simon, H. G. von Schnerring, unveröffentlichte Ergebnisse.

Homonukleare Bindungen bei Hauptgruppenelementen

Von Hans Georg von Schnerring^[*]

Professor Wilhelm Klemm zum 85. Geburtstag gewidmet

Cluster der Hauptgruppenelemente sind keine Rarität; vielmehr werden immer neue Spezies dieses Typs gefunden. Die Cluster sind die natürlichen Stufen zwischen einem Element und seinen isolierten Atomen oder Ionen. Sie bieten als Polykationen und Polyanionen auch Modelle für die schrittweise Oxidation und Reduktion eines Elements und bilden die Brücke zwischen den Elementen. Die große Mehrheit homonuclear verknüpfter Strukturen kommt in den festen Phasen einfacher Systeme vor. Sie in molekularer Form zu mobilisieren, bedeutet eine große Herausforderung.

„Da sagt der kleine Max: Das ist ganz einfach!“
 [Wilhelm Klemm, Vorlesung über Anorganische Chemie, Universität Münster 1951]

Diese, dem Jubilar eigene, prägnante Überleitung zur Diskussion schwieriger Sachverhalte macht Mut und mahnt zugleich zu äußerster Vorsicht. Des Mutes bedarf selbst der Fortgeschrittenen, um sich mit unzulänglichen Kenntnissen und Mitteln dem eigentlich noch nicht recht Verstandenen

zuzuwenden; aber er wird es tun! Das Recht sowie die Pflicht zur Skepsis obliegen dem Leser; er sollte sie wachhalten!

1. Cluster, die Häufung Gleichartiger

Der anschauliche Begriff „Cluster“ wurde für die nach klassischer Valenzlehre unerwarteten M_n -Gruppen direkt miteinander verbundener Metallatome M in im übrigen „normalen“ Metallverbindungen eingeführt^[1]. Es gibt keinen Grund, diesen Begriff nicht ganz allgemein zur Hervorhebung von Bereichen homonuclearer Bindungen heranzuziehen. Überschneidungen mit üblichen molekularen Be-

[*] Prof. Dr. H. G. von Schnerring
 Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
 Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

schreibungen, vor allem bei Verbindungen der Hauptgruppenelemente, sind eher nützlich – denn nichts stört die Einsicht in die Unteilbarkeit der Chemie mehr, als das Abstecken von Claims. Der Hinweis auf die im Prinzip analogen Moleküle $\text{Na}_2(\text{g})$ und $\text{F}_2(\text{g})$ möge hier genügen. Auch, ob es sich bei den Clustern E_n schon im Falle $n=2$ oder erst bei $n \geq 3$ um solche handelt, ob polymere E_x , zum „Claim“ gehören oder nicht, ob Elektronenmangel essentiell ist oder nicht – diese Probleme sind eigentlich keine. Jeder zähle nach eigenem Ermessen und halte die Grenzen offen!

Clusterverbindingen kennt man heute von nahezu allen Elementen. Sie treten als Polykationen, als Polyanionen und als neutrale Moleküle auf. Die Auswahl in Abbildung 1 zeigt, daß die Größe der Cluster E_n und deren Stereochemie in weiten Grenzen variabel ist. Im festen Zustand findet man die Cluster häufig über Ligandenbrücken verknüpft oder auch direkt kondensiert vor^[2,3]. Dennoch ist die Betrachtung

der homonuclear gebundenen Regionen als quasi-isolierte, „nackte“ Einheiten für ein umfassendes Verständnis außerordentlich hilfreich.

Bestimmte Gruppen von Elementen bilden bevorzugt Clusterverbindingen: die schweren 5A-, 6A- und 7A-Elemente, Elemente der Fe-Gruppe, die Elemente der Hauptgruppen 4B und 5B sowie schließlich das Bor. Da sich im Periodensystem die gleichen Elemente durch maximale Atomisierungsenergien auszeichnen (Abb. 1), ist der Zusammenhang zwischen dem Auftreten von Clusterverbindingen und der Größe homonuclearer Bindungsenergie offensichtlich^[2]. Jedoch kann diese Energie nicht allein maßgebend sein, wie etwa das Beispiel der Hg^{\pm} -Verbindungen lehrt. Letztlich muß die homonucleare Bindung energetisch nur mit der heteronuclearen konkurrieren können.

Die Verbindungen mit homonuclearen Verknüpfungen fallen oft, wie $\text{Cs}_1\text{O}_3^{[4]}$ oder $\text{Na}_3\text{P}_{11}^{[5]}$, durch ihre anomale

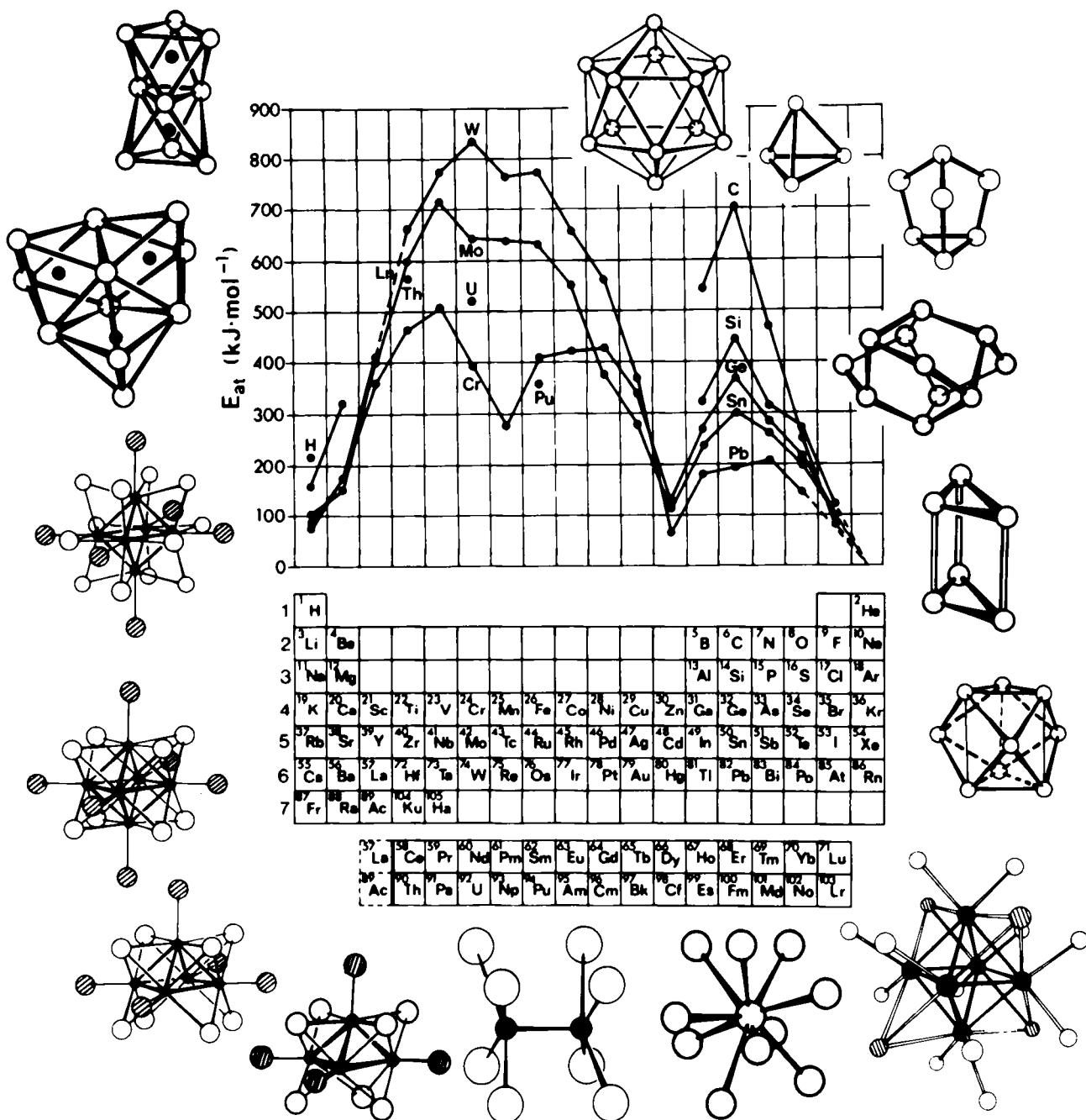


Abb. 1. Atomisierungsenergie E_{at} der Elemente [163]. Beispiele für Cluster (im Uhrzeigersinn): $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^+$, P_4 , P_{11}^{3+} , P_{11}^{3+} , Te_8^{4+} , Bi_9^{5+} , $\text{Rh}_6(\text{CO})_{10}$, Au_{11}^{5+} , $\text{Re}_2\text{Cl}_{12}^{2-}$, $\text{Mo}_4\text{I}_{11}^{2-}$, $\text{Mo}_5\text{Cl}_{13}^{-}$, $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$, $\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}^{4-}$, $\text{Cs}_1\text{O}_3^{5+}$, $\text{Rb}_8\text{O}_2^{4-}$.

Zusammensetzung auf, die sich bei Kenntnis von Struktur und Eigenschaften dann aber im Sinne klassischer Valenzregeln als normal erweist. Jedoch schließt auch eine „normale“ Zusammensetzung nicht homonucleare Bindungen aus. So könnte z. B. ZnS durchaus als Zink(i)-disulfid $Zn_2^{2+}S_2^{2-}$ mit Zn_2 - und S_2 -Paaren eine Tetraederstruktur aufbauen. Der Einwand, hier wären Reduktionsmittel und Oxidationsmittel beisammen ohnc zu reagieren, ist nicht schwerwiegend, denn es gibt dafür viele Beispiele bis hin zu den Charge-Transfer-Komplexen. Die Cluster E_n sind ohnehin eingefrorene Redox-Stufen zwischen dem Element E und seinem elektronengesättigten formalen Kation bzw. Anion, bei denen die äußerste Elektronen-Schale leer bzw. gefüllt ist. Der zu diesen Redox-Vorgängen parallel verlaufende Strukturwandel lässt sich bei den Nichtmetallen und Metametallen mit überwiegend lokalisierten Bindungen besonders gut verfolgen. Der besondere Reiz derartiger Verbindungen besteht also nicht nur im Auftreten von Element-Element-Bindungen E—E, sondern auch im quasi schrittweisen „Auflösen von Element-Strukturen“. Auch bilden sich bei diesem Prozeß Strukturfragmente von Anordnungen, die beim Element nicht stabil sind und somit angeregten Zuständen entsprechen. Nicht zuletzt entstehen aber durch die Änderung der Elektronenbilanz Strukturen, die jeweils für die Nachbarelemente typisch sind. Auf der Krücke von „Pseudoelementen“ wird so schrittweise das Periodensystem durchquert. Die Clusterverbindungen führen schließlich bis zu Modellstrukturen der ersten Stufen einer Reduktion oder Oxidation eines Elements. Die Gruppe $Cs_{11}O_5^{5+}$ – essentielle Einheit auch des Suboxids Cs_7O^{4-} – zeigt, daß die Caesiumoxidation zu einer lokalen „O-Ausscheidung“ unter Erhaltung des restlichen Metalls führt. Trotz der großen Affinität zwischen beiden Elementen wird also Sauerstoff „ausgeschieden“ und nicht „dispergiert“. Auch die Struktur der Käfigverbindung $K_8Ge_{46}^{[6]}$ – sie entspricht den Gashydraten $Xe_8(H_2O)_{46}$ – mit ausschließlich vierbindigen Ge-Atomen lässt erkennen, daß dem Germanium im ersten Schritt der Reduktion mit Kalium eigentlich nichts passiert; die Atome werden nur unter Bildung geeigneter Käfige umgeordnet. Die K-Atome verlieren ihre Elektronen jedenfalls nicht an die Ge-Atome, sondern bilden K^+ unter Abgabe der Elektronen an ein Leitungsband ohne wesentliche Ge-Beteiligung. Eine frappierende Analogie zur Solvatation von Elektronen: Germanium als „Lösungsmittel“ für $(K^+ + e^-)$!

Die Welt der Clusterverbindungen hat ihren festen Platz in den Lehrbüchern gefunden, und über die Fortschritte der letzten Jahre^[7] ist vielfach zusammenfassend berichtet worden^[11, 5, 8]. Der vorliegende Beitrag soll sich auf einige Bereiche der homonuclearen Verknüpfungen bei den Hauptgruppenelementen konzentrieren.

2. Zur Bindung

Die Bindung in Clustern ist auf verschiedene Weisen behandelt worden; genannt seien die von Cotton et al.^[9], Wade^[10] und Lauher^[11] entwickelten Schemata zum Elektronenzählen. Sie gelten jeweils für bestimmte Clustertypen besonders gut, führen in anderen Fällen jedoch zu etwas krampfhaften Bemühungen. Eine umfassende Beschreibung von gesättigten und ungesättigten Systemen scheint jedenfalls nicht einfach zu sein. Sieht man einmal von den Boranen ab^[12], so können bei den Clustern der Hauptgruppenele-

mente immer noch außerordentlich effektiv die vergleichsweise einfachen Valenzregeln von Grimm und Sommerfeld^[13], von Zintl^[14], von Klemm und Busmann^[15, 16] oder von Mooser, Pearson, Kjekshus und Hulliger^[17] verwendet werden. Allerdings sollte man daran denken, daß sich die Bindungen „gegen unsere Beschreibung nicht wehren können“^[18]. Der Wert einer Beschreibung ist also daran zu messen, inwieweit sie den Zusammenhang zwischen Stöchiometrie, Struktur und Eigenschaften darzustellen vermag.

Die von Mooser und Pearson^[17] verallgemeinerte (8-N)-Regel nimmt kovalente Bindungen bei kollektiver Zählung der Elektronen an. Zintl^[14] und Klemm^[15] betrachten im Bild formaler Ionen lokale Elektronenkonfigurationen. Bei beiden Beschreibungen wird davon ausgegangen, daß primär der elektronegativere Partner B in einer binären Verbindung A_mB_n eine Oktettkonfiguration erhält. Nach dem ersten Verfahren ergibt sich aus der Summe der Valenzelektronen eine pauschale Aussage über die Anzahl homonuclearer A—A- und B—B-Bindungen oder über die Anzahl der an Bindungen nicht beteiligten Elektronen. Beim zweiten Verfahren erzeugt man durch formale Elektronenübertragung Ionen A^{p+}, B^{q-} , denen als Pseudoelemente E die homonucleare Bindigkeit isoelektronischer Elemente zugeschrieben wird^[5]. So ergibt sich z. B. die bekannte Äquivalenz $Si^{2-} \cong P^{1-} \cong S^0 \cong Cl^{1+}$ für homonuclear zweibindige Einheiten (2b)X. Bei der Zusammenfügung der Elemente und Pseudoelemente zu Strukturen oder bei der Analyse von Strukturen bezüglich ihrer Aufbau-Prinzipien helfen schließlich auch die Gillespie-Nyholm-Regeln^[19]. Insgesamt scheint es jedenfalls auch hier eine Äquivalenz von „Abzählreimen“ zu geben mit dem Fazit: a) Elektronenwolken stoßen sich ab. – b) Isoelektronische Einheiten verhalten sich praktisch gleich. – c) Es gelten die 8e-Regel und die 18e-Regel. – d) Man kann formale Ionen mit der Bindigkeit isoelektronischer Elemente oder Gruppen verwenden. – e) Bei gleicher Bindigkeit sind in den Strukturen verschiedene Konfigurationen möglich. – f) Homonucleare Bindungen werden durch heteronucleare im Sinne formaler Donor-Acceptor-Wechselwirkungen ergänzt.

Wie schon erwähnt, kommt es vor allem auf das Verstehen der Relationen zwischen Stöchiometrie (\cong Valenzelektronenzahl), Struktur (\cong Elektronenverteilung) und Eigenschaften (Farbe, Leitfähigkeit, Magnetismus, Reaktivität etc.) an. Hierzu zwei Beispiele: 1) Die Verbindung K_8Ge_{46} (vgl. Abschnitt 1) ist ein metallischer Leiter, denn die K-Atome haben ihre Elektronen nicht auf die Ge-Atome übertragen (anderenfalls sollte (3b)Ge statt (4b)Ge⁰ vorliegen). Substituiert man aber acht Ge- durch acht Ga-Atome, so fügen sich diese als (4b)Ga⁺ in die Gerüststruktur ein, wobei die Leitungselektronen in den Valenzzuständen eingefangen werden. $K_8Ga_8Ge_{38}$ ist ein Halbleiter^[20]. – 2) Eine rote Verbindung wurde als Sr_2As beschrieben, das demnach ein Halbleiter oder Isolator sein müßte^[21]. Dies widerspricht der Struktur, in der neben „isolierten“ As^{3-} nur Sr-Atome ohne Anzeichen für homonucleare Wechselwirkungen vorliegen sollen ($Sr^{2+} + e^-$?). Also ist die Elektronenbilanz und damit die Formel falsch. Eine neue Untersuchung zeigt, daß es sich um Sr_4As_2O handelt^[22].

3. Strukturprinzipien

Allein die binären Verbindungen zwischen den elektropositiven Metallen und den Nichtmetallen oder Metametallen

bieten eine überwältigende Vielfalt von Stoffen, Strukturen und Eigenschaften. Abbildung 2 zeigt für einen kleinen Ausschnitt schematisch, welche Verbindungen bisher hier sicher identifiziert wurden. Zwischen den Alkalimetallen und Phosphor bilden sich z. B. Verbindungen wie M_3P , MP_x ($x < 1$), MP , M_4P_6 , M_3P_7 , M_3P_{11} , MP_5 , MP_7 , $MP_{10.3}$, MP_{15} . Bis zur Zusammensetzung M_4P_6 sind es schwarze Stoffe, die mit allen protonischen Lösungsmitteln sofort reagieren. M_3P_7 und M_3P_{11} sind hingegen gelb bzw. orangefarben, aber ebenfalls sehr reaktiv. Die übrigen Verbindungen sind rot oder braun und mit steigendem P-Gehalt gegen Mineralsäuren zunehmend inert^[5]. Die bemerkenswerte Variation von Stöchiometrie und Eigenschaften spiegelt sich in den Strukturen wider, die den Übergang vom isolierten P^{3-} zum elementaren Phosphor schrittweise nachzeichnen. Dennoch kann die strukturelle Vielfalt auf wenige quasimolekulare Baueinheiten reduziert werden, die Teile aus den Strukturen der realen oder hypothetischen P-Modifikationen sind. Letztlich lassen sich alle Strukturen aus den Atomen und Pseudoatomen (3b) P^0 , (2b) P^{1-} , (1b) P^2 und (0b) P^{3-} zusammensetzen. ihrer Vielfalt liegen also relativ einfache Prinzipien zugrunde.

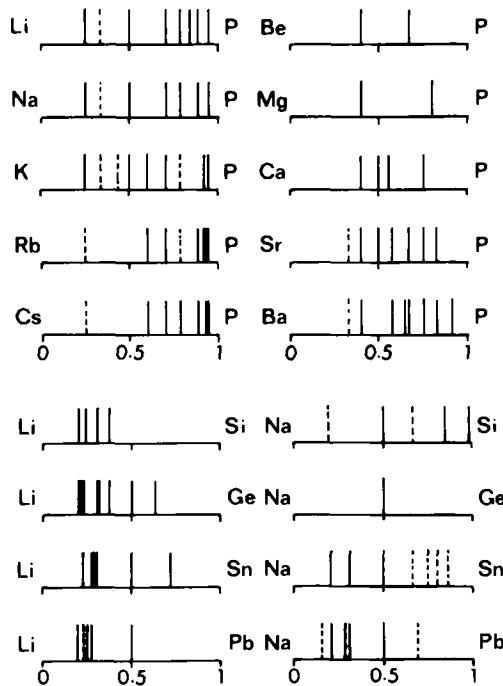


Abb. 2. Schematische Darstellung einiger Zweistoffsysteme. Strukturell gesicherte Verbindungen sind als durchgehogene Linien dargestellt.

Im Prinzip gilt dies für alle Elemente der Gruppen 3B bis 7B, wenn auch – nach unseren heutigen Kenntnissen – nicht in gleicher Vielfalt. Silicium und Phosphor entpuppen sich aber zusehends als „würdige“ Nachbarn von Bor und Kohlenstoff, deren hervorragende Eigenschaften ja einem ausgeprägten „Familiensinn“ entspringen. Die Strukturen sind primär von der Valenzelektronenzahl bestimmt und nahezu unabhängig von der Art der sie aufbauenden Elemente (Abb. 3). Entscheidend sind die homonuclearen Bindigkeiten, die bei (4b) Tl^1 , Si^0 , P^{1+} , bei (3b) Tl^{2-} , Si^{1-} , P^0 , S^{1+} , bei (2b) Si^{2-} , P^{1-} , S^0 und bei (1b) Si^{3-} , P^2 , S^{1-} , Cl^0 zu jeweils stereochemisch identischen oder analogen Anordnungen führen. Die Mehrheit homonuclear verbundener Grup-

pierungen liegt im festen Zustand vor. Sie sind somit nicht „isoliert“, sondern durch weitere heteronucleare Wechselwirkungen miteinander verbunden. Auch bei diesen intrakollektiven Wechselwirkungen, den „interatomaren“ bzw.

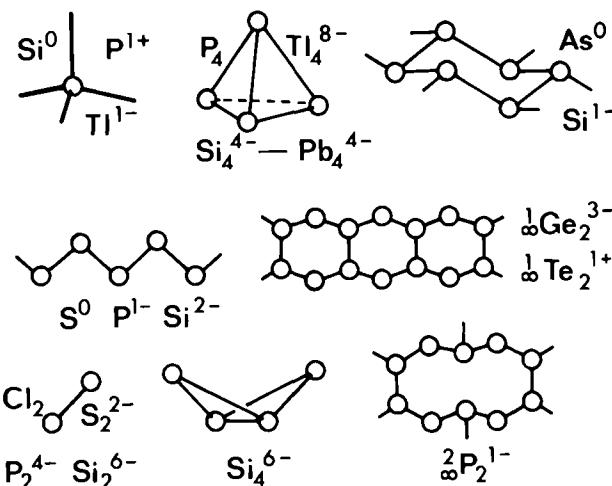


Abb. 3. Homonucleare Bindigkeit isoelektronischer Elemente E und Pseudoelemente E*.

„intermolekularen“ Bindungen der Pseudoatome E^* und Pseudomoleküle M^* (Cluster), verhalten sich die Pseudoteilchen ebenso wie die isoelektronischen Atome und Moleküle. Die Heterobindung kann also, wie in Abschnitt 2 erwähnt, unabhängig von der Intracluster-Bindung als zusätzliche ionogene Bindung oder als kovalente Donor-Acceptor-Bindung behandelt werden.

Trotz des anscheinend geschlossenen Bildes bleiben offene Fragen (vgl. Abschnitte 2 und 6): Bei der Behandlung von entarteten Bindungen, bei Mehrzentrenbindungen, bei der „Zuordnung“ der für externe Bindungen verwendeten Elektronen. So kann z. B. das in Argonmatrix nachgewiesene System $Si_4^{0[23]}$ mit B_4Cl_4 verglichen werden. Der tetraedrische Cluster wird – anders als bei P_4 – durch vier Dreizentrenbindungen gebildet, wobei jedem Clusteratom drei gemeinsame Elektronenpaare zukommen. Die tetraedrische Elektronenkonfiguration (Oktett) erhalten die Si-Atome in Si_4^0 durch freie Elektronenpaare, die B-Atome in B_4Cl_4 dagegen durch die σ -Bindungen zu den Cl-Atomen. Zur Beschreibung der Äquivalenz kann man nun entweder die „Liganden“ entfernen $[(B^+)_4 \cong (Si^{2+})_4]$ oder die Elektronenpaare dem Cluster zurechnen $[(B^-)_4 \cong (Si^0)_4]$. Das willkürliche Verfahren zur unterschiedlichen Trennung äußerer Bindungen kann also durchaus interessante Aspekte eröffnen, z. B. auf ein Tetraederkation ($P^+)_4$.

4. Kettenstrukturen

Bei den Elementen Zn, Cd, Hg und In kennt man eine Reihe von Verbindungen, in denen Polykationen als Ketten mit zunehmender Länge auftreten (Abb. 4); genannt seien: In_2^{4+} und In_3^{5+} in In_6Se_7 bzw. $In_4Se_3^{[24]}$, Zn_2^{2+} im schwarzen ZnP_2 und Cd_2^{2+} im isotypen $CdP_2^{[25]}$. Beim Quecksilber wurden neben den für Hg^1 typischen Hg_2^{2+} -Gruppen auch Hg_3^{2+} in gelben und Hg_4^{2+} in roten Salzen gefunden^[26]. Auch das Endglied dieser Kondensation ist bekannt: In der metallischen Verbindung $Hg_{2.86}[AsF_6]$ kommt das linear unendliche Polykation $Hg_{2.86}^{1+}$ mit der formalen Oxidationsstufe

$\text{Hg}^{0.35+}$ vor^[27]. Aus einem Molekülkation wird also schrittweise ein isolierter metallischer Quecksilberfaden aufgebaut. Eine Besonderheit dieser Verbindung ist weiterhin, daß die Translationsidentität der Hg-Atome des „Fadens“ mit denjenigen der Anionen $[\text{AsF}_6]^-$ nicht kommensurabel ist – ein guter Hinweis auf die Autonomie dieser „Perlenkette in ihrer Schachtel“.

Phosphiden und Arsenide der zweiwertigen Kationen gebildet wird, enthält ebenfalls X_4^{\pm} -Ketten, hier allerdings mit anderer Konformation (Torsionswinkel 90°)^[34–36]. Wie anpassungsfähig diese Polyanionen an äußere Bedingungen wie z. B. Größe und Koordinationsverhalten der Kationen sind, ist in Abbildung 4c am Beispiel der Konformation einiger $\langle 2b \rangle X^-$ -Ketten erläutert. Die Konformation jeder Kette

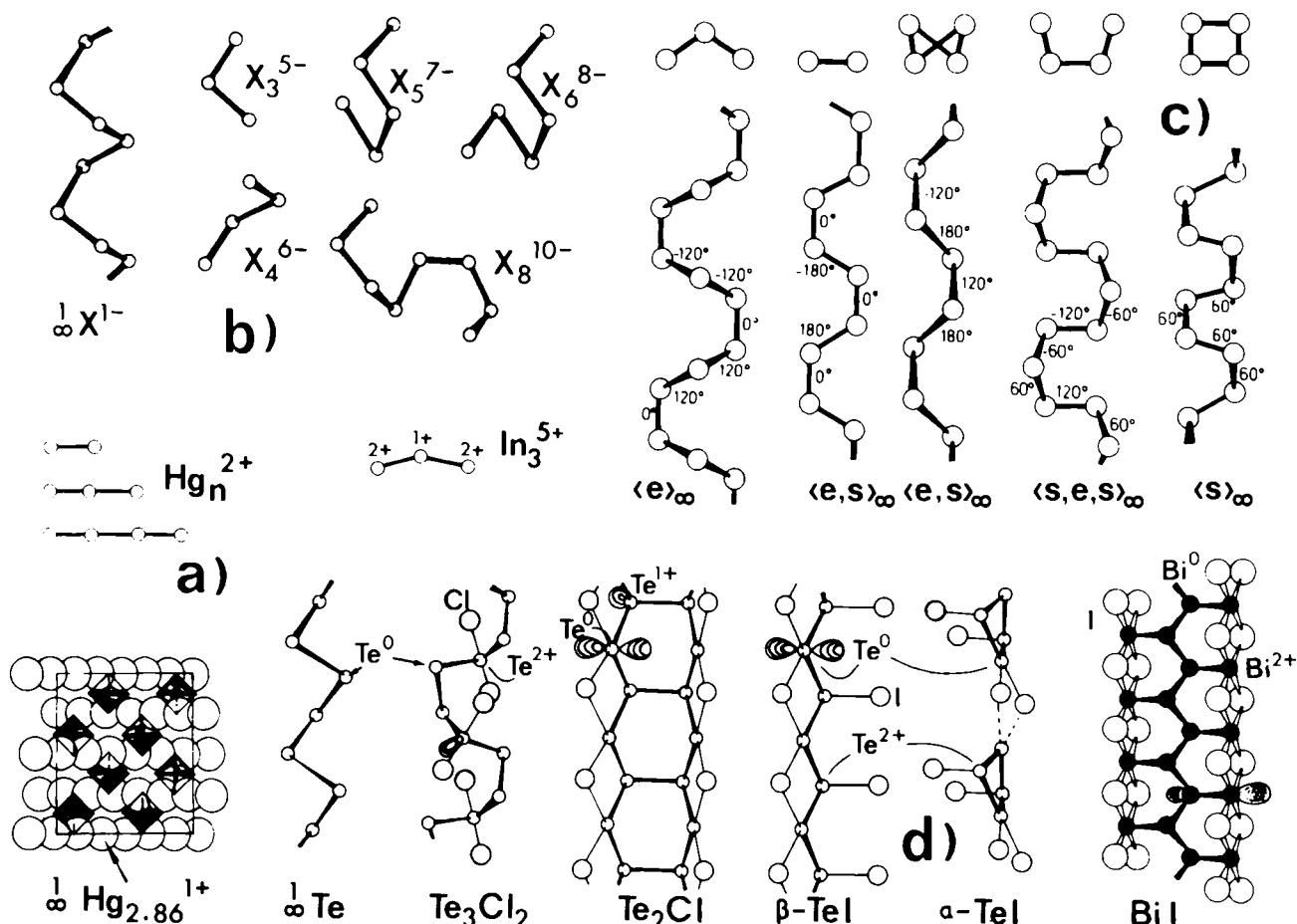


Abb. 4. Homonukleare Ketten: a) Polykationen von Hg und In. b) Polyanionen von P, As und Sb. c) Konformation eindimensional unendlicher Polyanionen in (von links) BaAs_2 [94], GdPS [164], EuAs_2 [94], BaAs_2 und LiAs [105]; die Projektion in Kettenrichtung (oben), die Diederwinkel und die Konformationsnotation (s, e) sind angegeben. d) Verknüpfung von Te und Bi in Subhalogeniden; die formale Elektronenkonfiguration ist für einige Atome eingezeichnet.

Eindrucksvolle Beispiele für die Konfiguration und Konformation homonuklear zweibindiger Elemente (2b)E oder (2b)E* geben die Polyanionen von Phosphor, Arsen und Antimon in ihren Verbindungen mit den elektropositiven Metallen. An ihren Strukturen kann man den schrittweisen Abbau eindimensional unendlicher Ketten studieren. Das *Polyanion* $\langle \text{X}^{\pm} \rangle$ ist sowohl für die Verbindungen MX der Alkalimetalle als auch für die Verbindungen MX₂ der zweiwertigen Kationen charakteristisch. Es gibt hier eine Reihe von Strukturtypen, die sich bei gleichem helicalem Bauprinzip durch die Konformation der Helices und deren unterschiedliche Packung voneinander unterscheiden^[28]. Die Diphosphide und Diarsenide der Lanthanoide bilden zwei Strukturen, den LaP₂-Typ^[29] und den CeP₂-Typ^[5,30], die bei hoher bzw. tiefer Temperatur stabil sind. Im einen liegt neben einer X_3^{\pm} - eine X_5^{\pm} -Gruppe vor, während im anderen Strukturtyp ausschließlich X_4^{\pm} -Anionen existieren. Im Ca₂As₃-Typ treten die Gruppen X_4^{\pm} und X_8^{\pm} nebeneinander auf^[31], in den Strukturen von Eu₂Sb₃^[32] und Sr₂Sb₃^[33] hingegen nur X_6^{\pm} . Die Sr₃As₄-Struktur, die von fast allen

ist durch die Folge der Torsionswinkel γ bestimmt; sie kann durch die Notation mit s (\cong staggered) und e (\cong eclipsed) gekennzeichnet werden.

Einige Beispiele für Polykationen mit verzweigten Ketten finden sich bei den Subhalogeniden von Bismut und Tellur: BiBr ^[37], BiI ^[38], Te_3Cl_2 , TeCl und TeI ^[39]. Die Monohalogenide BiX bilden verschiedene Modifikationen, jedoch mit gleichem Bauprinzip (Abb. 4d). Die verzweigte, eindimensional unendliche Bi-Kette kann man als einen Streifen betrachten, der aus der zweidimensionalen Struktur kondensierter Sechsringe des elementaren Bismuts geschnitten ist. Die Bi-Atome sind unterschiedlich gebunden. Eine Hälfte ist als (3b)Bi⁰ an drei homonuklearen Bindungen, die andere Hälfte aber nur an einer Bindung beteiligt. Ausschließlich diese (1b)Bi²⁺ besitzen Bi—X-Bindungen, so daß die Monohalogenide gemischtvalente Bi⁰/Bi²⁺-Verbindungen vom Typ $\{\text{Bi}^0|\text{BiX}_2\}$ sind. In den Subhalogeniden des Tellurs findet man Modifizierungen der $\langle 2b \rangle \text{Te}^0$ -Kette. Te_3Cl_2 enthält noch diese Kette, jedoch ist jedes dritte Te-Atom zusätzlich an zwei Cl-Atome (Cl als Donor) gebunden. Einschließlich

des verbleibenden freien Elektronenpaares erhalten diese Te-Atome also eine ψ -trigonal-bipyramidale Konfiguration, eine für Te^{2+} denkbare Anordnung $\{\text{Te}_2[\text{TeCl}_2]\}$. In der Te_2Cl -Struktur sind zwei Te-Ketten zu einem Band kondensierter Sechsringe vereinigt. Dieses Te_2^+ -Band besitzt die gleiche Struktur wie die Einheit Ge_2^{2+} der Verbindung Sr_3Ge_4 ^[8a] (Abb. 3). Die dreibindigen Atome verhalten sich wie Sb-Atome: $(3b)\text{Te}^+$; die anderen weisen zwar wie in Te_3Cl_2 zwei zusätzliche Bindungen zu Cl-Atomen auf (Cl^- -Donor), jedoch in einer Konfiguration, die nach *Gillespie*^[19] einer ψ -oktaedrischen entspricht: $(2b)\text{Te}^0$. Auf den ersten Blick erscheint es zwar seltsam, daß gerade Te^0 an Cl gebunden ist und nicht Te^+ , jedoch sind polare Strukturen gemäß $\{\text{Te}^+[\text{TeCl}_2]\}^-$ nicht ungewöhnlich. α -TeI und β -TeI sind ebenfalls gemischtvalente Verbindungen mit formalen ψ -tetraedrischen $(2b)\text{Te}^{2+}$ und ψ -oktaedrischen $(2b)\text{Te}^0$ (Abb. 4d). Der Te_4 -Ring in α -TeI entspricht als Te_4^{4+} dem Anion As_4^{4-} in CoAs_3 ^[40].

Zur Gruppe der Verbindungen mit homonuclearen Ketten gehören auch die lange bekannten Polysulfide und Polyiodide. Sie sind von *Steudel*^[41] bzw. von *Tebbe*^[42] ausführlich diskutiert worden. Schwefelverknüpfungen sind beispielhaft für konformativale Variationen, die sowohl cyclische als auch helicale Strukturen erlauben. Für die Iodide sind dagegen gleitende Übergänge zwischen schwachen Wechselwirkungen $\text{I}-\text{I}\cdots\text{I}^-$ und entarteten Bindungszuständen ($\text{I}^- \text{I} \cdots \text{I}^-$) typisch, bei denen lokal der Übergang Nichtmetall→Metall simuliert wird. I_{∞} -Ketten aus regulären oder irregulären Folgen von I^- , I_2 , I_3 und I_4^{2-} findet man in Verbindungen, die starre Gerüste mit passenden Hohlräumen aufbauen. Dies ist auf sehr verschiedene Weise realisiert, z. B. mit komplexen Kationen^[43], mit Dextrinen^[44], in Tl_3I_4 ^[42] oder den variablen Iodiden vom Typ $\text{M}_x\text{Tl}_6\text{I}_6(\text{I}_4)$ ^[45]. Ähnlich wie bei den vorher erwähnten Kationen ($\text{Hg}^{0.35+}$), beobachtet man bei solchen Anionen (I_{∞}) $^{2-}$ inkommensurable Translationen. Im Sinne des Übergangs Nichtmetall→Metall stellen die Iodketten den Zustand unterhalb der kritischen Temperatur T_c (partiell lokalisierte Bindungen) und die Quecksilberketten den Zustand oberhalb T_c (entartete Bindungen) dar.

5. Ringe

Kleine homonucleare Ringe sind vielfach untersucht und beschrieben worden, so z. B. die der Silane durch *Hengge*^[46] und die der Phosphane durch *Baudler*^[47]. Gerade die letzten Untersuchungen haben kürzlich zu der Feststellung geführt, daß offensichtlich der P_3 -Ring das stabilste Dreiring-System ist^[48]. Hier soll deshalb nur auf einige Strukturen eingegangen werden, die als π -Systeme diskutierbar sind, sowie auf einige größere Ringsysteme in polymeren Strukturen.

Das „Butterfly-Anion“ Si_4^6 aus Ba_3Si_4 ^[49] entspricht als 22e-System in seiner Struktur dem geöffneten Si_4^6 -Tetrahedran^[16, 50, 51]. Es ist auch die monomere Struktur der polymeren Ge_2^3 - und Te_2^{1+} (Abb. 3). Si_4^6 kann als System mit lokalisierten Bindungen den isoelektronischen Gruppen Bi_4^2 ^[52] und Te_4^{2+} ^[53] mit delokalisierten π -Bindungen gleichgesetzt werden (Abb. 5). Diese Systeme verhalten sich somit zueinander wie die Kationen S_8^{2+} und Se_8^{2+} ^[54].

Die schweren Alkalimetalle bilden mit Phosphor und Arsen die Verbindungen M_4X_6 mit streng planaren X_6 -Ringen^[55, 56]. Die Bindungslängen $\text{P}-\text{P}=215$ pm und $\text{As}-\text{As}=237$ pm sind merklich kleiner als die Atomabstände

für Einfachbindungen (221 bzw. 245 pm). Aus der Formulierung X_6^{4-} ergibt sich ein „Cyclohexen“ (hier mit delokalizierter Doppelbindung). Die Existenz des isoelektronischen Te_6^{2+} ist noch nicht gesichert, jedoch wurde für das Kation Te_6^{4+} tatsächlich eine zu Cyclohexadien analoge Variante der Prisman-Struktur nachgewiesen^[57] (Abb. 5).

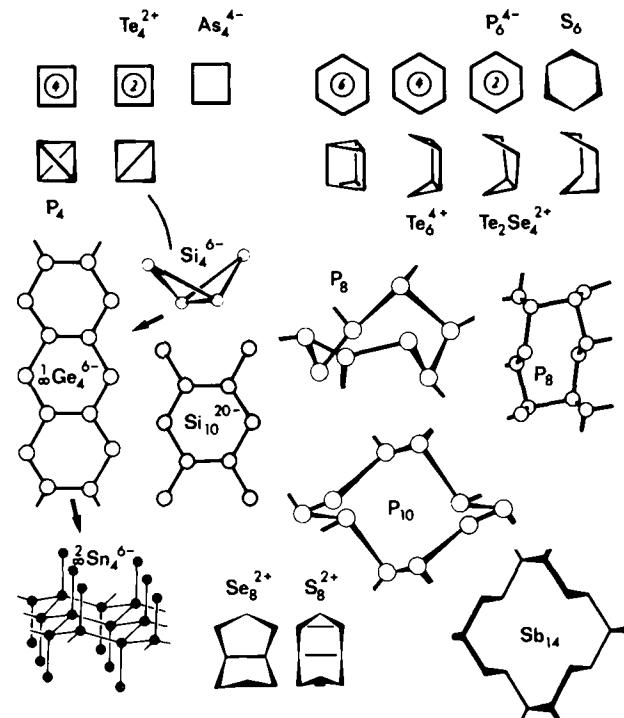
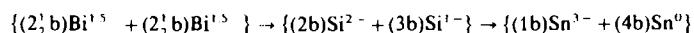


Abb. 5. Homonucleare Ringsysteme (vgl. Text): Rechts unten sind die kondensierten P_8 -Ringe aus EuP_7 ^[64] und Th_2P_{11} ^[65], der P_{10} -Ring aus EuP_7 ^[64] sowie der X_{14} -Ring der Verbindungen MX_3 dargestellt ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}; \text{X}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$).

Für die planaren Si_5 - und Ge_5 -Ringe der Verbindungen $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ^[58] bzw. $\text{Li}_{11}\text{Ge}_6$ ^[59] können ebenfalls höhere Bindungsordnungen im Sinne von Cyclopentenen mit delokalisierten Doppelbindung diskutiert werden^[58]. Kristallfelder vermögen aber auch angeregte Molekülzustände zu stabilisieren. Von den SrSi -Modifikationen^[60, 61] enthält z. B. die eine normale Si^{2+} -Ketten mit $(2b)\text{Si}^{2+}$, die andere hingegen das ungewöhnliche planare Anion Si_{10}^{20-} (Abb. 5) mit vier $(3b)\text{Si}^-$, zwei $(2b)\text{Si}^{2-}$ und vier $(1b)\text{Si}^{3-}$, also mit drei verschiedenen Ladungszuständen. In diesem Zusammenhang bietet auch das Polyanion Sn_8^3 in Li_5NaSn_4 ^[62] Interessantes: Es hat die gleiche Struktur wie das isoelektronische Kohlenstoffmonofluorid $(\text{CF})_n \equiv (\text{SnSn}^{3-})_n$ (Abb. 5). Damit existieren für die homonuclearen Kombinationen $\text{E}\cdot\text{E}^*$ mit Bi_4^2 , Si_4^6 , Ge_4^6 oder Sn_8^3 nicht nur monomere neben polymeren Variationen, sondern auch alle Grenzfälle formaler Ladungsverteilung:



Polymere Anionen weisen häufig verknüpfte, größere Ringsysteme auf, die wegen ihrer Konformation interessieren. Genannt seien (Abb. 5): der Ge_8 -Ring aus LiGe ^[63] mit der S_8 -Kronenkonformation, die P_8 -Ringe aus EuP_7 ^[64] und Th_2P_{11} ^[65], die X_{10} -Ringe aus CaP_3 ^[66], SrAs_3 ^[67] und BaSb_3 ^[68].

sowie die P_{12} -Ringe aus $\text{LaP}_5^{[5,69]}$ (vgl. Abschnitt 11). Leider fehlen heute noch die chemischen Verfahren, um solche Systeme aus den polymeren Strukturen fester Stoffe in systematischer Weise herauszulösen und zu isolieren.

6. Polycyclische Systeme

Die polycyclischen Polyeder sind für Chemiker besonders faszinierend, da hier aus den Strukturen fester Stoffe ein unmittelbarer Zusammenhang mit bekannten isolierten Molekülen deutlich wird. Die Eckpunkte eines Polyeders, die sich auf der Oberfläche einer Kugel befinden, repräsentieren die Atome eines Clusters. Zweizentrenbindungen entsprechen den Polyederkanten, Mehrzentrenbindungen den Polyederflächen. Erwartet man bei den Hauptgruppenelementen im einfachsten Fall ein Elektronenoktett mit tetraedrischer Konfiguration, so interessieren vor allem solche Polyeder, deren Eckpunkte an drei Kanten oder drei Flächen beteiligt sind: z. B. Tetraeder A_4 , trigonales Prisma A_6 , Würfel A_8 , pentagonales Prisma A_{10} , Pentagondodekaeder A_{20} und andere. Die Flächen entsprechen im chemischen Sprachgebrauch den Ringen polycyclischer Systeme, z. B. Dreiringen beim Tetraeder. Die Kanten der Polyeder können durch zusätzliche Atome überbrückt werden, die „uneigentliche“ zweibindige Eckpunkte (2b) darstellen, ohne daß damit die Eulersche Formel für den Zusammenhang von Ecken, Kanten und Flächen konvexer Polyeder ihre Gültigkeit verliert^[5,70]. Das Adamantangerüst ist so trotz der sechs zweibindigen Brücken ein Tetraederanalogon. In diesen Polyedern werden sich die fehlenden Bindungsfunktionen nach außen richten und durch freie Elektronenpaare (Donor), leere Orbitale (Acceptor) oder Liganden markiert sein. Jedes Atom auf einem „eigentlichen“ Eckpunkt solcher Cluster mit Zweizentrenbindungen muß mindestens fünf Elektronen oder drei Elektronen und einen Liganden beisteuern, während ein Brückenatom eine CH_2 -analoge Konfiguration benötigt. Daher sind die Elemente der 5. Hauptgruppe (und isoelektronische Pseudoelemente E^*) die natürlichen Bausteine solcher Polyeder, wie auch aller anderen „peripheren“ Strukturen. Ist die Elektronenzahl pro Atom kleiner als fünf, bleiben nur polycyclische Gruppen mit Mehrzentrenbindungen, wenn man von der Möglichkeit zu dreidimensionalen Verknüpfungen absieht. In Clustern dieses Typs laufen mehr als drei Kanten in einem Eckpunkt zusammen (Oktaeder, Ikosaeder u. a.) und Polyeder mit Dreieckflächen scheinen bevorzugt adaptiert zu werden. Die große Familie der Borane ist erstmals von Lipscomb^[12] mit einem raffinierten System von Zweizentren- und Dreizentrenbindungen beschrieben worden, die unter Einschluß der H-Atome die Oberfläche der Polyeder bedecken. Wade^[10], Lauher^[11], Williams^[71] und Mingos^[72] haben zur Beschreibung MO-Ansätze gewählt und ihre Verfahren ganz allgemein auf Cluster angewandt. Das wesentliche Problem ist die Frage, wann eine Anordnung bei nur einer *exo*-Bindung pro Atom elektrisch gesättigt und somit besonders stabil ist, und ob die beteiligten Atome eine 8e-Schale oder eine 18e-Schale anstreben. Die Beschäftigung mit diesen Elektronenabzählregeln^[73] ist sehr anregend (vgl. die Beispiele in Abb. 6).

Die stabile Konfiguration eines *closo*- E_4 -Tetrahedrons sollte nach Wade ein 10e-System sein, wenn die *exo*-Bindungen außer Betracht bleiben. Es könnte mit einer 4z-2e-Bin-

dung^[*] und vier 3z-2e-Bindungen beschrieben werden, die zusammen mit den *exo*-Bindungen aber eine Oktaettüber- schreitung für die Atome implizieren. Beispiele sind nicht bekannt. Statt dessen existieren B_4Cl_4 und $\text{Si}_4^{[23]}$ mit je acht Elektronen im Gerüst, für die vier 3z-2e-Bindungen eine tetraedrische Konfiguration der Eckpunkte ergeben. Da ein zusätzliches Elektronenpaar diese Konfiguration für keines

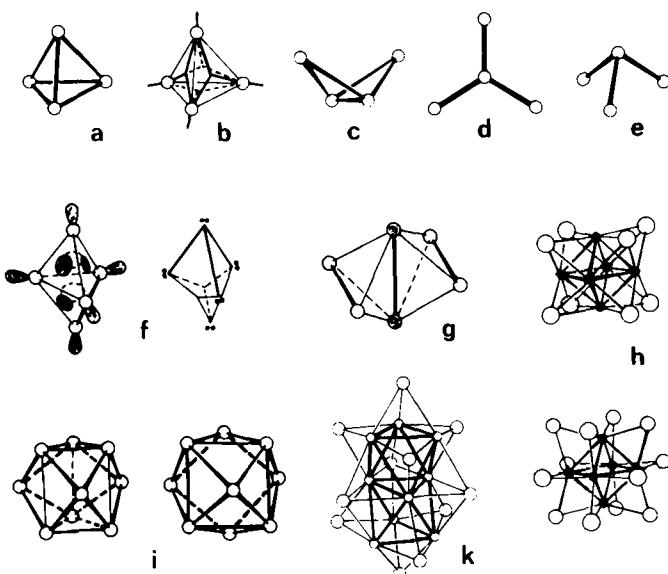


Abb. 6. Polycyclische Systeme I (vgl. Text): a) Pa , Si_4^- etc.; b) B_4Cl_4 oder Si_4 mit 3z-2e-Bindungen; c) Si_4^+ ; d) P_4^+ -Stern; e) P_4^+ -; f) zwei Darstellungen von Bi^{3+} ; g) Nb_3Si_4^+ als Doppeltetraeder; h) M_6X_8 und M_6X_{12} ; i) Bi^{3+} bzw. Sn^{4+} als {3,3,3}-Polyeder und als {1,4,4}-Polyeder; k) Mo_9S_{11} .

der beteiligten Atome verbessern kann, liegt wohl letztlich hierin der Grund dafür, daß ein Tetraedercluster gerade nicht mit 4+1 Bindungen stabilisiert wird. Analoges mag auch für die anderen Polyeder gelten, deren Eckpunkte an drei Kanten beteiligt sind. Das gesättigte P_4 -Tetrahedran ist als 20e-System mit zwölf Elektronen für die Gerüstbindungen ohne Zweifel die stabilste Konfiguration. Auf seine isoelektronischen Verwandten As_4 , Sb_4 , Bi_4 , Si_4^{4-} , Ge_4^{4-} , Sn_4^{4-} , Pb_4^{4-} , Tl_4^{4-} und nicht zuletzt die Kohlenstoffverbindungen $\text{C}_4\text{R}_4^{[74]}$ sei nochmals hingewiesen (vgl. Abschnitt 3). Auch in diesem Fall können die Atome nach Bildung der sechs 2z-2e-Bindungen entlang der Polyederkanten zur formal tetraedrischen Elektronenkonfiguration durch ein weiteres Elektronenpaar nichts hinzugewinnen. Die Betrachtung dieser Cluster als *nido*- E_5 -Polyeder nach Wade birgt gleichwohl einen bezaubernden Aspekt. Das E_4 -Tetraeder wäre danach eine trigonale Bipyramide mit einem fehlenden Eckpunkt, was impliziert, es handele sich um ein einseitig geöffnetes „Tetraeder“, also eine trigonale Pyramide. Da es vier Möglichkeiten für diese Öffnung gibt, wäre die tetraedrische Topologie von P_4 eventuell nur die Resultierende eines dynamischen Vorgangs. Der Tetraedercluster paßt andererseits aber gerade mit 20 Elektronen in das Bindungsschema von Lauher^[11], das für 18e-Bausteine 60 Elektronen in der stabilen Konfiguration verlangt. Man muß also bei den höheren Homologen lediglich die Elektronen der kompletten d^{10} -Schale addieren. Für P_4 und Si_4^{4-} können wir uns die leeren 3d-Zustände als „Platzhalter“ für 4×10 Elektronen hinzudenken, womit wir wieder – wenn auch auf einem merkwürdigen

[*] „4z-2e-Bindung“ steht für Vierzentren-Zweielektronen-Bindung; analog wird „3z-2e“- und „2z-2e“-Bindung verwendet.

Weg – bei der Beteiligung von d-Orbitalen am Bindungsgeschehen dieser Elemente angelangt sind. Aber: „Gott ist ein Gerechter!“^[75], das Kohlenstofftetrahedran lässt sich diese Beschreibung nicht gefallen.

Die Zufuhr von zwei Elektronen bewirkt definitiv die Öffnung zum „Butterfly-Cluster“, 22e-Systemen wie z. B. Si_4^{4-} (vgl. Abschnitt 5). Mit sechs Elektronen wird einer der Dreiringe vollständig geöffnet; dieses 26e-System ist isoelektronisch mit SO_3^{2-} und existiert als homonucleare Einheit z. B. im trigonal-pyramidalen Anion P_4^6 des Polyphosphids $\text{La}_6\text{Ni}_4\text{P}_1$ ^[76]. Vor ein wirkliches Problem stellt uns indes der Si_4 -Cluster der Verbindung $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ^[58]. Der Cluster hat die Form eines trigonal-planaren Si_4 -Sterns (Abb. 6d), eine „für Stuttgart durchaus angemessene“ Topologie. $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ – ein diamagnetischer Halbleiter! – wird treffender als $[\text{Li}_{24}\text{Si}_4(\text{Si}_5)_2]$ formuliert, da die Verbindung neben dem Si_4 -Stern zwei planare Si_5 -Ringe enthält. Werden diese Ringe als gesättigte Cyclopentane Si_5^{10-} beschrieben, so bleibt das 20e-System Si_4^{4-} . Dieses sollte aber die Tetrahedranstruktur des isoelektronischen P_4 -Moleküls besitzen. Ist also der Stern ein angeregter Tetrahedran-Zustand, stabilisiert durch das Kristallfeld? Die trigonale Struktur erinnert andererseits an das Carbonation CO_3^{2-} , ein 24e-System. Mit den Einheiten Si_4^{4-} und folglich Si_4^{8-} blieben bei dieser alternativen Beschreibung den Si_5 -Ringen die 28 Elektronen eines Cyclopentens mit delokalizierter Doppelbindung. Gegen höhere Bindungsordnungen sprechen auf den ersten Blick die Bindungslängen in beiden Gruppen. Sie liegen mit $d(\text{Si}–\text{Si}) = 236$ bis 239 pm eindeutig im Bereich der Einfachbindungen. Diese Frage wird in Abschnitt 13 nochmals aufgegriffen.

E_5 -Cluster werden durch die trigonal-bipyramidalen 22e-Systeme Pb_5^{2-} ^[77] und Bi_5^{3+} ^[78] repräsentiert. Für diese gelten sowohl die Regeln von *Lauher* (72e nach Addition von 5×10 d-Elektronen) als auch die von *Wade* (6 e₂-Paare für das Gerüst). Nach *Gillespie*^[79] liegen in diesen Clustern sechs 3z-2e-Bindungen vor (Abb. 6f). Hier hätten dann die beiden apicalen Atome „tetraedrische“, die drei äquatorialen Atome aber „quadratisch-pyramidale“ Elektronenkonfiguration. Wählt man die Beschreibung eines mesomeren Zustandes zweier Grenzformen mit jeweils drei 3z-2e-Bindungen und drei 2z-2e-Bindungen (Abb. 6f), so hätten alle Atome formal „tetraedrische“ Elektronenkonfiguration. Bei homolytischer Trennung der Bindungen erhält man die Verteilung der positiven Ladung in Bi_5^{3+} entsprechend (a): $2 \times \text{Bi}^+ + 3 \times \text{Bi}^{1/3+}$ oder (b): $2 \times \text{Bi}^{1/2+} + 3 \times \text{Bi}^{2/3+}$. Das Bild (b) mit Dreizentren- und Zweizentrenbindungen ergibt also eine gleichmäßige Verteilung der Ladung auf alle Atome, und zwar für Bi_5^{3+} und Pb_5^{2-} . Ob dies korrekt ist, kann natürlich nur eine genaue Analyse der exo-Kontakte und vor allem eine quantitative Rechnung zeigen.

Oktaedrische E_6 -Cluster sind für die Übergangsmetalle typisch. Bei den Hauptgruppenelementen kennt man nur $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ und die verknüpften B_6 -Oktaeder in den Hexaboriden vom Typ des CaB_6 . Hier wird das Gerüst von 14 Elektronen ($\cong 6 + 1$ e₂) gebildet. Das entspricht den Wade-Regeln. Ein Analogon für 18e-Bausteine ist ein 86e-System (7 e₂ für das Gerüst, 6 exo-e₂, 6×10 d-Elektronen)^[11]. Leider stimmt diese Zählweise weder für das bekannte $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, noch für die anscheinend ebenso stabilen Cluster M_6X_8 und M_6X_{12} , welche die Chemie der schweren Übergangsmetalle so ungewöhnlich bereichern und darüber hinaus die wesent-

lichen Einheiten für das Konzept der kondensierten Cluster sind^[80]. Jedenfalls scheint mir die MO-Behandlung von *Cotton* und *Haas* aus dem Jahre 1964^[9] immer noch aktuell zu sein. Sie beschreibt den M_6X_{12} -Cluster als stabile ungesättigte Einheit mit acht 3z-2e-Bindungen (16 Elektronen im Gerüst) und den M_6X_8 -Cluster als gesättigte Einheit mit zwölf 2z-2e-Bindungen (24 Elektronen im Gerüst). Die sechs M-Atome erhalten eine komplette 18e-Schale bei Einschluß der 24 M–X-Bindungen und der sechs potentiellen Bindungen zu äußeren Liganden :X^a. Für den ungesättigten Zustand ergibt sich ein 76e-System, für den gesättigten Zustand des M_6 -Clusters ein 84e-System (statt 86e). Die Beschreibung von *Lauher* führt allerdings zu einem ganz unerwarteten Aspekt, den man im Hinblick auf Clustersysteme mit formalen Ähnlichkeiten zu dichten Kugelpackungen weiter verfolgen sollte: Die Einheit M_6X_8 besitzt ja die Struktur eines flächenzentrierten Würfels. Für diesen erwartet man nach *Lauher* ein stabiles 180e-System. In der Tat, behandelt man alle Atome M und X gleich, dann hat $\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{4+}$ mit den Mo-Atomen (6×6 Elektronen), den Cl-Atomen ($8 \times 7 + 8 \times 10$ Elektronen), den sechs potentiellen exo-Elektronenpaaren und bei Berücksichtigung der Kationenladung exakt 180 Elektronen!

Die 40e-Systeme Bi_9^{5+} ^[81], Sn_9^{4-} ^[82] und Ge_9^{4-} ^[82, 83] bilden einen der schönsten Cluster, die man bisher kennt. Auf die Existenz solcher großen Gruppen schlossen schon *Zintl* et al.^[84] aus dem ungewöhnlichen Verhalten der intermetallischen Phasen Na_4Sn und Na_4Pb_9 . Die Struktur (Abb. 6i) ist erst vor einigen Jahren bestimmt worden, und sie ähnelt – je nach Betrachter – mehr einem dreifach μ_4 -überbrückten trigonalen Prisma {3,3,3} oder einem einfach μ_4 -überbrückten Archimedes-Antiprisma {1,4,4}. Beide Formen können bekanntlich leicht ineinander überführt werden. Aus theoretischen Gründen wird die ursprünglich als {3,3,3}-Polyeder angesehene Struktur zunehmend als {1,4,4}-Polyeder betrachtet; dieses wird nach *Wade* (nido- E_{10} -Cluster) und auch nach *Lauher* (130e-System inklusive der d-Elektronen) erwartet. Die Zuordnung der Bindungselektronen zu den Kanten und Flächen des Polyeders ist jedenfalls in einfacher Weise nicht möglich. Nach *Gillespie*^[79] haben alle neun Atome ein freies Elektronenpaar, und die restlichen elf Elektronenpaare bilden entsprechend den Flächen des {3,3,3}-Polyeders acht 3z-2e- und drei 4z-2e-Bindungen. Dies ergäbe $3 \times \text{Bi}^{1/3-}$ und $6 \times \text{Bi}^+$ (bzw. $\text{Sn}^{4/3}$ und Sn^0) mit einer Sandwich-Ladungsverteilung. Das gleiche Resultat erhält man auch mit zwei 3z-2e- und zwölf 2z-2e-Bindungen, aber mit nur sechs exo-Elektronenpaaren an den Prismenatomen. Die beiden Cluster $\text{Bi}_9(\text{e}_2)_{11}^{5+}$ und $\text{Mo}_9\text{Se}_{11}^{4-}$ ^[85] zeigen eine merkwürdige topologische Analogie zu den „Zwillingen“ M_6X_{12} und M_6X_8 , die formal durch Vertauschen der Positionen von Elektronenpaaren und X-Atomen auseinander hervorgehen. Vielleicht kann auch diese Analogie einem besseren Verständnis nützlich sein. Der von *Corbett* et al.^[83] beschriebene Cluster Ge_9^2 befriedigt schließlich sowohl *Wade* (E_9 -Polyeder) als auch *Lauher* (dreifach überbrücktes trigonales Prisma, 128e-System) und ist überdies ein Hinweis auf das bemerkenswerte Valenzverhalten dieser Einheit.

Es ist sicher deutlich geworden, wie unterschiedlich die Bindung in Clustern betrachtet werden kann. Die Phantasie kommt hier nicht zu kurz, und abweichende Resultate lassen auch der nächsten Generation noch die Hoffnung auf Neues. Vor allem birgt die ungewöhnliche Einordnung auch der

Hauptgruppenelemente in das 18e-Schema frappierende Einsichten. Es wurde schon erwähnt, daß ausgerechnet die Cluster M_6X_8 und M_6X_{12} (Abb. 6h) den Regeln von Lauher nicht genügen (84e statt 86e); sie gelten jedoch für die Gruppe $[Nb_2(S_2)_2]^{4+}$, die man in diesem Zusammenhang gewiß nicht sucht (Abb. 6g). Auf die merkwürdige orthogonale Orientierung der beiden S_2^- -Ionen zum Nb₂-Paar in der Struktur von $Nb_2S_2Cl_2$ war schon früher hingewiesen worden^[86]. Zählt man auch hier für Schwefel 16 Elektronen und berücksichtigt die acht Nb—Cl-Bindungen als *exo*-Elektronenpaare, so enthält die Gruppe gerade 86 Elektronen. Ein 86e-E₆-Cluster ist nach Lauher nicht nur als Oktaeder, sondern auch als kantenverknüpftes Doppeltetraeder stabil; dies ist exakt die Struktur von $[Nb_2(S_2)_2]^{4+}$.

In den Strukturen der Metallphosphide ist in den letzten Jahren eine Reihe faszinierender polycyclischer Anionen identifiziert worden (Abb. 7), die endlich begründete Aussagen über den systematischen Aufbau der niederen Stockschens Polyphosphane erlauben^[5]. Aus den homologen Reihen P_nH_{n-m} und $P_{m+n}H_n$ sind durch die grundlegenden Untersuchungen von Baudler et al.^[87] eine große Anzahl von Phosphanen eindeutig nachgewiesen worden. Diese sollten Derivate von P_2 ($m=2$), vom Tetrahedran P_4 ($m=4$), vom Prisman P_6 ($m=6$) und vom Cuban P_8 ($m=8$) mit einer beträchtlichen Anzahl möglicher Isomere sein^[5]. Die zugehörigen Polyanionen zeigen also bereits Ähnlichkeiten mit der Struktur des molekularen Elements in seinen realen (P_2 und P_4) wie auch hypothetischen Formen (P_6 und P_8).

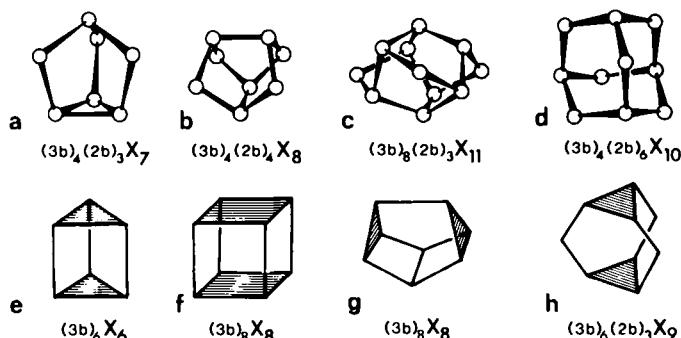


Abb. 7. Polycyclische Systeme II (vgl. Text): a) $P_7^3^-$, $As_7^3^-$, $Sb_7^3^-$; b) As_4S_4 . Strukturelement in P_{11}^3 ; c) P_{11}^3 , As_{11}^3 ; d) P_{10}^6 ; e) Prisman; f) Cuban; g) Cunean; h) trigonales Asteran als mögliche Struktur von $P_9^3^-$ und P_9R_1 [103].

Für die Verbindungen M_3P_7 und M_3P_{14} der Kationen M^+ bzw. M^{2+} ist das Anion P_7^{3-} typisch^[5]. Der Formel entsprechend enthält es vier (3b) P^0 und drei (2b) P^- , und es ist mit dem lange bekannten Molekül P_4S_3 isoelektronisch. Dieses Nortricyclen-System ist ein Derivat des P_4 -Tetraeders, bei dem die Brückenatome über den drei Kanten im Sinne der Eulerschen Polyeder „uneigentliche“ Eckpunkte sind (Abb. 7a). Auch die analogen Nortricyclene As_7^{3-} ^[88] und Sb_7^{3-} ^[89] wurden genau untersucht. Aus einem Vergleich der Konfigurationen der Polyanionen X_7^{3-} mit P_4S_3 sowie den Molekülen $P_7(SiMe_3)_3$ und $P_4(SiMe_2)_3$ ^[90] geht hervor, daß die Höhe der Anionen relativ klein und der Abstand der zweibindigen Brückenatome voneinander relativ groß ist. Dies ist ein guter Hinweis auf die Lokalisierung endlicher formaler Ladungen an diesen zweibindigen Atomen^[91], eine Deutung, die kürzlich auch durch quantitative Analyse der NMR-Spektren von gelöstem Li_3P_7 gesichert werden konnte^[92]. Das für unsere Zeit scheinbar sehr primitive Konzept der formalen Ionen von Zintl und Klemm ermöglicht also auch

heute noch sinnvolle und weitreichende Aussagen. Das Anion P_7^{3-} bleibt nicht nur in geeigneten Solventien erhalten^[88, 92], sondern ist noch bei 720 K in Schmelzen nachzuweisen^[5, 93]. Dadurch erklärt sich auch das ungewöhnliche thermische Verhalten von K_3P_7 . Während die höheren Phosphide unter P-Abspaltung^[94] und die niederen Phosphide unter K-Abspaltung^[95] abgebaut werden, „sublimiert“ das gelbe K_3P_7 ^[94]. Im Gleichgewicht enthält die Gasphase allerdings nur $K(g)$ und $P_4(g)$, die Sublimation entspricht daher etwa der von NH_4Cl . Auch die beträchtliche Löslichkeit von Phosphor in Salzsämlzen, vor allem in Gegenwart von Metallen^[5], wird durch diese Polyanionen gut verständlich. Das dynamische Verhalten krönt schließlich dieses System: Nach Baudler et al.^[92] handelt es sich um das erste anorganische „Bullvalen“ mit Valenztautomerie oberhalb 350 K, was bereits von Bues et al. vermutet worden war^[93]. Die für das Heptaphosphan(3) P_7H_3 erwartete analoge Struktur^[5] wurde ebenfalls von Baudler et al. bewiesen^[93].

Lange bekannt ist das Realgar-Molekül As_4S_4 , dessen Struktur auch für das Molekül P_4S_4 zutrifft^[96] und für das Octaphosphan(4) P_8H_4 sehr wahrscheinlich ist (Abb. 7b). Diese Konfiguration findet man häufig als eine vierfach verknüpfte Einheit (4b) P_8^0 , so z. B. im Hittorfischen Phosphor^[97] und in vielen Polyphosphiden^[5] (vgl. Abschnitt 8). Das Decaphospha-Adamantan (Abb. 7d) ist die letzte Stufe der kantenüberbrückten P_4 -Tetrahedranderivate. Dieses System tritt als Anion P_{10}^6- in der Verbindung Cu_4SnP_{10} ^[98] auf, die sich im übrigen noch durch einen 4z-2e-Cluster Cu_3Sn auszeichnet. Leider ist es bisher nicht gelungen, dieses Polyanion in ein neutrales Moleköl zu überführen (vgl. Abschnitt 7).

Das Polyanion P_{11}^3- , welches in Na_3P_{11} ^[99] oder Cs_3P_{11} ^[94, 100] auftritt, ist als Derivat des bisher noch nicht nachgewiesenen, jedoch lange gesuchten Octaphospha-Cubans P_8 aufzufassen. Dieses chirale Anion mit der Symmetrie D_3 wird aus acht (3b) P^0 und drei (2b) P^- aufgebaut. Bei der Überbrückung von drei Würfelkanten des Cubans entstehen aus den sechs Vierringen sechs Fünfringe (Abb. 7c). Wer einmal ein Modell dieser Gruppe um die dreizählige Achse gedreht hat, versteht den Namen „Ufusan“^[99]. Das Undecaphosphan(3) $P_{11}H_3$ sollte ebenfalls diese Struktur haben, die von allen denkbaren Isomeren die höchste Symmetrie besitzt. Verbindungen mit P_{11}^3- entstehen unter sehr ähnlichen Bedingungen wie jene mit P_7^{3-} . Es läßt sich zeigen, daß das leuchtend gelbe Na_3P_7 und das orangefarbene Na_3P_{11} im Gleichgewicht mit $P_4(g)$ leicht und reversibel ineinander umgewandelt werden können^[101]. Dieser Übergang ist am Modell gut zu verstehen^[5]. In diesem Zusammenhang ist auch das Auftreten von Mischkristallen von Bedeutung, die bei den Alkalimetallphosphiden zu Phasen mit den beiden Polyanionen P_7^{3-} und P_{11}^{3-} führen (Abschnitt 9). Bues und Somer^[102] beobachteten, daß in Schmelzen bei 720 K auch P_{11}^{3-} noch erhalten bleibt und spektroskopisch identifiziert werden kann. Das vor kurzem von Belin^[103] beschriebene Arsenanalagon As_{11}^3 zeigt eindringlich, daß in diesem Bereich der Chemie noch viele überraschende Befunde zu erwarten sind.

Der Cluster P_{11}^{3-} eröffnet als Cubanderivat sicherlich neue Möglichkeiten, nach dem P_8 -Cuban zu suchen, zumal die Umsetzung dieser Anionen zu neutralen Molekülen gelingt (Abschnitt 7). Auch die polymere Einheit (4b) P_8^0 (vgl. oben) deutet an, daß die große strukturelle Anpassungsfähigkeit des Phosphors die Bildung des Cubans ermöglichen sollte.

Die (4b)P₆⁰-Gruppe kann man als das Polymerisat eines Octaphospho-Cuneans verstehen (Abb. 7g), welches seinerseits ein Cubanisomer ist. Analoges gilt auch für ein P₆-Prisman. Die Struktureinheiten der Heptaphosphide LiP₇ oder RbP₇^[5] sind nicht nur Derivate des P₇³⁻-Clusters, sondern zugleich auch des polymeren P₆-Prismans (Abschnitt 8).

7. Reaktionen an polycyclischen Anionen

Aus salzartigen Metallverbindungen Moleküle zu gewinnen, ist ein bekanntes Vorgehen – man denke nur an die Herstellung von Acetylen aus CaC₂. Bei der protolytischen Zerlegung der im allgemeinen sehr empfindlichen Phosphide, Arsenide, Silicide, Germanide etc. ist man aber über die Synthese von Wasserstoffverbindungen geringerer Molekülgröße kaum hinausgekommen. Und das, obgleich die Existenz bewegbarer Polyanionen wie Sn₉⁵⁻ oder Sb₉³⁻ schon in den dreißiger Jahren von *Zintl* bewiesen wurde^[84], *Baudler* in den unlöslichen Stockschen Phosphanen eine ganze Serie höherer Hydride identifiziert hat, sich obendrein viele Arbeitsgruppen mit diesem Problem beschäftigten. Verfeinerte chemische und physikalische Methoden haben in den letzten Jahren nun doch den entscheidenden ersten Schritt zur systematischen Erforschung dieser Stoffklassen ermöglicht. Angesichts der sehr einfachen Verfahren bleibt es heute erst recht rätselhaft, weshalb dieser Schritt so spät und teilweise sogar zufällig erfolgte. *Corbett* et al. gelangten zu kristallinen Salzen von Pb₂⁵⁻, Sn₉⁵⁻, Ge₉⁴⁻, Ge₉⁵⁻, Sb₇³⁻

parativem Maßstab durch vorsichtige Hydrolyse von Li₃P₇^[95].

Für die weitere Entwicklung ist jedoch die Synthese substituierter Cluster ausschlaggebend; 1975 konnten erstmals *Fritz* und *Hölderich* z. B. P₇(SiMe₃)₃ und P₄(SiMe₂)₃ – und zwar in einem Eintopfverfahren – herstellen^[90]. Kurz danach wurden auch P₁₁R₃ und As₇R₃ erhalten und charakterisiert^[103] (Abb. 8). Deren Struktur spricht eindeutig gegen eine Beschreibung dieser Clustersysteme nach *Wade* (vgl. *Belin*^[156]), da offensichtlich 14 Elektronenpaare für *exo*-Bindungen reserviert sind.

Die Synthese ist jetzt weitgehend optimiert und liefert hohe Ausbeuten^[104]. Dabei erwies sich wieder einmal eine alte chemische Weisheit als zutreffend, daß nur mikrokristalline („amorphe“) Ausgangsstoffe für solche Heterogenreaktionen verwendbar sind. Gut kristallisierte Proben von Na₃P₇ und Cs₃P₁₁ reagieren z. B. praktisch nicht mit Me₃SiCl^[104].

Die bemerkenswerte Flexibilität der P—P-Bindungen spiegelt sich nicht nur in der Valenztautomerie von P₇³⁻ und der kaum noch übersehbaren Fülle verschiedener Strukturen wider, sie zeigt sich auch beim thermischen Abbau und Aufbau der Phosphide, Phosphane und substituierten Phosphanen. Moleküle wie P₉R₃, P₁₄R₄ und P₁₆R₂ wurden bereits massenspektroskopisch nachgewiesen^[90, 103]. Das zu P₁₆R₂ gehörende Anion P₁₆²⁻ (Abb. 8e) – es ist das bisher größte Phosphidion – konnte vor wenigen Wochen als Ph₄P⁺-Salz abgefangen werden^[106]. Der Cluster P₁₆²⁻ läßt sich als Kon-

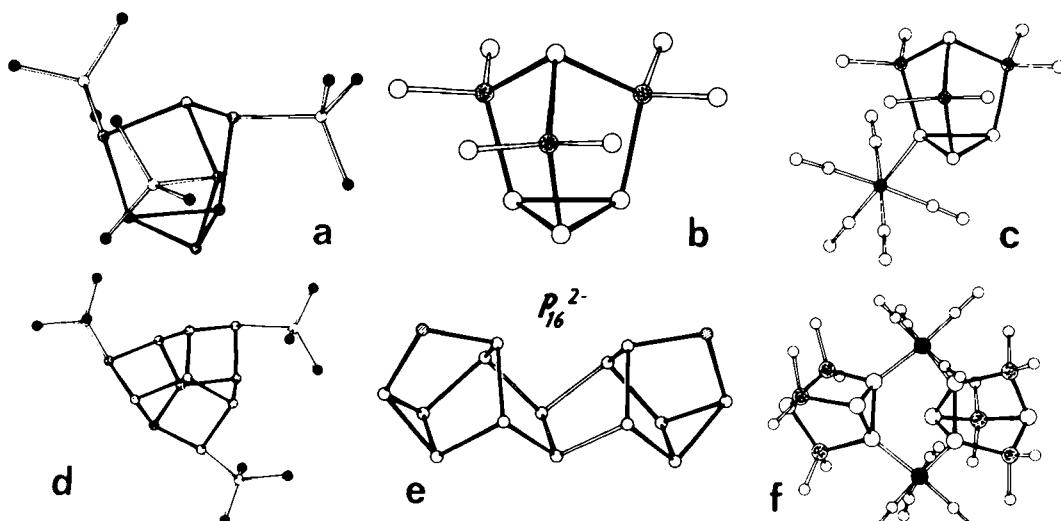


Abb. 8. Clustermoleküle P₉R₃ und As₇R₃ (a), P₄Si₂R₆ (b), P₁₁R₃ (d); Metall(0)-Komplexe mit P₄Si₂R₆ als Liganden (c, f) sowie das neue Polyanion P₁₆²⁻ (e) (vgl. Text).

durch die Verwendung von Kronenethern^[77, 81, 83, 89]. *Kummer* et al. erhielten Sn₉⁵⁻ und Ge₉⁵⁻ aus Ethyldiamin in Form solvatisierter Salze^[92]. Der letzte wichtige Schritt zu substituierten Molekül-Clustern ist bisher nicht gelungen. Denkt man auch an die tetraedrischen Cluster Si₄⁴⁻ oder den Si₄-Stern (vgl. Abschnitt 6), so sollte keine Anstrengung zu groß sein.

Nach der Entdeckung der polycyclischen Phosphide war es bald möglich, diese in P₇H₃, P₁₁H₃ und andere Phosphane umzuwandeln^[5]. Auch wurde klar, daß die gelben, unlöslichen Stockschen Phosphanen je nach umgesetztem Phosphid ganz unterschiedlichen Charakter haben [(PH)_x aus NaP mit P³⁻-Kette; P₇H₃ aus Na₃P₇ mit P₇³⁻-Gruppe]. Erst 1979 gelang *Baudler* et al. die Gewinnung des farblosen P₇H₃ in prä-

densationsprodukt von P₇³⁻ und P₉³⁻ aufzufassen. Das Ammoniumsalz ist übrigens das erste Polyphosphid ohne Metallation und weist wegen seines Lösungsverhaltens einen Weg zur Synthese von Polyanionen bei tieferen Temperaturen.

Ein Teil der genannten Cluster-Moleküle sind hervorragende Komplexbildner für Metallcarbonyle^[107, 109] (vgl. Abb. 8c, f). Ihre Reaktivität ist vielversprechend, und die Chiralität von P₇R₃ sowie von P₁₁R₃ könnte für selektive Synthesen bedeutsam werden.

8. Kondensierte Polyanionen

Die Kondensation von Ketten zu Ringen und schließlich zu Netzen sowie die Kondensation polycyclischer Anionen

führt unter gleichzeitig fortschreitender Oxidation sukzessive zu den Strukturen der Elemente. So zeichnen sich direkte Linien von den unterschiedlichen Strukturen der kondensierten Anionen zum Hittorfischen Phosphor, zum schwarzen Phosphor, zum grauen Arsen und auch zu möglichen neuen Formen der dreibindigen Elemente ab^[5].

Schon an den eindimensional unendlichen Ketten zweibindiger Atome und den Kettenbruchstücken ist gezeigt worden, daß bei gleicher Anzahl homonuclearer Bindungen und bei konstanten Bindungswinkeln verschiedenartige Strukturen aufgrund unterschiedlicher Konformationen, z. B. durch veränderte Torsionswinkel, auftreten können. Bei höher kondensierten Systemen ist die Zahl struktureller Möglichkeiten noch größer. Sechsringe können in der Sessel- oder der Bootform auftreten, und die weitere Verknüpfung ist bei tetraedrischen oder auch ψ -tetraedrischen Atomen äquatorial und axial möglich (Abb. 9). Die Polyphosphide, -arsenide und -antimonide, aber auch Silicide, Germanide und Stannide^[7a, 110] bieten eine Fülle eindrucksvoller Beispiele.

Die Strukturen des orthorhombischen schwarzen Phosphors und des rhomboedrischen grauen Arsens unterschei-

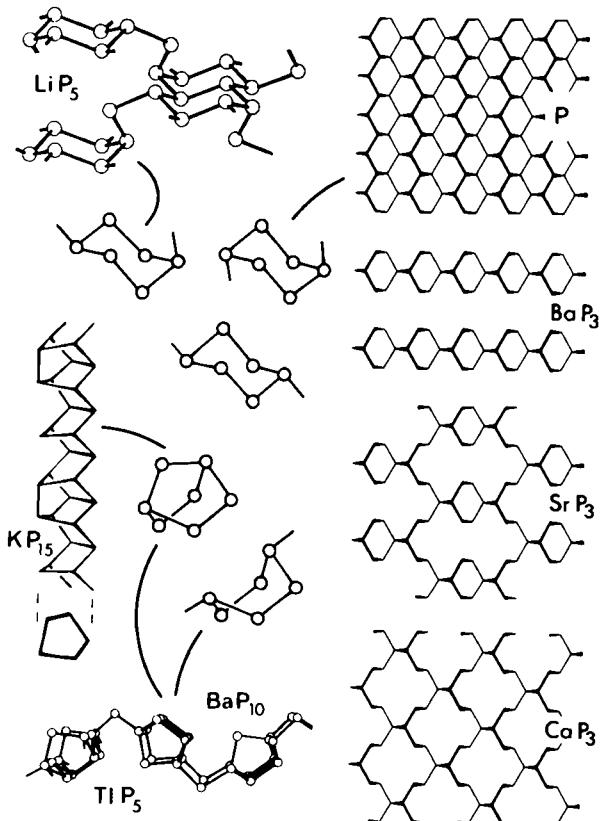


Abb. 9. Kondensierte Polyanionen als Derivate des schwarzen Phosphors, des grauen Arsens und des Hittorfischen violetten Phosphors (vgl. Text).

den sich bekanntlich nur dadurch, daß die Verknüpfung der kondensierten Sechsringe in Sesselkonformation bei der Arsenstruktur ausschließlich äquatorial, bei der Struktur des schwarzen Phosphors aber partiell axial erfolgt. Dies führt im einen Fall zu einer relativ schwach gewellten, im anderen Fall zu einer stark gewellten Schichtstruktur. In den Phosphiden, Arseniden und Antimoniden MX_3 der zweiwertigen Metalle ist die Struktur des schwarzen Phosphors so modifiziert, daß ein Viertel der dreibindigen Atome aus dem zweidimensionalen Verband entfernt wurde. Dadurch entstehen

Strukturen, die entsprechend der Formulierung X_3^{2-} nur noch ein (3b) X^0 und zwei (2b) X^- enthalten. Der Gesamteinindruck einer Struktur mit stark gewellten zweidimensional unendlichen Polyanionen bleibt bestehen^[5]. Auch sind die Positionen der das Polyanion aufbauenden Atome im Vergleich zu denen im schwarzen Phosphor nahezu unverändert. In der Anordnung der Lücken unterscheiden sich jedoch die Strukturen von CaP_3 ^[66], SrP_3 ^[111] und BaP_3 ^[112]: Sind im ersten Fall sämtliche Sechsringe aufgelöst, so existiert im zweiten Fall noch ein Teil dieser Ringe, und im dritten Fall verbleiben sogar eindimensional unendliche Ketten linear kondensierter Sechsringe (Abb. 9).

In der Struktur von LiP_5 ^[1120] hingegen werden Bänder kondensierter Sechsringe in der Sesselform durch zweibindige P-Atome miteinander verknüpft, die zu gleichen Teilen äquatoriale und axiale Positionen einnehmen. Diese Struktur ist gewissermaßen ein Bindeglied zwischen den Strukturen des schwarzen Phosphors und des grauen Arsens.

Liegen die Sechsringe in der Bootform vor, so fehlt die bei LiP_5 realisierte Möglichkeit einer axial-äquatorialen Verknüpfung in 1,4-Stellung, weil bereits nach der Besetzung einer axialen Position das Boot zu einer Norbornan-Struktur geschlossen wird (Abb. 9). Diese E_7 -Einheiten können in verschiedener Weise verknüpft sein, wie die Beispiele KP_{15} , $HgPbP_{14}$, TiP_5 und BaP_{10} zeigen^[114-117]; in deren Strukturen finden sich solche Einheiten als Teile charakteristischer eindimensional unendlicher Röhren mit fünfeckigem Querschnitt. Weitere Bauteile sind schon bekannte Strukturlemente, wie z. B. der As_4S_4 -Molekültyp, der in KP_{15} als P_8 -Einheit mit vier äquatorialen Verknüpfungen in *trans*-Stellung auftritt (Abb. 10c). Auf die Analogie dieser Einheit zu einem (hier polymeren) Octaphosphpha-Cunean ist in Abschnitt 6 eingegangen worden. Die Strukturen von TiP_5 und BaP_{10} enthalten als ergänzende Baueinheiten Sechsringe in der Bootform mit 1,4-äquatorialer Verknüpfung, eine Konfiguration, die dort zur Verknüpfung der fünfeckigen Röhren zu zweidimensional unendlichen Schichten führt.

Das oben erörterte E_7 -Norbornan läßt sich auf vielfältige Weise verknüpfen: Ist von den sieben Atomen eines zweibindig und sind die restlichen dreibindig, so kann das zweibindige Atom entweder als Brückennatom über dem Sechsring Glied beider Fünfringe sein, oder es gehört nur zum Sechsring; zur Bildung weiterer Bindungen sind vier Atome sowohl in äquatorialer als auch in axialer Richtung befähigt (Abb. 10a). Befindet sich das zweibindige Atom in der Brückennposition und sind die Einheiten äquatorial verknüpft, entsteht eine lineare Struktur; sind sie sowohl äquatorial als auch axial verknüpft, so entsteht eine zweidimensionale Anordnung. Diese beiden Elemente beherrschen die Strukturen von K_4IP_{21} und Rb_4IP_{21} ^[5, 56, 118].

Durch gegenseitige Absättigung 1,3-ständiger axialer Bindungen kann ein Dreiring geschlossen werden und sich das in Abschnitt 6 diskutierte Nortricyclen-System bilden, welches für P_4S_3 und die Anionen X_3^{2-} typisch ist. Hier nun wird dieses System allerdings noch an zwei Positionen verknüpft, so daß im Falle der Polyphosphide das Polyanion $[P_7]^{1-}$ entsteht. Diese Struktur ist typisch für die Heptaphosphide mit großen Alkalimetallionen RbP_7 und CsP_7 ^[5, 118]. Die bisher hypothetische monomere Form des Anions $[P_7]^{1-}$ wird formal durch nochmaligen Ringschluß erhalten; als Prismanderivat ist sie besonders interessant. Die Verknüpfung der polymeren Kette $[P_7]^{1-}$ kann durch Zufuhr von

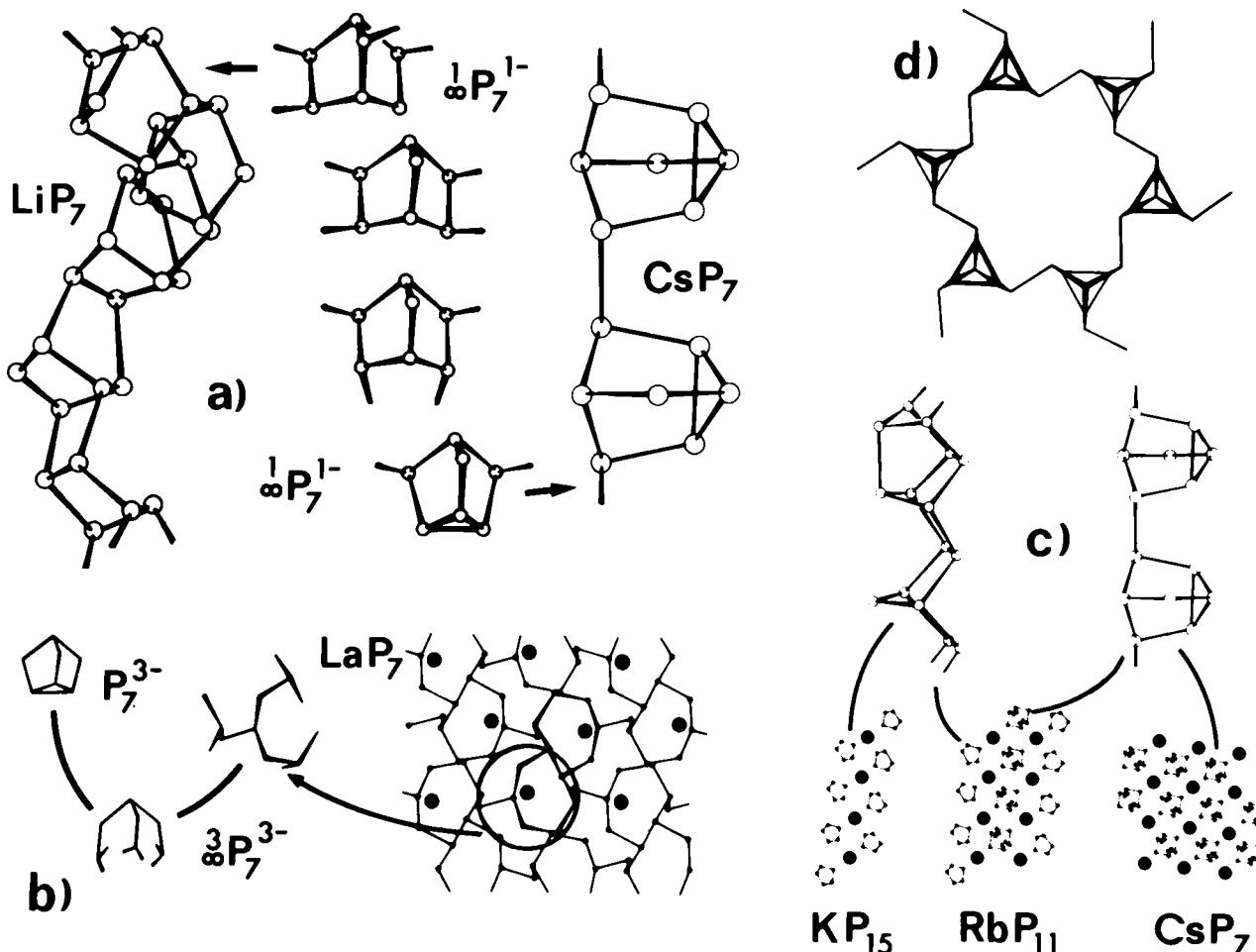


Abb. 10. Kondensierte Polyanionen aus P_7 - und P_n -Clustern. a) Verknüpfungsvarianten von $(3b)_6(2b)\text{P}_7^{1-}$; sie führen zur helicalen LiP_7 -Struktur und zur linearen CsP_7 -Struktur, aus der durch einen weiteren Ringschluß das monomere P_7^{1-} -Prismanderivat entstehen könnte. Die beiden mittleren Norbornan-Analoga bauen die zweidimensionale Struktur von K_4P_{21} auf. b) Das Nortricyclen P_7^{3-} bildet nach Ringöffnung die dreidimensionale polymere LaP_7 -Struktur. c) Kombinationen der translations-kommensurablen Einheiten P_{15}^{1-} und $(\text{P}_7^{1-})_2$ zur RbP_{11} -Struktur. Eine Besonderheit der P_{15}^{1-} -Struktur ist die P_n -Einheit, welche als polymere Form eines Octaphosphacuneans betrachtet werden kann. d) Sechsring aus P_7 -Clustern, der mit seiner Sesselkonformation und den exocyclischen Bindungen einen hypothetischen „Superphosphor“ vom Typ des grauen Arsens aufbauen könnte.

zwei Elektronen gelöst werden. Dabei entsteht das isolierte Anion P_7^{3-} . Diese Einheit muß natürlich nicht unbedingt molekular sein, sie kann durch Aufbrechen des Dreirings auch polymerisieren. In dieser Form baut sie den Raumnetzverband des Polyanions P_7^{3-} von LaP_7 und CeP_7 auf^[5, 119] (Abb. 10b).

Ist das zweibindige Atom der Einheit X_7^{1-} Glied des Sechsringes, so führt die weitere Verknüpfung zwangsläufig zu einer helicalen Struktur, die für die Heptaphosphide mit kleineren Alkalimetallionen LiP_7 und NaP_7 typisch ist^[5, 120]. Anhand der Strukturen der Heptaphosphide der Alkalimetalle lässt sich zeigen, daß K^+ für die LiP_7 -Struktur zu groß und für die RbP_7 -Struktur zu klein ist. In Einklang damit gelang es bisher nicht, ein „ KP_7 “ herzustellen; es bildet sich in Gegenwart von Iod nur das „Ersatz- KP_7 “ $\text{KI} \cdot 3\text{KP}_7 = \text{K}_4\text{P}_{21}$ ^[56].

Die Abmessungen der eindimensional unendlich verknüpften P_7^{1-} -Einheiten der RbP_7 -Struktur passen genau zu denen der eindimensional unendlichen fünfeckigen Röhren vom Typ P_{15}^{1-} , welche die Verbindungen MP_{15} der Alkalimetalle aufbauen (Abb. 10c). Tatsächlich kommen in den Verbindungen RbP_{11} und CsP_{11} beide Einheiten nebeneinander vor, und die geometrische Kommensurabilität läßt erwarten, daß noch weitere Phasen existieren könnten^[5, 118].

Nur wenigen chemischen Elementen blieb es wie dem Phosphor vorbehalten, in großen Mengen produziert und verwendet zu werden, gleichzeitig aber das Geheimnis ihres Aufbaus hartnäckig zu bewahren. Daran haben auch neueste Untersuchungen nichts geändert^[121]. Für den roten Phosphor gilt also: Wo man nichts weiß, da darf man spekulieren! (K. Lorenz). Die strukturelle Vielfalt der Polyphosphide bietet hierfür reichlich Anregungen. So könnten die Cluster P_7^{3-} und P_{11}^{3-} , die mit den drei zweibindigen P-Atomen gerade dreifach polymerisieren, einen „Superphosphor“ aufbauen. Am Modell lassen sich aus den Pseudoatomen $(3b)[\text{P}_7]$ ohne Schwierigkeiten kondensierte Sechsringe (Abb. 10d) und daraus eine zweidimensional unendliche Struktur konstruieren.

9. Mischphasen und Phasenbreiten

Beide Begriffe werden häufig als Alibi für Vernachlässigung verwendet: In Artikeln über Clusterverbindungen und auch in Lehrbüchern werden „intermetallische Verbindungen“, zu denen formal auch ein großer Teil der hier diskutierten gehört, sehr kurz mit dem Hinweis abgetan, sie besäßen häufig große Phasenbreiten. Dies gilt aber tatsächlich nur für sehr wenige Phasen, denn immer häufiger zeigt sich

statt dessen eine Folge eng benachbarter stöchiometrischer Verbindungen. Wahrhaft statistische Verteilungen von verschiedenen Atomen auf äquivalente Positionen sind allenfalls bei hohen Temperaturen der Separierung in passend organisierte Strukturen überlegen. Die Bildung von Clustern – seien sie stark oder schwach gebunden – ist eine der Möglichkeiten, solche strukturellen Anpassungen zu erreichen, und die Cluster oder analoge Strukturbereiche übernehmen dann die Rolle der einzelnen Atome. Man kann also den Zerfall eines Homogenitätsgebietes in nahe benachbarte Phasen als die Bildung einer Verbindungsreihe „höherer Ordnung“ betrachten. Solche Erscheinungen sind bisher viel zu wenig untersucht worden. Mit folgenden Beispielen soll auf den Wert solcher Untersuchungen hingewiesen werden.

Rb_3P_7 , Rb_3P_{11} , Cs_3P_7 und Cs_3P_{11} besitzen praktisch die gleiche Struktur, nämlich eine kubische Li_3Bi -Anordnung, in der die Bi-Atome durch die Zentren von P_7^{3-} oder P_{11}^{3-} ersetzt werden^[122] (vgl. Abb. 11a), wie es z. B. auch bei Na_3PO_4 beobachtet wurde^[123]. Die Orientierung der Anionen ist willkürlich wie in plastischen Phasen. Es gibt nun gute Hinweise auf eine lückenlose Mischkristallreihe $\text{M}_3(\text{P}_7, \text{P}_{11})$, die von besonderer Art ist, denn außer der Ladung haben die Anionen wenig gemeinsam. Eine interessante Frage ist, ob die in Abschnitt 6 beschriebene Reaktion $\text{Na}_3\text{P}_7 + \text{P}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{P}_{11}$ hier in homogener fester Phase abläuft, etwa durch P_4 -Diffusion. Gemischte Ordnungsphasen sind hier noch nicht bekannt, jedoch existiert im System Li/P neben gelbem Li_3P , ein rotes Phosphid LiP_x mit geordneten Anionen P_7^{3-} und P_{11}^{3-} im Verhältnis 2:1 sowie einer weiteren orientierungsfeliger geordneten Gruppe^[124]. Die Verbindungen RbP_{11} und CsP_{11} können ebenfalls als Ordnungsphasen einer Mischkristallreihe zwischen MP_7 und MP_{15} aufgefaßt werden (vgl. Abschnitt 8).

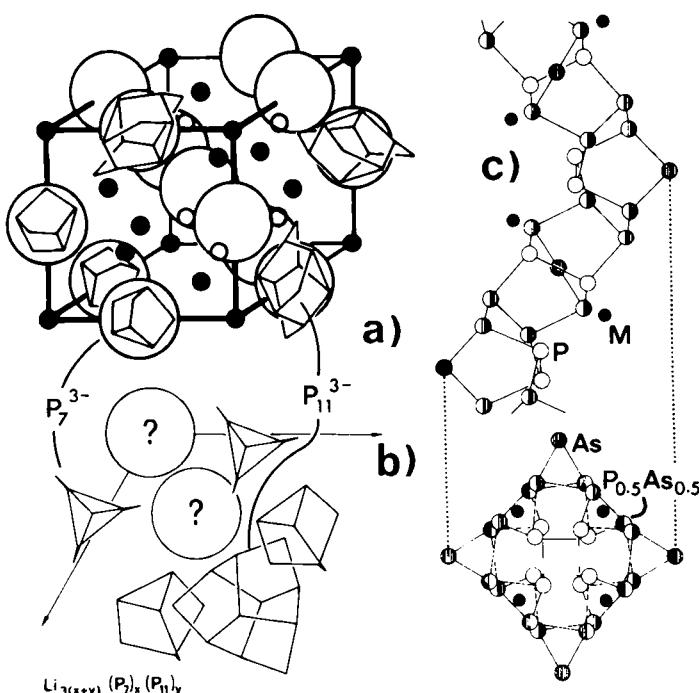


Abb. 11. Mischkristalle: a) Li_3Bi als Mutterstruktur für Cs_3P_7 , Cs_3P_{11} und Mischkristalle $\text{Cs}_3(\text{P}_7, \text{P}_{11})$ mit statistischer Verteilung und Orientierung der Clusteranionen. b) Ausschnitt aus der hexagonalen Struktur des „roten Lithiumphosphids“ LiP_x mit teilweise geordneten P_7^{3-} und P_{11}^{3-} , sowie ungeordneten (?) Polyanionen. c) Struktur der helicalen Polyanionen $[\text{X}]^x-$ in LiX_3 und NaX_3 , mit $\text{X} = \text{P}_{0,5}\text{As}_{0,5}$ (Projektion senkrecht zur und entlang der vierzähligen Helix). Die As-Atome besetzen bevorzugt die peripheren Positionen, die P-Atome den zentralen Teil des Polyanions.

Die ausgeprägte Zwillingsbildung spricht für eine große Mobilität und eventuell für eine Variation der Stöchiometrie bei hohen Temperaturen (Abb. 11a, b).

Mischkristalle mit verschiedenen clusterbildenden Atomen können Informationen über die Funktion der einzelnen Atompositionen liefern. So werden die peripheren Positionen der „P₇³⁻-Helix“ von LiP_7 und NaP_7 bevorzugt durch Arsen besetzt, z. B. in $\text{LiP}_{3,5}\text{As}_{3,5}$ ^[125] (Abb. 11c), während in $\text{EuP}_{3-x}\text{As}_x$, die Präferenz von As für die Positionen der (2b)X weniger stark ist^[126]. EuP bildet die NaCl -Struktur mit Eu^{III} , EuAs aber die Na_2O_2 -Struktur mit Eu^{II} . Mischkristalle mit der EuAs-Struktur reichen bis zu $\text{EuP}_{0,94}\text{As}_{0,06}$, nur der letzte Teilbereich hat EuP-Struktur^[126]. Zwei wichtige Fragen stellen sich hiermit: a) Befolgt die Verteilung der Anionen P_2^{4-} , (PAs)⁴⁻ und As_2^{4-} ein Massenwirkungsgesetz? b) Wie verhält sich das System an der Grenze der Mischreihen bezüglich der Redoxreaktionen
 $2(\text{Eu}^{3+} + \text{X}^{3-}) \rightleftharpoons 2\text{Eu}^{2+} + \text{X}_2^{4-}$?

10. Defektstrukturen

Von den Verbindungen MX_n mit homonuclearen Ketten und Ringen (Abschnitte 4 und 5) können einige als trigonal-prismatische Defektstrukturen beschrieben werden. In diesen Strukturen bilden die Metallatome M trigonale Prismen, in deren Zentren sich die X-Atome befinden. Sehr häufig auftretende Strukturen mit trigonalen Prismen sind der AlB_2 -Typ und der $\alpha\text{-ThSi}_2$ -Typ (Abb. 12). Sie unterscheiden sich durch die gegenseitige Orientierung der M_6 -Prismen, die wegen der drei quadratischen Flächen dieser Polyeder vielfältig variiert werden kann^[127]. Beim hexagonalen AlB_2 -Typ sind alle M_6 -Prismen gleichsinnig orientiert. Die Besetzung aller Zentren durch X-Atome führt zur bekannten zweidimensionalen Honigwabenstruktur von Graphit. Rb_4P_6 ^[55] und Cs_4As_6 ^[56] sind – gemäß $\text{M}_4\text{X}_6\square_2$ – direkte Abkömlinge dieses Al_4B_8 -Typs; ein Viertel der X-Plätze bleibt in geordneter Weise unbesetzt, so daß isolierte, planare X_6 -Ringe entstehen. Die Defekte und ihre Ordnung sind offensichtlich valenzbedingt.

Werden die M_6 -Prismen nach jeder Schicht um 90° gegeneinander gedreht, erhält man den $\alpha\text{-ThSi}_2$ -Typ, der bei vollständiger Besetzung der Prismazentren ein charakteristisches dreidimensionales Netz dreibindiger X-Atome aufweist (Abb. 12). Erfolgt die Drehung nur nach jeder zweiten Schicht, resultiert ein bisher unbekannter tetragonaler MX_2 -Typ, der dreidimensionale Netze gegeneinander verdrehter Bänder aus X_6 -Ringen enthalten würde. Die Verbindungen Eu_3P_4 ^[36], Eu_3As_4 ^[35], Sr_3As_4 ^[34], Eu_2Sb_3 ^[32], Ca_2As_3 ^[31] und Sr_2Sb_3 ^[33] sind Defektstrukturen dieser beiden Strukturtypen mit $\text{M}_3\text{X}_4\square_2$ bzw. $\text{M}_4\text{X}_6\square_2$ ^[128]. Die Ordnung der valenzbedingten Defekte kann dabei zu Ketten unterschiedlicher Länge und Konformation führen (Abb. 12). Das Verbindungspaar Ca_2As_3 und Sr_2Sb_3 erscheint besonders bemerkenswert, da eine chemische Reaktion $\text{X}_3^{10-} + \text{X}_8^{10-} \rightleftharpoons 2\text{X}_6^{8-}$ allein durch Umordnung der Defekte in den M_6 -Prismen ablaufen könnte. Die Suche nach solchen Phasenübergängen wäre sicher lohnend.

Bei der Beschreibung dieser Strukturen als Defekt-Varianten von AlB_2 und $\alpha\text{-ThSi}_2$ erinnerten wir uns daran, daß für die „Disilicide“ der Seltenerdmetalle bis auf wenige Ausnahmen Zusammensetzungen wie $\text{MSi}_{1,7}$ oder $\text{MSi}_{1,4}$ angegeben werden^[127]. Neuere Untersuchungen zeigten: a) Nur $\text{EuSi}_{2,0}$

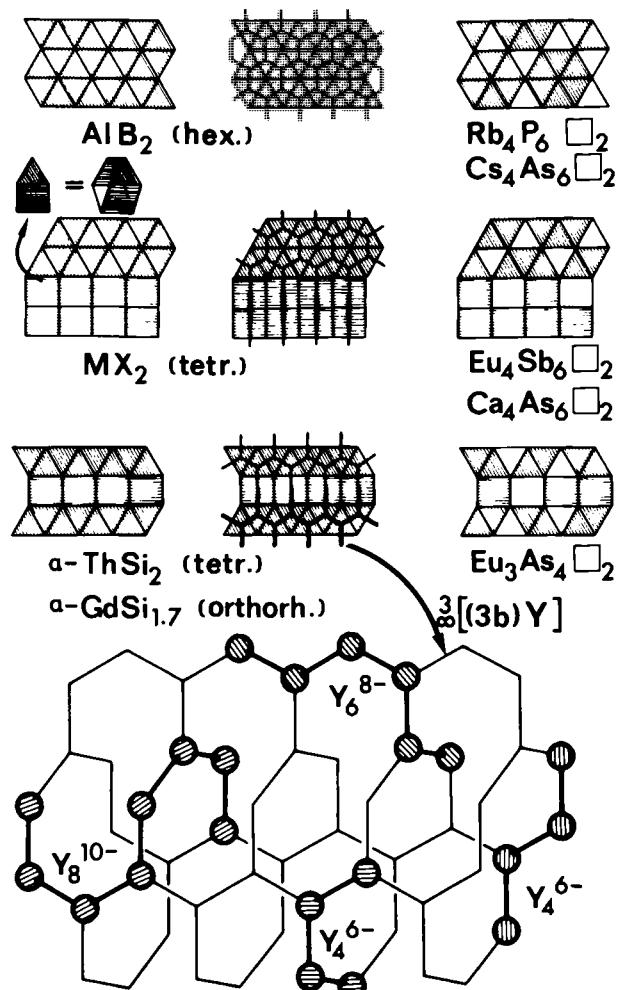


Abb. 12. Strukturen mit Metallprismen vom Typ AlB_2 , $\alpha\text{-ThSi}_2$ und einem hypothetischen MX_2 mit einigen Defektvarianten (oben links: Anordnung der M_6 -Prismen; oben Mitte: Prismen mit dem Anionennetz; oben rechts: Anordnung von Defekten; leere Prismen sind nicht schraffiert). Die Anordnung der Defekte führt bei Rb_4P_6 zu isolierten P_6 -Ringen, in den anderen Strukturen zu verschiedenen anionischen Ketten. Im unteren Teil sind solche Ketten als Ausschnitte der Si-Teilstruktur von $\alpha\text{-ThSi}_2$ dargestellt.

besitzt eine vollständig besetzte tetragonale $\alpha\text{-ThSi}_2$ -Struktur, was zum Bild mit Eu^{2+} und $(3\text{b})\text{Si}^-$ paßt. - b) Die anderen Silicide bilden die defekten orthorhombische Variante von $\alpha\text{-ThSi}_2$ ($\alpha\text{-GdSi}_2$) mit $\text{LnSi}_{1.7}$ (Ln = Lanthanoid) oder den defekten AlB_2 -Typ mit $\text{LnSi}_{1.4}$ ohne merkliche Phasenbreiten. - c) Die Lücken der defekten $\alpha\text{-GdSi}_2$ -Struktur können durch Ni, Cu, Ag, Au, Al, Ga aufgefüllt werden. Die Strukturen sind dann und nur dann tetragonal. Das Auftreten von Defekten paßt zum Bild endlicher $\text{Si}_x^n^-$ -Ketten, denn die zusätzlichen Elektronen von Ln^{3+} sollten Si-Si-Bindungen trennen. Die Länge der $\text{Si}_x^n^-$ -Ketten ist aber hier variabel, und ihre Orientierungen sind fehlgeordnet^[128].

Es existiert also offensichtlich eine Reihe von Verbindungen, in deren Strukturen das Si-Raumnetz des $\alpha\text{-ThSi}_2$ -Typs schrittweise aufgelöst wird; das Endglied der Reihe ist der NbAs-Typ mit isolierten Anionen X^n^- ^[127].

11. Reale und hypothetische Reaktionen in Festkörpern

Dunitz und Bürgi haben gezeigt, wie man aus den Details statischer Kristallstrukturen weitreichende Informationen

über den Ablauf chemischer Reaktionen gewinnen kann^[129]. Verbindungen mit Cluster-Anionen eignen sich ebenfalls für solche Studien. Einerseits ermöglicht der Vergleich von Konfiguration und Konformation der Polyanionen bei Änderung der Kationen Aussagen über die Dynamik der homonuklearen Struktur; die verschiedenen Verbindungen kann man als eingefrorene Reaktionsschritte betrachten und einer Reaktionskoordinate zuordnen. Andererseits sind Phasenübergänge ausgezeichnete Studienobjekte, vor allem wenn sie nach höherer Ordnung ablaufen. Es gibt nur wenige Untersuchungen auf diesem Gebiet, und deshalb sei versucht, Interesse durch einige potentielle Beispiele zu wecken:

1. Die Phosphide MP_{15} und MP_{11} entstehen durchweg als Zwillingskristalle, deren unterschiedliche Orientierung von der Ordnung der Kationen in Kanälen der Strukturen herrühren. Bei hohen Temperaturen kann eine Beweglichkeit der Kationen angenommen werden, die von Änderungen der kovalenten Bindungen im Polyanion begleitet wird.

2. Auf die mögliche Umordnung der X_n -Ketten in Derivaten der $\alpha\text{-ThSi}_2$ - und der AlB_2 -Struktur ist in Abschnitt 10 hingewiesen worden. Die Diphosphide und Diarsenide der Lanthanoide LnX_2 bieten ein ähnliches Beispiel für eine Molekülreaktion im Verlauf einer Phasenumwandlung. Bei tiefen Temperaturen bildet sich der CeP_2 -Typ^[5, 30, 130] mit X_6^{4-} und bei hohen Temperaturen der LaP_2 -Typ^[29] mit $\text{X}_3^{5-} + \text{X}_5^{7-}$ (vgl. Abb. 13a).

3. Th_2P_{11} , die bisher Nichtmetall-reichste Verbindung vierwertiger Metalle, ist ein besonders schönes Beispiel für eine eingefrorene Ringöffnungs-Reaktion nach einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus^[65]. Die Teilstruktur des Polyanions bildet Bänder kondensierter P_6 -Ringe (Bootkonformation) und P_8 -Ringe (C_{2h} -Symmetrie). Zwischen diese sind teils P_6 -Ringe in Sesselkonformation und teils P_3 -Fragmente solcher Ringe eingelagert; die P_3 -Fragmente sind an die Polyanionenbänder gebunden. Im Kristall liegt eine periodische Modulation durch eine Folge geschlossener und geöffneter P_6 -Ringe vor. Diese Modulation ist also valenzbedingt und wird allein durch die Schwenkung einer P—P-Bindung erzeugt, welche den Ring öffnet und die Fragmente unter gleichzeitigem 1,4-Ladungstransfer an das polymere Anion bindet (Abb. 13b). Bei Raumtemperatur sind beide Grenzzustände eingefroren, wobei die Umgebung des „mobilen“ P-Atoms die Konfiguration der Grenzzustände einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion besitzt. Es spricht vieles dafür, daß bei höheren Temperaturen dieser Vorgang im Kristall (eventuell mit wechselnden Modulationswellenlängen) ablaufen kann.

4. Die Pentaphosphide der dreiwertigen Lanthanoid-Kationen LnP_5 enthalten ein Polyanion P_5^{3-} aus kondensierten P_{12} -Ringen. Die Struktur läßt sich aus einer hypothetischen Phosphormodifikation mit kondensierten P_6 -Ringen in der Bootform ableiten^[5, 69, 131]. In der Reihe La – Lu paßt sich dieses Polyanion durch Änderung der P—P-Bindungslängen und durch Konformationsänderungen der Kationengröße schrittweise an (Abb. 13c). $\beta\text{-YbP}_5$ bildet eine dichter gepackte Variante der Struktur, die aus der ersten formal durch gegenseitige Verschiebungen der Kondensationsstellen an den P_{12} -Ringen hervorgeht. Die Strukturen der LnP_5 -Reihe können als Stationen eines Reaktionsweges bei Anwendung von Druck interpretiert werden.

5. Triklines CaP_3 durchläuft bei 990 K einen Phasenübergang in die monokline SrAs_3 -Struktur, und zwar mit einer sehr großen Induktionsperiode^[132]. Bei unveränderten Bin-

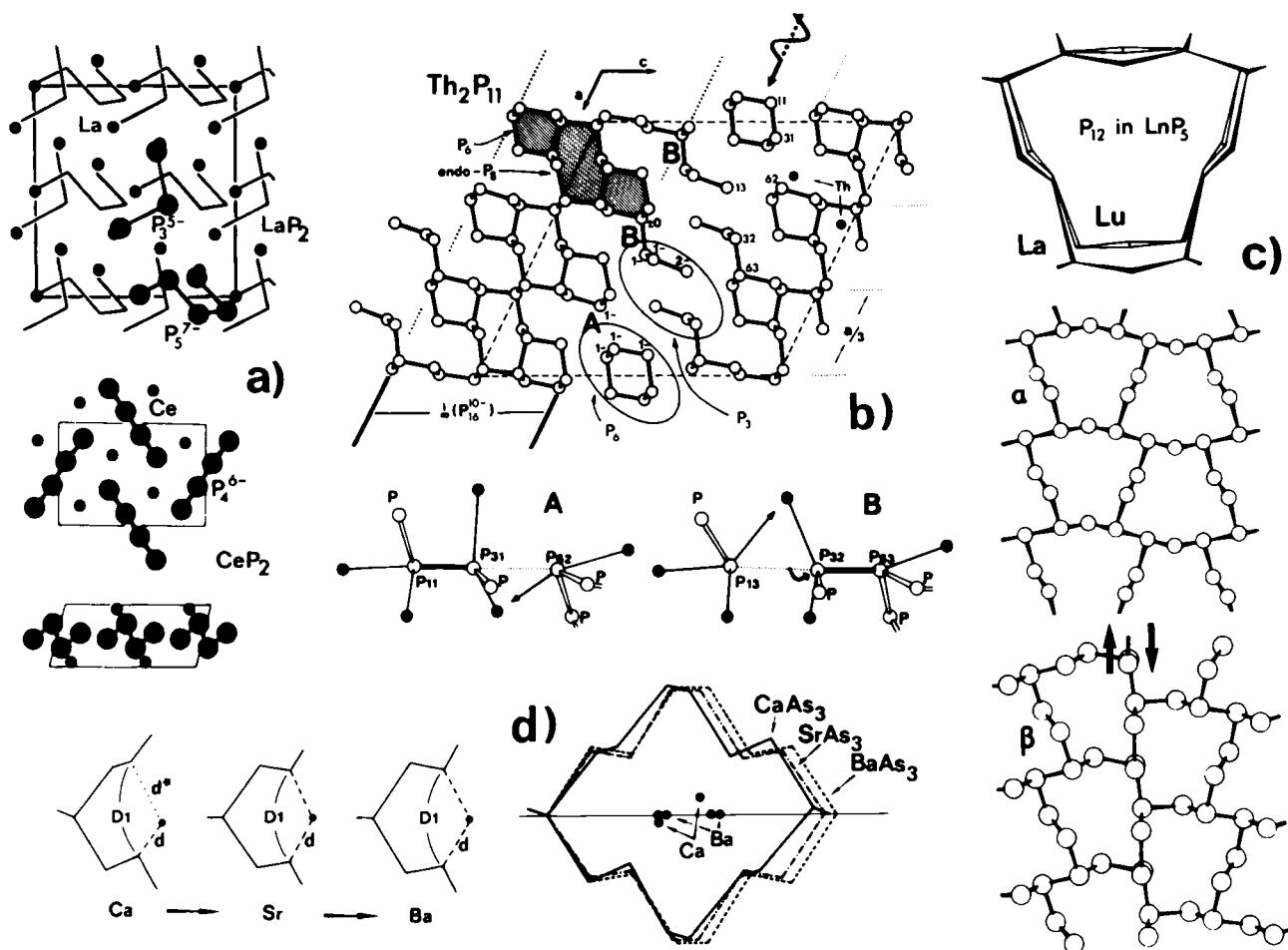


Abb. 13. Festkörperstrukturen als Modelle für Reaktionen und Reaktionswege. a) Hochtemperatur- und Tieftemperaturform von LnP_2 und LnAs_2 mit X_4^+ bzw. $\text{X}_3^- + \text{X}_3^-$. b) Teil der Th_2P_{11} -Struktur mit dem Polyanionenband aus P_6 und P_5 , sowie den eingelagerten P_6 -Ringen und P_5 -Fragmenten. Die Modulation (Pfeil) längs a resultiert aus einer Folge geschlossener (A) und fragmentierter (B) P_6 -Ringe. Die Konfigurationen A und B zeigen die Details einer eingefrorenen $\text{S}_{\text{v}2}$ -Reaktion (Bildmitte). Man beachte den formalen Ladungstransfer. c) Anpassung des P_{12} -Rings an die Größe der Ln^{3+} -Ionen in LnP_5 als Modell für eine Reaktion unter Druck. Beim Übergang von $\alpha\text{-YbP}_5$ zu $\beta\text{-YbP}_5$ findet unter Volumenkontraktion zusätzlich eine Scherung im Polyanion statt. d) Änderung der Konformation der As_{14} -Ringe bei der Substitution von Ca durch Sr und Ba als Schritte einer Phasenumwandlung. Die anomale Änderung der Leitfähigkeit verläuft parallel zur unstetigen Änderung der nichtbindenden As—As-Abstände D1.

dungen im Polyanion finden lediglich konformativ Änderungen statt. Die Einzelheiten wurden noch nicht untersucht, jedoch ist T_c z. B. in der isostrukturellen Mischkristallreihe $\text{Ca}_x\text{Eu}_{1-x}\text{As}_3$ schrittweise veränderbar^[133]. Stationen des vermuteten Reaktionsweges werden durch CaAs_3 (triklin), SrAs_3 (monoklin) und BaAs_3 (monoklin) repräsentiert (Abb. 13d). Dabei ist besonders bemerkenswert, daß in der genannten Reihe ein Übergang von einem Halbleiter zu einem Metametall und wieder zu einem Halbleiter erfolgt, was mit der Änderung eines Abstandes zwischen nicht miteinander verbundenen Atomen im Polyanion As_{14}^{2-} zusammenhängt^[134].

12. Die elektrostatische Behandlung von Clusterverbindungen

Begriffe wie Ionen oder gar Ionenbindung entlocken den Kollegen von der herrschenden „kovalenten Zunft“ nur ein zynisches Lächeln. Wie immer in Zeiten einer übermächtigen Glaubenslehre muß sich also der Bauer ducken, dem Teufel abschwören und diesen nur insgeheim in Rechnung stellen. Wer zu Lebzeiten ernten will, kann schließlich auf die ab-initio-Theorie des Wetters nicht warten. Chemiker, wie Bauern, glauben bekanntlich an Regeln, verstehen aber diese listig nach Bedarf zu deuten.

Die im vorliegenden Aufsatz diskutierten Verbindungen mit homonuklearen Verknüpfungen haben mit elektrostatisch ausgeglichenen Systemen eigentlich nichts zu tun, denn hier sind die im Bild formaler Ionen gleichgeladenen Teilchen direkt benachbart. Nun hat Kapustinskii auf ein merkwürdiges Phänomen hingewiesen^[135]: Die Bildungsenthalpie fester Stoffe kann mit hinreichender Genauigkeit aus dem Born-Haber-Cyclus berechnet werden, wenn man für den Übergang $a \text{M}^{m+}(g) + b \text{X}^{n-}(g) \rightarrow \text{M}_a\text{X}_b(s)$ – wie die Struktur des Produkts auch sein möge – den Ansatz $U_K = k \cdot A \cdot \nu \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot R^{-1}$ verwendet (k = Konstante; A = Born-Abstoßung; ν = Summe der Ionen $a+b$; z_i = Ladung der Ionen, z. B. $m+$ und $n-$; R = Abstand $\text{M}-\text{X}$, z. B. Summe der Ionenradien). Ersetzt man $\nu z_1 z_2$ durch $\sum z_i^2$, so ergibt sich direkt der Zusammenhang mit den Gitterpotentialen der einzelnen Ionen^[136]. Entscheidend ist, daß die Konstante k neben einigen Konversionsfaktoren *lediglich* die Madelung-Konstante der NaCl-Struktur enthält [$k \sim \frac{1}{2} \text{MF}(\text{NaCl}) = 0.8738$], d. h. bezüglich der Gesamtenergie: „Alles ist Kochsalz!“ Mit anderen Worten, die Natur leistet nicht mehr als notwendig! Wie die Details einer realen kristallinen Struktur $\{\text{M}^{m+}\text{X}^{n-}\}_{\text{real}}$, wie groß die effektiven Ladungen $\delta+$ und $\delta-$ und die kovalenten Bindungsanteile auch sein mögen, es ist energetisch nichts anderes, als wenn starre Partikeln mit der Bilderbuchladung $m+$ und $n-$ auf die für kondensierte Phasen typischen Abstände R zu einer NaCl-Struktur zu-

sammengefügt würden. Für die im Born-Haber-Cyclus einzusetzende Gitterenergie U_{BH} einer Verbindung MX gilt demnach:

$$U_{BH}(\text{MX-Realstruktur}, \delta+, \delta-) = U_K(\text{NaCl-Struktur}, 1+, 1-)$$

Ich möchte an dieser Stelle anmerken, daß Klemm bereits 1931 z. B. für Tetraederstrukturen „effektive Madelung-Konstanten“ angegeben hat, die solche Strukturen energetisch NaCl-ähnlich machen^[138]. Die damals gerade anbrechende „Epoche der Kovalenz“ war aber einem Weiterspinnen dieser Gedanken hinderlich.

Schon früher war gezeigt worden: Für Niobmonoxid NbO (vgl. [2]), dessen Struktur unabhängig von den kovalenten Nb—O-Bindungen wesentlich durch die Nb—Nb-Bindungen geprägt ist, ergibt sich überraschend aus der experimentellen Bildungsenthalpie ΔH_f eine „experimentelle“ Gitterenergie U_{ex} , die gerade so groß ist, wie sie NbO mit Nb^{2+} und O^{2-} in der NaCl-Struktur hätte. Berechnet man andererseits die elektrostatische Gitterenergie der realen Struktur mit den „idealen“ Ladungen 2+ und 2- (MAPLE nach Hoppe^[137]), so ergibt sich aus U_K und MAPLE eine Differenz von $\Delta E = 560 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, die durchaus der Energie der gesamten Metall-Metall-Bindung eines Nb_6 -Clusters entsprechen könnte:

$$U_{BH} = U_K = \text{MAPLE} + \Delta E$$

mit $\text{MAPLE} \approx U(\text{MX-Realstruktur}, 2+, 2-)$ und $\Delta E \approx \text{nicht-elektrostatische Anteile der Gitterenergie}$.

Unklar bleibt aber zunächst, wie in solchen M_6 -Clustern die Energie auf die einzelnen Bindungen zu verteilen ist. Dagegen folgen Cluster der Hauptgruppenelemente jedoch weitgehend den einfachen Bindungsregeln. Deshalb wurden für die im folgenden skizzierten Rechnungen binäre Verbin-

Tabelle 1. Homonucleare Bindungsenergie $\Delta E(X-X)$ aus elektrostatischen Rechnungen. Zur Definition von MAPLE und U_K vgl. Text und Abbildung 14. Die Born-Abstoßung wurde nicht berücksichtigt. R ist der Abstand MX einer NaCl- bzw. CaF₂-Struktur gleichen molaren Volumens. Der Faktor m berücksichtigt die Anzahl der X—X-Bindungen pro Formeleinheit.

MX	Lit.	MAPLE [a]	U_K [a]	R [pm]	ΔE [a]	m	$\Delta E(X-X)$ [a]
NaSi	[50]	492	838	290	346	0.67	231
KSi	[16]	430	769	316	339	0.67	227
RbSi	[16]	393	744	326	351	0.67	235
CsSi	[16]	354	720	338	366	0.67	245
NaGe	[50]	514	824	295	310	0.67	208
KGe	[16]	457	760	320	303	0.67	203
RbGe	[16]	424	736	330	312	0.67	209
CsGe	[16]	390	710	342	320	0.67	214
NaP	[28]	635	871	279	236	1	236
KP	[28]	531	803	302	272	1	272
LiAs	[105]	776	926	262	150	1	150
NaAs	[94]	657	839	289	182	1	182
KAs	[94]	558	772	314	214	1	214
NaSb	[105]	640	783	310	143	1	143
KSb	[113]	551	722	336	171	1	171
RbSb	[140]	526	697	348	171	1	171
CsSb	[140]	489	678	358	189	1	189
PtAs ₂ [b]	[141]	2628	2824	258	196	1	196
PtBi ₂ [b]	[141]	2379	2517	289	138	1	138
Na ₂ O ₂	[142]	876	1048	231	172	2	344
K ₂ O ₂	[142]	735	908	267	173	2	346
Rb ₂ O ₂	[142]	675	864	281	189	2	378
Cs ₂ O ₂	[142]	631	818	297	187	2	374
α -Na ₂ S ₂	[143]	770	860	282	90	2	180
β -Na ₂ S ₂	[143]	772	861	282	89	2	178
K ₂ S ₂	[143]	659	778	312	119	2	238
BaS ₂ [b]	[144]	2042	2284	306	242	1	242
FeS ₂ [b]	[145]	2916	3110	234	194	1	194
CaC ₂ [b]	[145]	2209	2807	249	598	1	598

[a] $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. [b] $d_4(\text{CaF}_2)$; M(2+), X(1-).

dungen des Typs MX herangezogen: z. B. NaS (Na_2S_2), NaP mit P^{1-} , NaSi mit Si_4^{4-} und alle homologen Verbindungen. Sie haben das formale Anion X^1 gemeinsam, dem aber unterschiedliche homonucleare X—X-Kontakte zukommen (Abb. 14). Für die realen Strukturen wurde die Gitterenergie MAPLE der Anordnung $\{\text{M}^{1+}\text{X}^1\}_{\text{real}}$ berechnet und von der nach Kapustinskii berechneten U_K einer hypothetischen NaCl-Struktur abgezogen. Zur Berechnung von U_K wurde R aus den realen Molvolumina V_m als Abstand M—X in einer NaCl-Struktur des Volumens $4V_m$ ermittelt. Die Differenzen ΔE stimmen überraschend gut mit den üblichen homonuclearen Bindungsenergien überein^[139] (Abb. 14). Die Bindigkeit der Atome in den Polyanionen wurde auf klassische Weise gezählt, danach enthält z. B. das Tetrahedran Si_4^{4-} sechs Si—Si-Bindungen. Die einzelnen Werte für die verschiedenen Verbindungen streuen nur wenig (Tabelle 1), zeigen aber einen gewissen Gang $\Delta E \sim R$. Das hängt damit zusammen, daß bei konstanten homonuclearen Bindungslängen die Clusteratome sich *relativ* immer näher kommen, je größer die Elementarzelle oder der Abstand M—X ist. Ob dies tatsächlich auf ansteigende Werte für ΔE hindeutet oder mit abnehmenden effektiven Ladungen ausgleichbar ist oder aber nur von einem Mangel des Verfahrens herrührt, muß noch untersucht werden. Wie dem auch sei, diese elektrostatische Behandlung von Clusterverbindungen verspricht auch für die Metallcluster eine brauchbare Abschätzung der Bindungsenergie für die homonuclearen Bereiche.

Für die O—O-Bindung ergeben die Rechnungen einen Mittelwert von $\Delta E = 361 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, der qualitativ zu dem Modell paßt, daß in den betrachteten Strukturen die abstoßenden Wirkungen freier Elektronenpaare durch den Einfluß der Kationen weitgehend reduziert sind^[139].

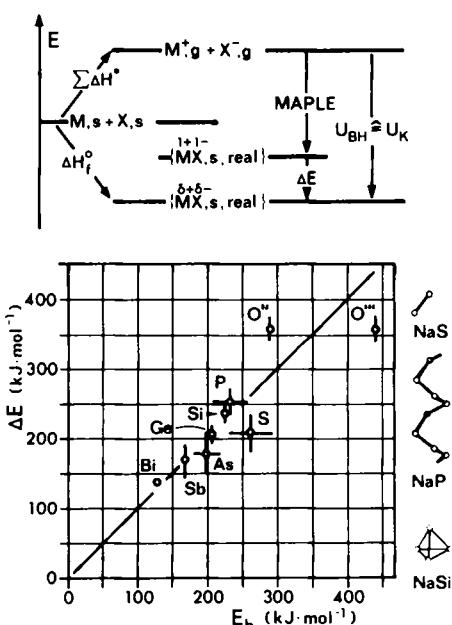


Abb. 14. Oben: Vereinfachter Born-Haber-Cyclus mit der Bildungsenthalpie ΔH_f , den verschiedenen Termen der Anregungsenergie $\Sigma \Delta H^*$ und der Gitterenergie U_{BH} . U_{BH} kann nach Kapustinskii mit U_K gut angenähert werden. U_K sollte sich aus dem Madelung-Anteil der Gitterenergie MAPLE (berechnet für die reale Struktur mit $z = \pm 1$) und der homonuclearen Bindungsenergie ΔE zusammensetzen. - Unten: Korrelation von ΔE mit der homonuclearen Bindungsenergie E_b [139] für Verbindungen der NaS-, NaP- und NaSi-Familie. Die Schwankungen in ΔE ergeben sich aus den verschiedenen Strukturen (vgl. Tabelle 1). Die Schwankungen bezüglich E_b bei einigen Elementen ergeben sich bei der Berücksichtigung abstoßender elektronischer Effekte, z. B. O²⁻ und O³⁻ [139].

13. Nochmals: Zur Bindung

Schäfer, Eisenmann und Müller haben vor einigen Jahren die Zintl-Phasen diskutiert^[8a] und dazu auch später viele neue Beiträge geleistet^[146]. Sie befaßten sich auch mit der Frage, bei welchen Verbindungen das Zintl-Konzept offensichtlich versagt, die Verbindungen also schon weitgehend den metallischen Systemen zuzuzählen sind. Hierzu gehören vor allem die Li-Verbindungen der Metametalle^[110], deren Strukturen Varianten der kubisch raumzentrierten Struktur der Metalle sind. Zwar treten noch Cluster X_n der Metametalle auf, jedoch entspricht die Valenzsumme häufig nicht mehr dem Konzept formaler Ionen. Man hat diesen Effekt mit den zueinander passenden Metall-Radien von Li und X erklärt^[147, 148], also mit Begriffen metallischer Phasen. Andererseits wurde aber auch eine merkliche Abhängigkeit der $X-X$ -Abstände von der Elektronegativität $\chi(M)$ beobachtet^[8a], die z. B. gerade mit Lithium zu kleineren Abständen d_{XX} führt. Diese Verkleinerung von d_{XX} kann sowohl auf eine Reduzierung der effektiven Ladungen als auch auf eine Erhöhung der klassischen Bindungsordnung nach Pauling^[149] zurückgeführt werden. Beide Effekte sind voneinander abhängig. Das elektronegativste Alkalimetall Lithium bildet zugleich das kleinste und somit am stärksten kontrapolarisierende Kation. Die Verminderung der Anionenladung betrifft vor allem die bezüglich der $X-X$ -Bindungen antibindenden Elektronenzustände, so daß eine Zunahme der Bindungsordnung n_{XX} resultiert. Bevor man also diese Stoffe in die Kiste der intermetallischen Phasen einsortiert und damit einfachen Valenzbetrachtungen entzieht, sollte man sich daran erinnern, daß die meisten dieser Phasen als metallisch-glänzend und spröde beschrieben wurden. Nur wenige sind metallisch-duktil. Die entscheidenden elektrischen Eigenschaften wurden kaum untersucht^[150]. Wir haben kürzlich für einige solcher spröder Li-Phasen Halbleiterverhalten festgestellt, z. B. für das früher als Li_2Si angesehene violette $Li_{2,3}Si$ ^[151]. Die diamagnetische Phase enthält Si_2 -Hanteln und besitzt als $Li_{4,6}Si_2$ eine defekte M_5X_2 -Struktur ohne Anzeichen einer signifikanten Phasenbreite ($\rightarrow Li_{1,4}Si_6$).

Einige Beispiele sollen verdeutlichen, daß das Konzept der Bindungsordnungen auch bei den Zintl-Phasen zu interessanten Zusammenhängen führt. Die Bindungsordnung n gewinnt man durch einen Vergleich der Bindungslängen d_n und d_1 nach Pauling^[149] ($d_n = d_1 - k \cdot \log n$; $k = 60-71$ pm) oder Donnay-Allmann^[152] ($n = \{d_1/d_n\}^{1/5}$). Beide Ausdrücke sind äquivalent, wie sich durch Umformung zeigen läßt. Bei den Li-Stanniden^[110] (Tabelle 2) können mit der vereinfachten Mooser-Pearson-Beziehung^[17] die erwarteten mittleren Bindungsordnungen \bar{n}_{XX} aus der Elektronensumme der Verbindung Σe , der Anzahl der „Anionen“ m_X und der in der Struktur beobachteten mittleren Anzahl homonuclearer „Bindestriche“ \bar{b}_0 der Anionen X ermittelt werden:

$$\bar{n}_{XX} = \bar{b}_c / \bar{b}_0, \quad \bar{b}_c = 8 - \Sigma e / m_X.$$

Aus \bar{n} und den mittleren Abständen \bar{d}_{XX} ergibt sich mit der Pauling-Formel übereinstimmend $d_1(Sn) = 301$ pm (Tabelle 2). Die Werte \bar{n}_{XX} sind offenbar mit der Variation der Abstände d_{XX} konsistent. Allerdings ist d_1 um 20 pm größer als der bekannte Einfachbindungsabstand $d_1(Sn) = 281$ pm. Dies findet man auch bei den Polyanionen anderer Elemente. So ist z. B. $d_1(Sb) = 286$ pm um 12 pm größer als $d_1(Sb) = 274$ pm^[140] (vgl. auch Li_2Sn_5 ^[8a] mit β-Sn). Man kann also mit ei-

Tabelle 2. Effektive Bindungsordnungen \bar{n}_{XX} , formaler Einfachbindungsabstand in Polyanionen $d_1(X^-)$ und Differenz Δd_1 zum Einfachbindungsabstand neutraler Atome $d_1(X)$ [vgl. Text].

Lit.	$\bar{d}(X^-X)$ [pm]	Σe	\bar{b}_c	\bar{b}_0	\bar{n}_{XX}	$d_1(X^-)$ [a] [pm]	Δd_1 [pm]	
Li ₂ Sn ₃	[110]	294	19	1.67	1.33	1.25	301	20
Li ₂ Sn ₂	[110]	288	13	1.50	1.00	1.50	300	19
Li ₁ Sn ₃	[110]	286	33	1.40	0.80	1.75	303	22
Li ₂ Sn ₂	[110]	300	15	0.50	0.50	1.00	300	19
Li ₁₄ Si ₆	[151]	233	38	1.67	1.00	1.67	248	13
Li ₁₂ Si ₇	[58]	237	40	2.29	1.86	1.23	244	9

[a] $k = 70$ pm.

ner Vergrößerung der homonuclearen Abstände um 10–20 pm rechnen, wenn formale Anionen X^- anstatt neutraler Atome X^0 direkt gebunden sind. Wird dies bei den zu erwartenden Abständen $d_1(X^-)$ berücksichtigt, so erhält man eindeutige Anzeichen für höhere Bindungsordnungen, die eine Zuordnung der Zintl-Phasen zu den normalen Valenzverbindungen auch dann noch erlauben, wenn die pure Anzahl topologischer Verknüpfungen dies verbietet. Der einfache Vergleich von $d(X^-—X^-)$ mit den Abständen in den Elementen X ist ohnehin wenig sinnvoll. Erst wenn sowohl nähere als auch weitere Kontakte berücksichtigt werden, ergeben sich z. B. für P, As, Sb, Bi unter der Bedingung $\Sigma n = 3$ die Normabstände $d_1(X) = 2 r_{cov}$. In diesen Elementen ist also auch bei den kürzeren Abständen $n < 1$. Diesen Effekt hat schon Pauling bei der Ableitung der metallischen Einfachbindungsradien einbezogen.

Auch die oben besprochenen Halbleiter $Li_{14}Si_6$ (Si_2 -Paare) und $Li_{12}Si_7$ (Si_4 , Si_5) erweisen sich in dieser Behandlung als „normal“. Für die Si_2 -Paare entspricht der Abstand von 233 pm wegen der Streckung durch die Ladung der Bindungsordnung $n = 1.67$. Der Si_4 -Stern erscheint mit $\Sigma n = 3.7$ dem Carbonation und die Si_5 -Ringe mit $\Sigma n = 6.2$ dem Cyclopenten vergleichbar^[58].

Zum Schluß sei noch auf SiP_2 verwiesen, das eine Pyrit-Struktur mit kurzen P–P-Abständen (215 pm) hat^[153, 154]. Vor allem der Vergleich mit PtP_2 ($P—P = 223$ pm^[155]) zeigt, daß der effektive Bindungszustand zwischen den Grenzformen ($Si^{4+} + P_2^{4-}$) mit einer P–P-Einfachbindung und ($Si^{2+} + P_2^{2-}$) mit einer P–P-Doppelbindung zu liegen scheint.

14. Plastische Phasen

Kristalle plastischer Phasen sind weich und leicht verformbar. Sie bilden sich aus der Schmelze mit minimalen Wärmeeffekten, denn die Moleküle oder komplexen Gruppen verlieren lediglich ihre translatorischen Freiheitsgrade. Die komplexen Struktureinheiten umgeben häufig die Positionen von Atomen hochsymmetrischer einfacher Strukturen und führen freie oder nur wenig gehinderte Rotationen aus. Für die plastischen Phasen sind ausgesprochen scharfe Röntgenreflexe mit schnell abs fallender Intensität typisch. Von den hier diskutierten Verbindungen gehören z. B. Rb_3P und Cs_3P_{11} (vgl. Abschnitt 9) sowie der weiße Phosphor und $\beta-P_4S_3$ zu diesen Phasen. Während die beiden Phosphide die Struktur der intermetallischen Phase Li_3Bi nachbilden (P_6 und P_{11} umhüllen die Bi-Position), adaptieren P_w und $\beta-P_4S_3$ interessanterweise gerade nicht einfache Metallstrukturen. Im kristallinen weißen Phosphor umgeben 58 P_4 -Tetraeder

die Positionen der 58 Mn-Atome in der ungewöhnlich komplizierten α -Mn-Struktur^[122, 157], im β -P₄S₃ hüllen die Moleküle die Positionen der 20 Mn-Atome in der ebenfalls komplizierten β -Mn-Struktur ein^[122]. Dieses Verhalten führt unmittelbar zur Frage nach einer Mischkristallbildung P₄/P₄S₃, die bisher noch nicht untersucht wurde, die aber eventuell das merkwürdige Verhalten im metastabilen Teil des Systems P/S bei etwa „P₂S“ erklären könnte. Im kristallinen weißen Phosphor liegen vier kristallographisch verschiedene P₄-Tetraeder vor. Sie befinden sich in verschiedenen Kristalfeldern und unterscheiden sich durch ihr Bewegungsverhalten (Abb. 15), was sich NMR-spektroskopisch jedoch nicht nachweisen lässt^[158]. Bei 133 K ist erst einer der P₄-Tetraeder „eingefroren“ (Abb. 15); eine Aufspaltung der NMR-Signale wurde hier einer Symmetrierniedrigung zugeschrieben.

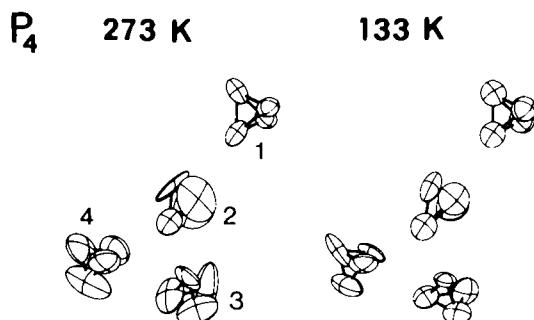


Abb. 15. Die vier unabhängigen P₄-Tetraeder der Struktur des weißen Phosphors bei 273 und 133 K [122]. Die gehinderte Rotation wird durch die Schwingungselipsoide unzureichend beschrieben; man erkennt aber die Veränderungen bei der Abkühlung auf 133 K.

Bei den Verbindungen β -P₄S₃, Rb₃P₇ und Cs₃P₁₁ konnte die Elektronendichte im Bereich der mobilen Cluster bisher nicht im Sinne bevorzugter Orientierung aufgelöst werden. Beim weißen Phosphor gelingt dies, jedoch sind die P—P-Abstände mit 195–200 pm viel zu kurz. Dieser Effekt ist typisch für die ungeeignete algebraische Behandlung des Problems. Das Gleiche gilt auch für die P—P-Abstände im Komplex [(np₃)Ni(P₄)]ⁿ, die ebenfalls nicht real sind^[159].

15. Ausblick

Vor einigen Jahren hatte ich den Eindruck, bei den Clusterverbindungen der Hauptgruppenelemente sei nicht mehr viel zu holen. Die erstaunliche Entwicklung der letzten Jahre hat mich aber eines Besseren belehrt. Unabhängig von den in diesem Beitrag diskutierten Arbeiten möchte ich auf die Untersuchungen von Jeitschko^[160], Schuster^[161] und Schäfer^[146] hinweisen, die – stellvertretend für viele Kollegen in der Welt – bei der Kombination von Hauptgruppenelementen mit Übergangselementen weitere Aspekte zum Problemkreis der homonuclearen Verknüpfungen eröffneten. Die systematische Untersuchung einfacher Stoffsysteme wird auch in Zukunft dem Jäger und Sammler eine Fülle nicht voraussehbarer Erlebnisse bescheren. Wichtig ist dabei natürlich der ungetrübte Blick. Aber mit der richtigen Brille ausgestattet, erkennt man selbst im NaCl Clustereinheiten (Abb. 16).

Clusterverbindungen sind im festen Zustand raffinierte Redoxsysteme und gleichzeitig potentielle Generatoren in-

teressanter molekularer Verbindungen. Die systematische Erforschung der physikalischen Eigenschaften und des chemischen Verhaltens sind gleichermaßen wichtig. Man steht also – wie immer – erst am Anfang. Das hat auch Klemm schon 1943 betont, und zwar mit dem heute noch aktuellen Hinweis, daß man zur Ermittlung physikalischer Daten weniger mit der Methode als vielmehr mit dem widerspenstigen Stoff zu kämpfen habe^[162].

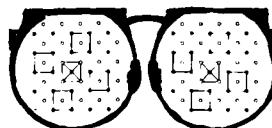


Abb. 16. Brille des Autors zur Entdeckung von Clustern in beliebigen Strukturen.

Ein wichtiges Ziel ist die Überwindung der unnatürlichen Kluft zwischen Molekülchemikern und Festkörperchemikern, zwischen „Molekularisten“ und „Kollektivistern“ also. Die Cluster P₇, As₇, Sb₇, P₁₁, As₁₁, Ge₉, Sn₉, Bi₉, Si₄(I), Si₄(II) etc. sind eindrucksvolle Beispiele für die Sinnlosigkeit aller Versuche, als „Molekularist“ feste Stoffe zu ignorieren und als „Kollektivist“ in festen Stoffen lokale Bindungen in Bändern verschwinden zu lassen. Für das umfassende Verständnis der Relation Stöchiometrie–Struktur–Eigenschaften benötigt man – nach der Ermittlung der Fakten – beides, das unbefangene Ziehen von Bindestrichen *und* das Umspannen von Kugelpackungen mit Netzen. Die Eliminierung von Sprachbarrieren zwischen Chemikern beiderlei Glaubens scheint mir mitunter schwieriger als zwischen Chemikern und Physikern. Gestapelte Koordinationspolyeder und kondensierte Ringsysteme sind nämlich oft das Gleiche.

Die jüngeren Chemiker schließlich haben auch schon als Anfänger das Recht zu erfahren, daß es neben SiCl₄ und SiRR'R'' auch NaSi gibt und daß „intermetallische Phasen“ nichts Unanständiges sind. Sie könnten sonst glauben, die Elemente ließen sich nur von rechts addieren.

Ich danke meiner Frau Christa und meinen drei Töchtern, daß sie mich während der Abfassung dieses Fortschrittsberichtes ertragen haben, meinen Mitarbeitern für ihre aktive Zusammenarbeit über viele Jahre, den Herren Dr. W. Höhle, Dr. R. Nesper, Dr. M. Wittmann und Dr. W. Bensmann für die technische Hilfe und Frau C. Fowler für die Niederschrift. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie möchte ich auch hier für die langjährige Unterstützung meinen Dank aussprechen.

Eingegangen am 17. November 1980 [A 347]

- [1] F. A. Cotton, Q. Rev. Chem. Soc. 20, 389 (1966).
- [2] H. Schäfer, H. G. von Schnerring, Angew. Chem. 76, 833 (1964).
- [3] A. Simon, Chem. Unserer Zeit 10, 1 (1976).
- [4] A. Simon, Struct. Bonding (Berlin) 36, 81 (1979).
- [4a] A. L. Rheingold: Homatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main Group Elements. Elsevier, Amsterdam 1977.
- [5] H. G. von Schnerring in [4a], S. 317.
- [6] J. Gallmeier, H. Schäfer, A. Weiss, Z. Naturforsch. B 24, 665 (1969).
- [7] Mancherlei Hektit bei der Erforschung „aktueller“ Eigenschaften solcher Verbindungen brachte unter anderem die Wiederentdeckung von seit 15 Jahren „verschollenen“ Erkenntnissen (no comment).
- [8] a) H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, Angew. Chem. 85, 742 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 694 (1973); b) R. B. King, Prog. Inorg. Chem. 15, 387 (1972); c) F. A. Cotton, ibid. 21, 1 (1976); d) J. D. Corbett, ibid. 21, 129 (1976); e) H. Vahrenkamp, Struct. Bonding (Berlin) 32, 1 (1977).
- [9] F. A. Cotton, T. E. Haas, Inorg. Chem. 3, 10 (1964).

[*] np₃ = Tris[2-(diphenylphosphino)ethyl]amin.

- [10] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18, 1 (1976).
- [11] J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 5305 (1978).
- [12] W. N. Lipscomb: *Boron Hydrides*. Benjamin, New York 1963.
- [13] H. O. Grimm, A. Sommerfeld, *Z. Phys.* 36, 36 (1926).
- [14] E. Zintl, *Angew. Chem.* 52, 1 (1939); vgl. auch [5] und [8a].
- [15] W. Klemm, *Proc. Chem. Soc. London* 1958, 329; siehe auch in: *Festkörperprobleme*, Vol. III, Vieweg, Braunschweig 1963.
- [16] E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 313, 90 (1961).
- [17] E. Mooser, W. B. Pearson, *Phys. Rev.* 101, 1608 (1956); vgl. die ausführliche Diskussion von A. Kjekshus und T. Rakke, *Struct. Bonding (Berlin)* 9, 45 (1974).
- [18] H. Schäfer, *Diskussionsbemerkung*, Münster 1962.
- [19] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.* 11, 339 (1957).
- [20] H. G. von Schnerring, H. Menke, unveröffentlichte Untersuchungen (1975).
- [21] B. Better, A. Hüttz, G. Nagorsen, *Z. Metallkd.* 67, 118 (1976).
- [22] W. Schmettow, H. G. von Schnerring, Tagung der GdCh-Fachgruppe Festkörperchemie, Gießen 1978; vgl. auch: Y. Wang, L. D. Calvert, E. J. Gabe, J. B. Taylor, *Acta Crystallogr. B* 33, 3122 (1977); F. Hulliger, *Z. Kristallogr.* 150, 125 (1979).
- [23] T. P. Martin, H. Schaber, *Z. Phys.* B35, 61 (1979).
- [24] J. H. C. Hogg, *Acta Crystallogr. B* 27, 1630 (1971); J. H. C. Hogg, H. H. Sutherland, D. J. Williams, *ibid.* B29, 1590 (1973).
- [25] I. J. Hegyi, E. E. Loebner, E. W. Poor, Jr., J. G. White, *J. Phys. Chem. Solids* 24, 333 (1963); J. Goodyear, G. A. Steigmann, *Acta Crystallogr. B* 25, 2371 (1969).
- [26] R. J. Gillespie, J. Passmore, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 17, 49 (1975).
- [27] I. D. Brown, B. D. Cuforth, C. G. Davies, R. J. Gillespie, P. R. Ireland, J. E. Vekris, *Can. J. Chem.* 52, 791 (1974).
- [28] H. G. von Schnerring, W. Höhne, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 456, 194 (1979).
- [29] H. G. von Schnerring, W. Wichelhaus, M. Schulze-Nahrup, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 412, 193 (1975).
- [30] H. G. von Schnerring, W. Wichelhaus, M. Wittmann, Abstr. V. Int. Conf. Solid Compounds of Transition Elements (ICSTE), Uppsala 1976.
- [31] K. Deller, B. Eisenmann, *Z. Naturforsch. B* 31, 1023 (1976).
- [32] G. Chapuis, F. Hulliger, G. Schmelzler, *J. Solid State Chem.* 31, 59 (1980); M. Wittmann, W. Schmettow, D. Sommer, W. Bauhofer, H. G. von Schnerring, Abstr. VI. Int. Conf. Solid Compounds of Transition Elements (ICSTE), Stuttgart 1979.
- [33] B. Eisenmann, *Z. Naturforsch. B* 34, 1162 (1979).
- [34] K. Deller, B. Eisenmann, *Z. Naturforsch. B* 32, 1368 (1977).
- [35] Y. Wang, L. D. Calvert, M. L. Smart, J. B. Taylor, E. J. Gabe, *Acta Crystallogr. B* 35, 2186 (1979).
- [36] M. Wittmann, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [37] H. von Benda, A. Simon, W. Bauhofer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 438, 53 (1978).
- [38] H. G. von Schnerring, H. von Benda, C. Kalveram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 438, 37 (1978).
- [39] A. Rabenau in: J. Wood, O. Lindquist, C. Helgesson, N.-G. Vannerberg: *Reactivity of Solids*. Plenum Press, New York 1977, S. 731 und zit. Lit.
- [40] A. Kjekshus, T. Rakke, *Acta Chem. Scand. A* 28, 99 (1974).
- [41] R. Sieudel, *Angew. Chem.* 87, 683 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 655 (1975).
- [42] K. F. Tebbe in [4a], S. 551.
- [43] H. Endres, H. J. Keller, W. Moroni, J. Weiss, *Acta Crystallogr. B* 31, 2357 (1975).
- [44] W. Saenger, *Angew. Chem.* 92, 343 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 344 (1980).
- [45] A. Rabenau, W. Stoeger, *Angew. Chem.* 90, 627 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 599 (1978).
- [46] E. Hengge in [4a], S. 235.
- [47] M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* 52, 755 (1980).
- [48] H. Quast, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 27, 120 (1979).
- [49] B. Eisenmann, K. H. Janzon, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* 24, 457 (1969).
- [50] J. Wüte, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 327, 260 (1964).
- [51] H. Schäfer, K. H. Janzon, A. Weiss, *Angew. Chem.* 75, 451 (1963); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2, 393 (1963).
- [52] A. Cisar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 16, 2482 (1977).
- [53] T. W. Couch, D. A. Lokken, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 11, 357 (1972).
- [54] C. Davies, R. J. Gillespie, J. J. Park, J. Passmore, *Inorg. Chem.* 10, 2781 (1971); R. K. Muller, D. J. Prince, J. D. Corbett, *ibid.* 10, 1749 (1971).
- [55] W. Schmettow, A. Lipka, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* 86, 10 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 5 (1974).
- [56] W. Höhne, Dissertation, Universität Münster 1975.
- [57] R. C. Burns, R. J. Gillespie, W.-Ch. Luk, D. R. Slim, *Inorg. Chem.* 18, 3086 (1979).
- [58] H. G. von Schnerring, R. Nesper, J. Curda, K.-F. Tebbe, *Angew. Chem.* 92, 1070 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 1033 (1980).
- [59] U. Frank, W. Müller, *Z. Naturforsch. B* 30, 313 (1975).
- [60] G. Rocktaschel, A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 316, 261 (1962).
- [61] B. Eisenmann, H. Schäfer, K. Turban, *Z. Naturforsch. B* 29, 464 (1974).
- [62] K. Volk, W. Müller, *Z. Naturforsch. B* 33, 593 (1978).
- [63] E. Menges, V. Hopf, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* 24, 1351 (1969).
- [64] H. G. von Schnerring, M. Wittmann, *Z. Naturforsch. B* 35, 824 (1980).
- [65] H. G. von Schnerring, M. Wittmann, R. Nesper, *J. Less Common Met.* 76, 213 (1980).
- [66] W. Dahlmann, H. G. von Schnerring, *Naturwissenschaften* 60, 518 (1973).
- [67] K. Deller, B. Eisenmann, *Z. Naturforsch. B* 31, 1550 (1976).
- [68] K. Deller, B. Eisenmann, *Z. Naturforsch. B* 33, 676 (1978).
- [69] W. Wichelhaus, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 419, 77 (1976).
- [70] L. Euler, „Elementa doctrinae solidorum“, in *Novi Commentarii Academiae Scientiarum Imperialis Petropolitanae*, 1758, S. 109–140.
- [71] R. E. Williams, *Adv. Inorg. Radiochem.* 18, 67 (1976).
- [72] D. M. P. Mingos, *Nature (London) Phys. Sci.* 236, 99 (1972); *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 133.
- [73] R. Griner, *Chem. Unserer Zeit* 11, 176 (1977).
- [74] a) G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* 90, 552 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 520 (1978); b) H. Bock, B. Roth, G. Maier, *ibid.* 92, 213 (1980) bzw. 19, 209 (1980); c) G. Rauscher, T. Clark, D. Poppinger, P. von R. Schleyer, *ibid.* 90, 306 (1978) bzw. 17, 276 (1978).
- [75] R. Hoppe, persönliche Mitteilung.
- [76] D. J. Braun, W. Jeitschko, *Acta Crystallogr. B* 34, 2069 (1978).
- [77] P. A. Edwards, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 16, 903 (1977).
- [78] J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 7, 198 (1968).
- [79] R. J. Gillespie: *Molecular Geometric*. Van Nostrand-Reinhold, London 1972.
- [80] A. Simon, *Angew. Chem.* 93, 23 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, Nr. 1 (1981).
- [81] A. Hershaft, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 2, 979 (1963); R. M. Friedman, J. D. Corbett, *Inorg. Chim. Acta* 7, 525 (1973); *Chem. Commun.* 1971, 422.
- [82] L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, J. Strähle, *Chem. Ber.* 109, 3404 (1976).
- [83] C. H. E. Belin, J. D. Corbett, A. Cisar, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 7163 (1977).
- [84] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. A* 154, 1 (1931); E. Zintl, A. Harder, *ibid. A* 154, 47 (1931); E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. B* 16, 183 (1932); E. Zintl, H. Kaiser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 211, 113 (1933).
- [85] A. Lipka, K. Yvon, *Acta Crystallogr. B* 36, 2123 (1980).
- [86] H. G. von Schnerring, W. Beckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 347, 231 (1966).
- [87] M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt, H. Strabel, J. Dobbers, *Naturwissenschaften* 53, 106 (1966).
- [88] W. Schmettow, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* 89, 895 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 857 (1977).
- [89] D. G. Adolphson, J. D. Corbett, D. J. Merryman, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 7234 (1976).
- [90] G. Fritz, W. Hölderich, *Naturwissenschaften* 62, 573 (1975); G. Fritz, R. Uhlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 440, 168 (1978).
- [91] W. Höhne, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 440, 171 (1978).
- [92] M. Baudler, T. Pontzen, J. Hahn, H. Ternberger, W. Faber, *Z. Naturforsch. B* 35, 517 (1980).
- [93] W. Bues, M. Somer, W. Brockner, D. Grünewald, *Naturwissenschaften* 64, 583 (1977).
- [94] H. G. von Schnerring, W. Wichelhaus, W. Höhne, W. Schmettow, M. Wittmann, D. Sommer, J. Curda, C. Mensing, unveröffentlichte Untersuchungen.
- [95] M. Baudler, H. Ternberger, W. Faber, J. Hahn, *Z. Naturforsch. B* 34, 1690 (1979).
- [96] P. C. Minshall, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. B* 34, 1326 (1978).
- [97] H. Thurn, H. Krebs, *Acta Crystallogr. B* 25, 125 (1969).
- [98] W. Höhne, H. G. von Schnerring, *Z. Kristallogr.* 153, 339 (1980).
- [99] W. Wichelhaus, H. G. von Schnerring, *Naturwissenschaften* 60, 104 (1973).
- [100] W. Bues, persönliche Mitteilung (1978).
- [101] W. Wichelhaus, Dissertation, Universität Münster 1973.
- [102] M. S. Somer, Dissertation, Technische Universität Clausthal 1979.
- [103] H. G. von Schnerring, D. Fenske, W. Höhne, M. Binnewies, K. Peters, *Angew. Chem.* 91, 755 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 679 (1979).
- [104] H. G. von Schnerring, W. Bensmann, C. Mujica, V. Manriquez, W. Höhne, unveröffentlichte Untersuchungen (1980).
- [105] D. T. Cromer, *Acta Crystallogr. B* 12, 36, 41 (1959).
- [106] H. G. von Schnerring, V. Manriquez, W. Höhne, *Angew. Chem. und Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.
- [107] G. Fritz, R. Uhlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 456, 59 (1980).
- [108] W. Höhne, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 456, 72 (1980).
- [109] C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* 19, 301 (1980).
- [110] U. Frank, W. Müller, *Z. Naturforsch. B* 30, 316 (1975).
- [111] W. Dahlmann, H. G. von Schnerring, *Naturwissenschaften* 60, 429 (1973).
- [112] H. G. von Schnerring, W. Dahlmann, *Naturwissenschaften* 58, 623 (1971).
- [113] E. Busmann, S. Lohmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 312, 53 (1961); W. Höhne, H. G. von Schnerring, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [114] H. G. von Schnerring, H. Schmidt, *Angew. Chem.* 79, 323 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6, 356 (1967).
- [115] H. Krebs, T. Ludwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 294, 257 (1958).
- [116] O. Olofsson, J. Gullman, *Acta Chem. Scand.* 25, 1327 (1971).

- [117] H. G. von Schnering, G. Menge, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck; *G. Menge*, Dissertation, Universität Münster 1977.
- [118] W. Schmettow, Dissertation, Universität Münster 1975.
- [119] W. Wichelhaus, H. G. von Schnering, Naturwissenschaften 62, 180 (1975).
- [120] H. G. von Schnering, W. Wichelhaus, Naturwissenschaften 59, 78 (1972).
- [121] J. Brunner, M. Thüler, S. Veprek, R. Wild, J. Phys. Chem. Solids 40, 967 (1979); H. U. Beyerle, S. Veprek, Phil. Mag. B41, 327 (1980).
- [122] H. G. von Schnering, Int. Conf. Phosphorus Chem. Halle, Coll. Abstr. III., 356 (1979).
- [123] D. M. Wiench, M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. 461, 101 (1980).
- [124] W. Höhne, H. G. von Schnering, Int. Conf. Phosphorus Chem. Halle, Coll. Abstr. III., 418 (1979).
- [125] W. Höhne, H. G. von Schnering, IV. Eur. Crystallogr. Meet. Oxford, Coll. Abstr. B, 552 (1977).
- [126] W. Schmettow, D. Sommer, C. Mensing, H. G. von Schnering, 2. Tagung der GdCh-Fachgruppe Festkörperchemie, Stuttgart 1980.
- [127] W. B. Pearson: The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys. Wiley-Interscience, New York 1972.
- [128] H. G. von Schnering, M. Wittmann, R. Nesper, J. Curda, Z. Kristallogr., im Druck.
- [129] J. D. Dunitz, Perspect. Struct. Chem. 2, 1 (1968); H.-B. Bürgi, Angew. Chem. 87, 461 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 460 (1975).
- [130] Y. Wang, R. D. Heyding, E. J. Gabe, L. D. Calvert, J. B. Taylor, Acta Crystallogr. B34, 1959 (1978).
- [131] G. Menge, H. G. von Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem. 422, 226 (1976).
- [132] M. Wittmann, H. G. von Schnering, J. Solid State Chem., im Druck.
- [133] H. G. von Schnering, M. Wittmann, W. Bauhofer, unveröffentlicht (1980).
- [134] W. Bauhofer, M. Wittmann, H. G. von Schnering, J. Phys. Chem. Solids, im Druck.
- [135] K. F. Kapustinskii, Z. Phys. Chem. B22, 257 (1933); Q. Rev. Chem. Soc. 10, 283 (1956).
- [136] H. G. von Schnering, unveröffentlicht; vgl. auch [137].
- [137] R. Hoppe, Angew. Chem. 78, 52 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 95 (1966).
- [138] W. Klemm, Z. Phys. Chem. B12, 1 (1931).
- [139] R. T. Sanderson: Chemical Bonds and Bond Energy. 2. Aufl., Academic Press, New York 1976.
- [140] H. G. von Schnering, W. Höhne, G. Krogull, Z. Naturforsch. B34, 1678 (1979).
- [141] A. Kjekshus, Acta Chem. Scand. 14, 1450 (1960).
- [142] H. Föppl, Z. Anorg. Allg. Chem. 291, 12 (1957).
- [143] H. Föppl, E. Busmann, F.-K. Frorath, Z. Anorg. Allg. Chem. 314, 12 (1962).
- [144] H. G. von Schnering, Ngoh-Khang Goh, Naturwissenschaften 61, 272 (1974).
- [145] R. W. G. Wyckhoff: Crystal Structures. 2. Aufl., Wiley-Interscience, New York 1963.
- [146] Vgl. H. Schäfer et al. und B. Eisenmann et al. sowie W. Müller et al. in Z. Naturforsch. B (1975–1980).
- [147] A. Zalkin, W. J. Ramsay, J. Phys. Chem. 62, 689 (1958); 60, 234 (1956).
- [148] A. Zalkin, W. J. Ramsay, D. H. Templeton, J. Phys. Chem. 60, 1275 (1956).
- [149] L. Pauling: Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie, Weinheim 1964.
- [150] F. Hulliger in K. A. Gschneider, Jr., L. Eyring: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. North-Holland, Amsterdam 1979, Kap. 33.
- [151] H. G. von Schnering, R. Nesper, K.-F. Tebbe, J. Curda, Z. Metallkd. 71, 357 (1980).
- [152] R. Allmann, Monatsh. Chem. 106, 779 (1975); und dort zit. Lit.
- [153] P. C. Donohue, W. J. Siemons, J. L. Gillson, J. Phys. Chem. Solids 29, 807 (1968).
- [154] H. G. von Schnering, T. Chattopadhyay, W. Höhne, unveröffentlichte Verfeinerung (1979).
- [155] A. Baghdadi, A. Finley, P. Russo, R. J. Arnott, A. Wold, J. Less-Common Met. 34, 31 (1974).
- [156] C. H. E. Belin, J. Am. Chem. Soc. 102, 6036 (1980).
- [157] D. E. C. Corbridge: The Structural Chemistry of Phosphorus. Elsevier, Amsterdam 1974.
- [158] H. W. Spiess, R. Groescu, U. Haeberlin, Chem. Phys. 6, 226 (1974).
- [159] P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, Angew. Chem. 91, 510 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 469 (1979).
- [160] Vgl. D. J. Braun, W. Jeitschko, Z. Anorg. Allg. Chem. 445, 157 (1978); W. Jeitschko, R. Rühl, Acta Crystallogr. B35, 1953 (1979).
- [161] Vgl. U. Schuster et al. in Z. Naturforsch. B (1975–1980).
- [162] W. Klemm, Angew. Chem. 56, 1 (1943).
- [163] R. C. Weast: Handbook of Chemistry and Physics. 54. Aufl. CRC Press, Cleveland 1973, Tabelle F-212.
- [164] F. Hulliger, R. Schmelzer, D. Schwarzenbach, J. Solid State Chem. 21, 371 (1977).