



acrylat (Plexiglas), da sich deren räumliche Isotropie günstig auf die Meßgenauigkeit auswirkt. Wir fanden, daß reines Plexiglas, aus Granulat geschmolzen, nur geringe Polarität aufweist ( $E_T(30) = 37.3$ ), vergleichbar mit 1-Chlorpropan. Bereits ein geringer Restgehalt an Monomer erhöht die Polarität merklich; durch Zusatz von ca. 10% Methanol kann sie bis in den Polaritätsbereich von 2-Butanol gesteigert werden ( $E_T(30) = 47.5$ ).

Solvatochrome Farbstoffe werden demnach in organischen Gläsern ebenso wie in Flüssigkeiten durch das Medium beeinflusst. Daß die Solvatochromie der Fluoreszenz von 1 oder 2 in den untersuchten Gläsern tatsächlich die Polarität des Mediums widerspiegelt, läßt sich mit Gl. (2) zeigen,

$$S = E_D \cdot \ln(c_p/c^* + 1) + S^0 \quad (2)$$

die quantitativ das polare Verhalten binärer Flüssigkeitsgemische beschreibt<sup>[10]</sup>.  $c_p$  ist die Konzentration der stärker polaren Komponente (in mol/L) und  $S^0$  der S-Wert der weniger polaren Komponente (hier reines Plexiglas).  $E_D$  und  $c^*$  sind die Parameter der Gleichung.

Gl. (2) beschreibt auch das polare Verhalten von festen Mischungen und gilt sowohl für feste Copolymerisate (Beispiel siehe Fig. 1) als auch für niedermolekulare Zusätze zu Polymeren (1,2-Propandiol und 1,3-Butandiol).

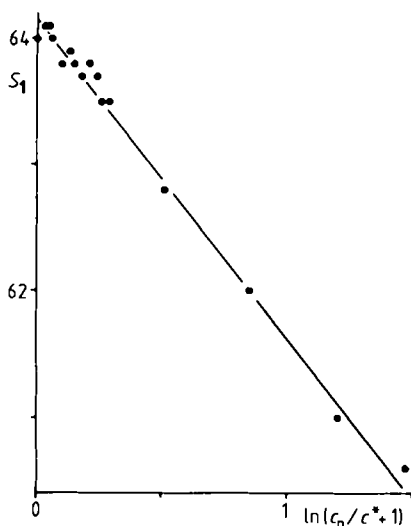


Fig. 1. Linearer Zusammenhang zwischen  $S_1$  (Farbstoff 1) und  $\ln(c_p/c^* + 1)$  nach Gl. (2) für das Copolymerisat aus Methacrylsäuremethylester und -2-hydroxypropylester ( $c_p$ ).

Dieses Ergebnis ist für die gezielte Herstellung von Polymeren mit bestimmten Eigenschaften, für das Verständnis der Wirkung von Weichmachern und für die Analyse von Polymeren von Interesse. Aus den Befunden ist zu folgern, daß sich die Polarität fester Matrices ebenso wie die von Flüssigkeiten empirisch definieren läßt (Zusammenfassung der bisherigen Arbeiten siehe<sup>[13]</sup>).

Eingegangen am 26. Oktober 1981 [Z 124]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1138–1144

[2] C. Reichardt: *Solvent Effects in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim 1979.

[4] D. Walter, *J. Prakt. Chem.* 316 (1964) 604.

[10] H. Langhals, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2907.

[13] H. Langhals, *Angew. Chem. und Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.

## Struktur des Octabismut(2+)-Clusters in kristallinem $\text{Bi}_8(\text{AlCl}_4)_2$

Von Bernt Krebs\*, Marita Hucke und Claus Jörg Brendel

Drei ungewöhnliche Polykationen des schweren Hauptgruppenelements Bismut –  $\text{Bi}_3^{3+}$ ,  $\text{Bi}_8^{2+}$  und  $\text{Bi}_9^{5+}$  – wurden bisher beschrieben<sup>[3–7]</sup>, von denen nur der  $\text{Bi}_9^{5+}$ -Cluster durch Röntgen-Strukturanalyse von  $\text{Bi}_{10}\text{Hf}_3\text{Cl}_{18}$ <sup>[6]</sup> und  $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{28}$ <sup>[4]</sup> eindeutig charakterisiert werden konnte. Obwohl Feststoffe mit der Zusammensetzung  $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$ <sup>[5,7]</sup> und  $\text{Bi}_4(\text{AlCl}_4)_5$  erhalten wurden, verhinderten präparative Schwierigkeiten bei der Herstellung reiner einkristalliner Phasen die Strukturbestimmung der postulierten pentameren und octameren Kationen. Besonders interessant erscheint der  $\text{Bi}_8^{2+}$ -Cluster (22 Valenzelektronen, Bi mit der sehr niedrigen Oxidationszahl +0.25), dessen Assoziationsgrad in der Chemie der „nackten“ Metallcluster noch ohne Beispiel ist. Wir konnten nun diese Spezies durch Reaktion von Bi mit  $\text{BiCl}_3 + 4 \text{AlCl}_3$  (Überschuß von 33 Mol-%  $\text{AlCl}_3$  gegenüber einer „neutralen“ Schmelze) in der Verbindung  $\text{Bi}_8(\text{AlCl}_4)_2$  einkristallin herstellen und durch Röntgen-Strukturanalyse untersuchen.

Die Synthese von  $\text{Bi}_8(\text{AlCl}_4)_2$  gelingt durch Modifizierung des Verfahrens von Corbett<sup>[5]</sup> ohne  $\text{NaAlCl}_4$  als Lösungsmittel. Unabhängig vom Bi/ $\text{BiCl}_3$ -Verhältnis muß die Acidität der Schmelze durch Änderung des  $\text{AlCl}_3$ -Anteils kontrolliert werden. Die erstarrte Schmelze ist nach Absublimieren von überschüssigem  $\text{AlCl}_3$  tiefschwarz und mit geringen Anteilen einer zweiten, rotbraunen kristallinen Phase durchsetzt.  $\text{Bi}_8(\text{AlCl}_4)_2$  bildet schwarze, säulenförmige, diamagnetische Kristalle. Elektronenspektrum und Röntgen-Pulverdiagramm ähneln denen von  $\text{Bi}_4(\text{AlCl}_4)_5$ <sup>[5]</sup>, was die Identität beider Phasen nahelegt.

$\text{Bi}_8(\text{AlCl}_4)_2$  kristallisiert hexagonal [ $a = 17.854(4)$ ,  $c = 12.953(3)$  Å,  $\rho_{\text{ber}} = 5.60 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $Z = 6$ , Laue-Symmetrie 6/m]. Die Kristallstruktur (Vierkreisdiffraktometer, 1957 Reflexe,  $R = 0.087$ ), läßt sich in der Raumgruppe  $P6_3/m$  beschreiben. Die Verbindung enthält als neue Strukturelemente  $\text{Bi}_8^{2+}$ -Cluster (Fig. 1), die aus nahezu unverzerrten

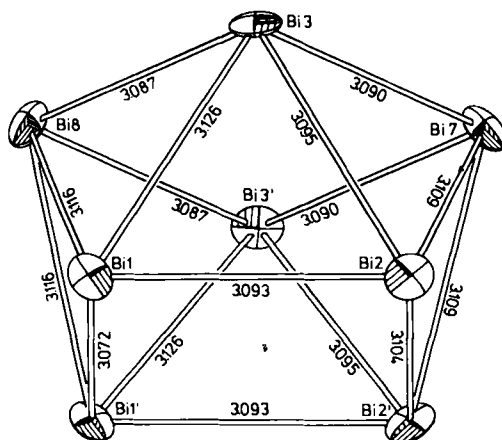


Fig. 1.  $\text{Bi}_8^{2+}$ -Clusterkation in kristallinem  $\text{Bi}_8(\text{AlCl}_4)_2$  mit interatomaren Abständen (in Å, Standardfehler 0.005–0.006 Å) und Schwingungsellipsoiden.

quadratischen Antiprismen bestehen, im Kristall auf Spiegelebenen liegen und nur geringfügig von der idealisierten  $D_{4d}$ -Symmetrie abweichen. Die BiBi-Abstände (Mittelwert

[\*] Prof. Dr. B. Krebs, M. Hucke, C. J. Brendel  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 36, D-4400 Münster