

Homoatomare d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen – Auswirkungen auf Struktur- und Stoffeigenschaften

Von Martin Jansen*

Professor Rudolf Hoppe zum 65. Geburtstag gewidmet

Grundlage vieler ordnender Konzepte in der Chemie ist die Unterscheidung zwischen bindungsprägenden Valenzelektronen und praktisch inaktiven Rumpfelektronen. Nach neuen Erkenntnissen ist diese pauschale Auffassung in Teilbereichen zu modifizieren. Zumindest für Kationen mit abgeschlossener d^{10} -Konfiguration ist durch zahlreiche Beispiele belegt, daß sie struktur- und eigenschaftsbestimmende homoatomare Wechselwirkungen eingehen können. Als charakteristisches – bei einer gewissen Abstraktion auch erstaunlich einheitliches – Strukturmerkmal findet man z. B. bei einer Reihe von Verbindungen der einwertigen Münzmetalle clusterähnliche Ansammlungen d^{10} -konfigurierter Kationen, die bezüglich Anordnung und Abständen Bruchstücke aus der Struktur der jeweiligen Metalle entsprechen. Weitere Indikatoren einer besonderen Bindungssituation in derartigen Verbindungen sind die physikalischen Eigenschaften. So ist z. B. die Absorption im UV/VIS-Bereich drastisch rotverschoben, und die Verbindungen zeigen elektronische Leitfähigkeit (Halbleiter). Offensichtlich verlieren in diesen Fällen die d -Elektronen ihren Rumpfelektronencharakter. Alle für diese Systeme formulierten Bindungsmodelle gehen in Übereinstimmung damit von einem Einmischen höherer Konfigurationen aus.

1. Einleitung

Das Wesen der chemischen Bindungskräfte blieb unklar bis kurz nach Formulierung des Bohrschen Atommodells und noch vor der Entwicklung des wellenmechanischen Modells *W. Kossel* und *G. N. Lewis* Beschreibungen für die Grenzfälle der ionischen^[1] und kovalenten^[2] Bindung vorstellten, die physikalisch plausibel mit dem Atombau verknüpft waren. Einige der diesen Bindungsmodellen zugrundeliegenden Annahmen sind noch heute unverändert gültig. So beispielsweise die Unterteilung der Elektronenhülle in Valenzelektronen einerseits, durch die Art, Stärke und Zahl der von einem Atom ausgehenden Bindungen wesentlich bestimmt werden, und Rumpfelektronen (abgeschlossene Edelgasschale oder Unterschale) andererseits, die keinen Beitrag zur Bindung liefern. Dieses einfache Konzept hat sich als außerordentlich fruchtbar für die Lehre und bei dem Bestreben der deskriptiven Chemie erwiesen, neue Befunde einzuordnen und qualitativ zu verstehen. Alle empirischen Regeln, die auf der Zahl der Valenzelektronen in einem Bindungssystem aufbauen, sind hier einzuordnen, so die Edelgasregel in der Koordinationschemie, die von der (8-N)-Regel abgeleiteten Konzepte nach *Zintl-Klemm*^[3] und *Grimm-Sommerfeld*^[4], die Einführung des Begriffs „Paraelemente“^[5] als eine Verallgemeinerung des Hydridverschiebungssatzes und schließlich die Bedeutung der Valenzelektronenkonzentration für den metallischen Zustand.

Auch bei der quantenchemischen Berechnung chemischer Bindungen werden Rumpf- und Valenzelektronen

gewöhnlich unterschiedlich behandelt. Die Beiträge der Rumpfelektronen werden dabei winkelunabhängig in Form eines Pseudopotentials berücksichtigt^[6]. In einem analogen gedanklichen Ansatz wird bei der experimentellen Bestimmung der Bindungselektronenverteilung („Deformationsdichte“)^[7] mit Beugungsmethoden von der Gesamtdichte am Ort der Atome jeweils ein kugelsymmetrischer Anteil (Rumpf) subtrahiert.

Obwohl bei strenger Behandlung eines Bindungssystems alle Kombinationen von Zuständen berücksichtigt werden müssen, deren Wechselwirkungsintegrale unter den gegebenen Umständen (Symmetrie) einen von Null abweichenden Wert annehmen können, kommt man in der Praxis erstaunlich gut mit der geschilderten Näherung der primären Berücksichtigung der Valenzelektronen im Grundzustand aus. Es gibt nur wenige experimentelle Befunde, die sich nur dann deuten lassen, wenn höhere Zustände einbezogen werden. Dazu gehört z. B. der temperaturunabhängige Paramagnetismus. Auch ist die Ansicht weit verbreitet, daß in kovalenten Verbindungen eine Erhöhung der Koordinationszahl über vier eine Aufweitung der Valenzschale voraussetzt.

Dagegen gab es bis vor kurzem keine Beobachtungen, deren Deutung eine Berücksichtigung von Rumpfelektronen verlangt. Diese Situation ist verändert seit der Entdeckung einiger Besonderheiten in Verbindungen mit d^{10} - und $d^{10}s^2$ -konfigurierten Kationen. Über das bekannte Bindungsverhalten hinausgehend scheinen diese Spezies trotz der herkömmlich als abgeschlossen angesehenen Elektronenkonfigurationen struktur- und eigenschaftsbestimmende homoatomare Wechselwirkungen einzugehen, vgl. z. B.^[8].

Wie so häufig in der Chemie, wenn aufgrund aktueller Entwicklungen Sachverhalte allgemeinere Gültigkeit erlangen, so stellt man auch hier bei rückblickender Betrachtung fest, daß sich erstaunlich frühzeitig schon diesbezügliche Hinweise in der Literatur finden. Bereits 1950 erwäh-

[*] Prof. Dr. M. Jansen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Callinstraße 9, D-3000 Hannover
Neue Adresse:
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

nen A. Byström und L. Evers in einer Arbeit über Ag_2PbO_2 und $\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{O}_6$ kurze Ag^+-Ag^+ -Abstände und diskutieren eine „kovalente“ Bindung^[9]. G. A. Barclay und B. F. Hoskins stellten schon vor knapp 25 Jahren markante Unterschiede im kristallchemischen Verhalten von Kalium und Silber innerhalb der Kationenteilstruktur von KAgCO_3 fest und schlossen die Möglichkeit einer Bindung zwischen den d^{10} -konfigurierten Ag^+ -Ionen nicht aus^[10]. H. L. Keller und Hk. Müller-Buschbaum beschrieben 1973 in den von ihnen erstmals dargestellten Verbindungen SrAg_6O_4 und BaAg_6O_4 ausgedehnte Silberanhäufungen, und sie sprachen in diesem Zusammenhang von „metallischen Bereichen“^[11].

Parallel zu der aufgezeigten Entwicklung in der Festkörperchemie wurden entsprechende Befunde auch in der Koordinationschemie bekannt. Das augenfälligste Ergebnis ist sicherlich die Synthese und Strukturbestimmung von $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]_2$ ^[12]. In dieser Verbindung liegt (im Kristall) ein kurzer Platin(0)-Platin(0)-Abstand vor; da überbrückende Liganden fehlen, muß eine Metall-Metall-Bindung vorhanden sein.

Diese zunächst als Ausnahmefälle bewerteten Beobachtungen erhalten durch die inzwischen erreichte „Dichte“ übereinstimmender Fakten^[13] Gewicht und verlangen nach einer Einordnung. In diesem Beitrag wird eine Übersicht über Experimentalbefunde gegeben, die die Existenz der genannten Wechselwirkungen belegen; ferner werden erste erkennbare Korrelationen zwischen Struktur und Eigenschaften gezeigt und bisher vorgeschlagene Bindungsmodelle diskutiert. Dazu werden vorzugsweise Verbindungen aus der Anorganischen Festkörperchemie herangezogen. Auf das nicht minder umfangreiche Gebiet der einschlägigen Molekülverbindungen kann hier nur exemplarisch eingegangen werden.

2. Strukturchemische Aspekte

Die Struktur eines Festkörpers ist durch die Summe der in ihm wirkenden Kräfte bestimmt und daher eine der wichtigen Observablen zur Charakterisierung der chemischen Bindung. Allerdings ist es prinzipiell nicht möglich, bestimmte Strukturmerkmale (z. B. Koordinationspolyeder, Bindungslängen oder -winkel) eindeutig oder ausschließlich einer ausgewählten Bindungsbeziehung zuzuordnen. Näherungsweise gelingt dies noch bei Molekülkristallen, in denen die Molekülstruktur durch überwiegend kovalente Bindungen zwischen den Atomen festgelegt ist, während die Packung durch die Molekülform und van-der-Waals-Wechselwirkungen bestimmt wird^[14]. Eine derartige Zuordnung, deren Grenzen schon bei vergleichender Betrachtung der Kristallstrukturen kleiner Moleküle, z. B. von Cl_2 , Br_2 und I_2 , deutlich werden, ist beim Übergang zu „kollektiven“ Festkörpern wie Ionenkristallen oder intermetallischen Phasen nicht mehr zulässig. Aus dieser Tatsache ergeben sich auch hinsichtlich der Beweiskraft nachstehender Betrachtungen zum Bindungsverhalten d^{10} -konfigurierter Kationen in kristallinen Festkörpern Einschränkungen. Um diese so klein wie möglich zu halten, werden vorzugsweise Strukturvergleiche vorgenommen und dazu Verbindungen herangezogen, die sich bei sonst gleicher Zusammensetzung möglichst nur in einer Komponente unterscheiden.

2.1. Ternäre Silber(I)-oxide

Da sich einwertiges Silber in verschiedener Hinsicht (Transporteigenschaften in verdünnten wäßrigen Lösungen und in bestimmten Verbindungsklassen auch kristallchemisch, z. B. in Elpasolithen^[15]) zwischen Na^+ und K^+ einordnet, bietet es sich zur Verdeutlichung der erwähnten Strukturbesonderheiten an, ternäre Silber(I)-oxide mit formalgleichen Verbindungen von Natrium und Kalium zu vergleichen. Bei solchen Gegenüberstellungen erkennt man nahezu durchgängig drastische Unterschiede in der Tertiärstruktur (Packung anionischer und kationischer Komponenten zum dreidimensionalen Verband), teilweise sogar in der Sekundär- und Primärstruktur der in einigen dieser Oxide vorliegenden komplexen Anionen. Während in den Kristallstrukturen mit edelgaskonfigurierten Kationen neben der Realisierung der jeweils charakteristischen Kation-Anion-Kontakte ein Streben nach größtmöglichen Kation-Kation-Abständen im Sinne einer Maximierung der Gitterenergie durchweg beobachtet wird, zeigt sich in den Strukturen mit Ag^+ eine Tendenz zur Separierung der anionischen und kationischen Strukturteile, zur „Ausseigerung“ der gleichsinnig geladenen Ag^+ -Kationen unter Bildung ausgedehnter Silberansammlungen^[13]. Der resultierende eigentlich mikroheterogene Aufbau und die Sonderstellung des einwertigen Silbers werden dann besonders deutlich, wenn der Vergleich mit Alkalimetall-Ionen in der gleichen Verbindung vorgenommen wird. Ideale Voraussetzungen dafür bietet die Kristallstruktur von KAgCO_3 ^[10]. Auffällig ist die vollständige Trennung von Kalium- und Silberteilstrukturen. Wie aus Abbildung 1 ersichtlich ist, werden diese durch Schichten von CO_3^{2-} -Ionen separiert. Während nun ein Bestreben der K^+ -Ionen zu erkennen ist, möglichst große Abstände voneinander zu erreichen, lagern sich die Ag^+ -Teilchen zu zweidimensional dicht gepackten Anordnungen zusammen. Der kürzeste K^+-K^+ -Abstand liegt mit 404 pm deutlich über dem kürzesten Ag^+-Ag^+ -Kontakt von 297 pm.

Zur Verdeutlichung dieses Strukturcharakteristikums und dessen Auftreten unabhängig von der jeweiligen Koordination des einwertigen Silbers sind am Beispiel von

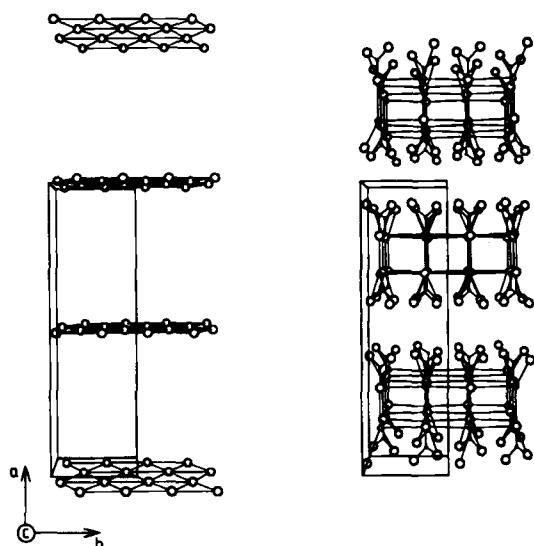


Abb. 1. Kristallstruktur von KAgCO_3 ; links: Silberteilstruktur, rechts: KCO_3 -Teil.

$\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ (I)^[16], Ag_2CO_3 ^[17] und LiAg_3O_2 ^[18] in den Abbildungen 2 bis 4 jeweils die Silber- und Anionenteilstrukturen nebeneinander wiedergegeben. Im übrigen scheint in diesem Zusammenhang auch ohne Bedeutung, ob die Funktion von Silber eine „kationische“ oder „anionische“ (als Oxoargentat) ist.

bei 280 pm und damit noch unter demjenigen im metallischen Silber (289 pm); der obere Wert überschreitet 330 pm nicht und bleibt damit unter dem van-der-Waals-Abstand von 340 pm^[19]. Analysiert man die Kristallstrukturen genauer, so stellt man darüber hinaus fest, daß den entstandenen Silberverbänden ein einheitliches Struktur-

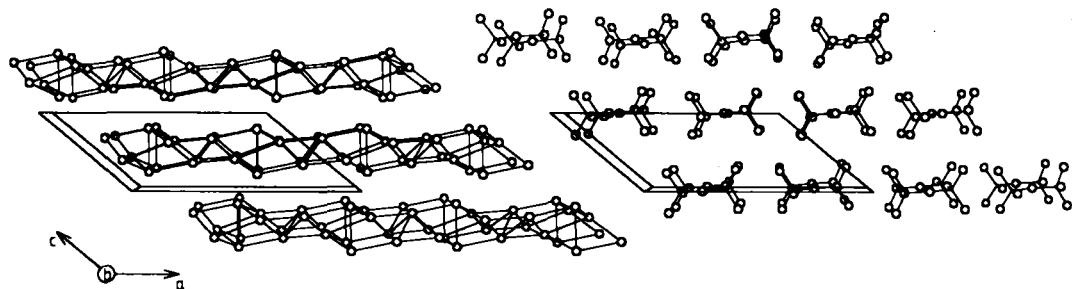


Abb. 2. Anionen- (rechts) und Silberteilstruktur in $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ (I).

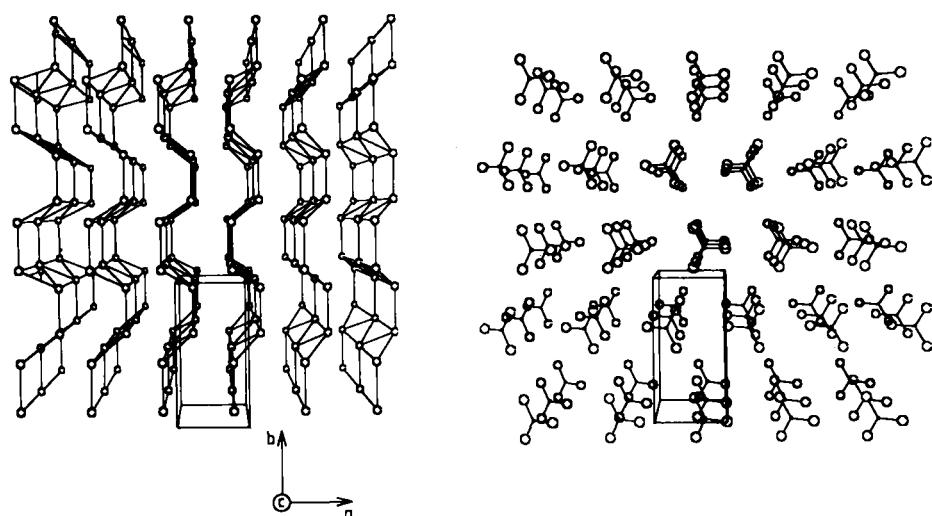


Abb. 3. Anionen- (rechts) und Silberteilstruktur in Ag_2CO_3 .

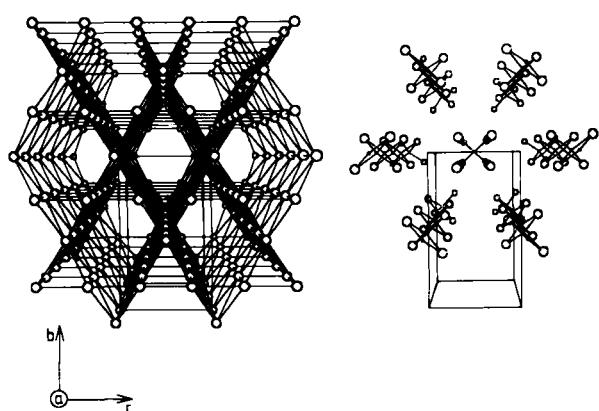


Abb. 4. LiO_2^- (rechts) und Silberteilstruktur in LiAg_3O_2 .

Beeindruckender noch als die allgemeine Tendenz zur Bildung von Silberanhäufungen sind die Abstände und deren relativ geringe Schwankungen innerhalb der Silberteilstrukturen selbst: Die kürzesten Ag-Ag-Abstände liegen

motiv zugrunde liegt. Bevorzugt findet man angenähert gleichseitige Dreiecke aus Silberatomen, die zu Bändern, Schichten und Gerüsten „kondensiert“ sind (vgl. Abb. 5–8). In ternären Silberoxiden scheinen zweidimensionale Anordnungen (Bänder und Schichten) bevorzugt. Die Ag^+ -Teilstrukturen entsprechen damit sowohl hinsichtlich der Abstände als auch der Strukturmotive Ausschnitten aus der Kristallstruktur des metallischen Silbers. In Tabelle 1 sind die bisher gefundenen Silberverbindungen, in denen der kürzeste Ag-Ag-Abstand unter 300 pm liegt, zusammengestellt.

Die Neigung zur Bildung der beschriebenen Silberteilstrukturen ist dabei nicht nur hinsichtlich der Packung von Kationen und Anionen strukturprägend, sie bestimmt darüber hinaus häufig die Sekundärstruktur kondensierter Oxoanionen. So wurde in $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ erstmals das Tetrasilikat-Ion in einem kristallinen Festkörper nachgewiesen^[20], liegt in AgBO_2 ein Polyanion mit je zur Hälfte tetraedrisch und trigonal-planar koordiniertem Bor vor^[21], wie es vorher nur in der Hochdruckform von $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ beobachtet wurde, und bildet $\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ eine für Anionen dieses Formeltyps neuartige dreidimensionale Raumnetzstruktur^[22].

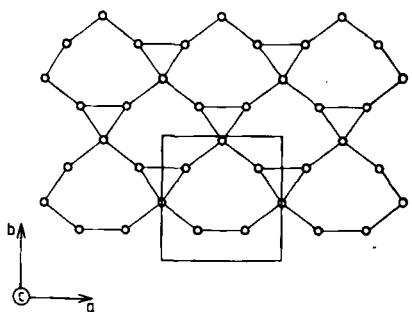


Abb. 5. Ausschnitt aus der Silber teilstruktur in AgBO_3 .

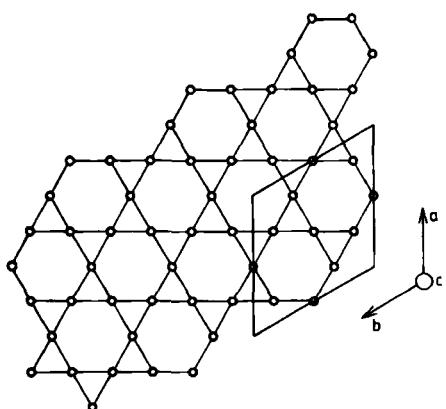


Abb. 6. Silber teilstruktur in Ag_3BO_3 (Projektion auf (001)).

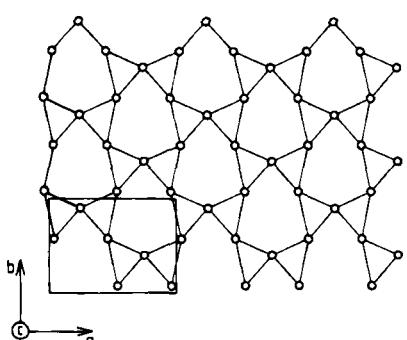


Abb. 7. Ausschnitt aus der Silber teilstruktur in SrAg_3O_4 .

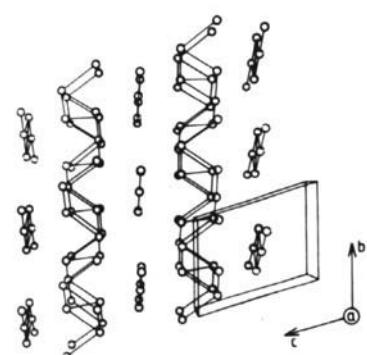


Abb. 8. Silber teilstruktur in $[\text{Ag}_4\text{SiO}_4]_2 \cdot \text{AgNO}_3$.

Tabelle 1. Kürzeste Abstände zwischen den d^{10} -konfigurierten Kationen in Verbindungen des einwertigen Kupfers, Silbers und Goldes.

Verbindung	Abstand Lit. [pm]	Verbindung	Abstand Lit. [pm]
$\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{O}_4$	258.1 [67]	AgSbS_2	272.5 [47]
$\text{NH}_4\text{Cu}_3\text{S}_4$	240.3 [68]	LaAgOS	286.4 [48]
Cu_4SnS_4	245.3 [69]	Ag_3SiS_6	288.0 [49]
$\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{Se}_6$	246.3 [70]	$\text{K}_2\text{Ag}_3\text{S}_3$	290.9 [50]
$\text{K}_2\text{Cu}_3\text{S}_6$	254.3 [71]	Ag_3GaSe_6	290.9 [51]
BaCu_4S_3	255.6 [73]	Ag_2S	294.0 [52]
$\text{Na}_2\text{Cu}_4\text{S}_3$	257.6 [72]	AgAs_3	297.4 [53]
$[\text{C}_5\text{H}_{28}\text{N}]_2[\text{Cu}_3\text{I}_7]$	279.0 [77]	Ag_3AuSe_2	297.4 [46]
$[\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}]_2[\text{Cu}_3\text{I}_7]$	240.7 [78]	$\text{Cs}_2\text{Ag}_3\text{S}_3$	298.9 [54]
Ag_2O_2	275.1 [23]	$\text{Ag}_3(\text{NO}_3)_2$	299.9 [55]
SrAg_3O_4	281.0 [11]	KAgSe	276.0 [56]
BaAg_3O_4	283.8 [11]	RbAg_3Se_2	285.9 [57]
Ag_3CO_3	287.2 [17]	CsAg_3Se_2	287.3 [57]
$\text{Ag}_3\text{Si}_2\text{O}_7(\text{II})$	288.0 [8a]	$\text{SrAg}_3\text{I}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	278.0 [38]
$\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$	287.7 [20]	$\text{Ag}_3\text{IF} \cdot \text{H}_2\text{O}$	281.2 [39]
$2\text{H}-\text{AgAlO}_2$	289.6 [26]	$\text{Ag}_3\text{I}_5 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	291.8 [40]
CsAgO	290.3 [27]	Ag_3INO_3	294.0 [41]
KAgO	291.4 [28]	$\text{Ag}_3\text{I}(\text{NO}_3)_2$	294.2 [42]
$\text{Ag}_3(\text{SO}_4)\text{SiO}_4$	292.3 [29]	$\text{Tl}_6\text{Ag}_2\text{I}_{10}$	298.3 [43]
RbAgO	292.9 [30]	Ag_3NCO	274.6 [58]
Ag_3SO_3	292.4 [31]	Na_2AgAs	279.6 [59]
LiAg_3O_2	294.7 [18]	AgHg_2PO_4	282.0 [60]
$\text{Ag}_3\text{Si}_2\text{O}_7(\text{I})$	294.8 [16]	AgCNO	282.3 [61]
AgCrO_2	294.6 [32]	Na_2AgSb	286.3 [62]
AgBO_2	295.6 [21]	$\text{Ag}_3\text{SO}_3\text{N}_2$	287.0 [63]
Na_2AgO_2	296.0 [33]	$\text{Ag}(\text{HN}_2\text{O}_2\text{S})(\text{NH}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$	290.3 [64]
$\text{Ag}_3\text{Li}(\text{NO}_3)_3$	296.2 [34]	Ag_3CuPO_4	294.0 [65]
KAgCO_3	297.5 [10]	$\text{K}_3\text{Ag}_3\text{As}_2$	299.5 [66]
$\text{Ag}_3\text{V}_2\text{O}_7$	298.9 [35]	$\text{AgNO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$	287.7 [25]
NaAg_3O_2	298.0 [36]	$\text{Ag}_3\text{C}_2\text{HS}_2\text{O}_6$	289.1 [24]
Ag_3PO_4	297.0 [37]	$\text{Ba}[\text{Ag}_3\text{SnS}_4]$	293.3 [74]
$[\text{Ag}_4\text{SiO}_4]_2 \cdot \text{AgNO}_3$	293.0 [44]	Ag_3AuS_2	286.4 [75]
$[\text{Ag}_4\text{GeO}_4]_2 \cdot \text{AgNO}_3$	294.4 [44]	Ag_3AuSe_2	297.6 [75]
$\text{Ag}_3\text{Ge}_2\text{O}_5$	284.2 [22]	$\text{Rb}_3\text{AgAu}_3\text{I}_x$	304 [45]
Ag_3AuS_2	256.4 [46]	$\text{Ti}[\text{Au}(\text{CN})_2]$	303.7 [76]

2.2. Ternäre Kupfer(1)- und Gold(1)-oxide

Im Gegensatz zu der beachtlichen, größtenteils erst in den letzten Jahren erarbeiteten Materialfülle auf dem Gebiet der Silberoxide kennt man nur wenige bzw. keine Oxide mit den beschriebenen Strukturmerkmalen von einwertigem Kupfer und Gold. Möglicherweise ist dieser Unterschied lediglich auf die intensivere präparative Bearbeitung ternärer Silber(1)-oxide zurückzuführen. Von diesen sind nun auch die silberreichen^[*] zugänglich dank der Entwicklung und konsequenten Anwendung der Sauerstoffhochdrucktechnik, die Festkörperreaktionen unter Beteiligung von Ag_2O ermöglicht^[8a].

Ternäre Oxide, in denen einwertiges Gold eine kationische Funktion haben würde, sind unseres Wissens noch nicht systematisch bearbeitet. Im Falle des einwertigen Kupfers haben wir erhebliche Anstrengungen unternommen, um kupferreiche Verbindungen wie $\text{Cu}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ oder Cu_3BO_3 zu synthetisieren – bisher jedoch ohne Erfolg. Dieses (noch nicht endgültige) Ergebnis ist um so schwieriger einzuordnen, als eine ganze Reihe metallärmerer ternärer Oxide, z. B. $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ ^[79] und $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ ^[80] beschrieben worden ist und ohne größere Schwierigkeiten über die bekannten Vertreter hinaus weitere der Verbindungsreihe CuMO_2 mit Delafossit-Struktur erhalten werden kön-

[*] Die unter hohen O_2 -Drücken (6 kbar) dargestellten Silberverbindungen sind keine abgeschreckten Hochdruckphasen; sie wurden durch Tempern unterhalb der Zersetzungstemperatur bei Normaldruck auf Rückumwandlungen überprüft.

ten^[81]. Auch kennt man durch die Arbeiten von R. Hoppe et al. zahlreiche Alkalimetallocuprate(I), unter denen sich das bislang einzige „kupferreiche“ ($\text{Cu}/\text{O} > 1$), $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{O}_4$ ^[67], findet. Mit einem kürzesten Cu-Cu-Abstand von 257 pm (in Kupfer: 254 pm) reiht sich dieses Oxid in die Reihe der im vorigen Abschnitt beschriebenen Silberverbindungen ein. Die Vermutung, daß Kupfer(I)-oxide ebenfalls zur Bildung clusterähnlicher Metallansammlungen neigen könnten, erscheint daher nicht abwegig. Eine weitere experimentelle Absicherung dieser Einschätzung bleibt indessen unerlässlich.

2.3. Halogenide und weitere Chalkogenide der einwertigen Münzmetalle

Auch bei einem Übergang zu anderen Nichtmetallkomponenten, wie den Homologen des Sauerstoffs oder den Halogenen, können nur Einzelfälle diskutiert werden. In den von W. Bronger et al. beschriebenen silber- und kupferreichen Sulfiden und Seleniden der Alkalimetalle, z. B. $\text{K}_2\text{Ag}_3\text{Se}_3$ ^[82], $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{Se}_4$ ^[83] oder $\text{K}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$ ^[7], ist wiederum eine Massierung der einfach positiv geladenen 1B-Metallionen festzustellen. Wie aus Abbildung 9 ersichtlich ist, stellen die Kupfer- und Silberteilstrukturen auch hier Ausschnitte aus der kubisch-flächenzentrierten Struktur der Metalle dar. Durch den Übergang zu dreidimensionalen Anordnungen erscheint diese Strukturbeziehung noch ausgeprägter. Die Metall-Metall-Abstände liegen bei diesen Beispielen in der Größenordnung derjenigen in den jeweiligen Metallen, unterschreiten diese Werte jedoch meist nicht. Bei einem Vergleich mit entsprechenden Teilstrukturen geringerer Ausdehnung (Hanteln oder isolierte Gruppen) kann hier der Eindruck entstehen, daß – wie etwa bei Ionenbeziehungen – die Abstände M^+ gegen M^+ mit der Koordinationszahl zunehmen.

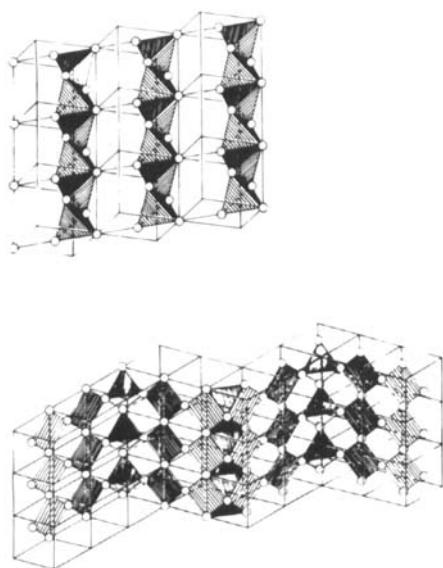


Abb. 9. 1B-Metallteilstrukturen in $\text{K}_2\text{Ag}_3\text{Se}_3$ (oben) und $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{Se}_4$ (unten).

Die Gruppe der Halogenide ist im Zusammenhang mit den hier diskutierten Phänomenen quantitativ wenig ergiebig. Die wenigen Beispiele erscheinen allerdings bemerkenswert. $\text{SrAg}_2\text{I}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ^[38] weist einen ungewöhnlich kur-

zen Ag-Ag-Abstand (278 pm) in einer Kette von Silberatomen auf. Hier, wie in einigen Iodocupraten(I)^[77], sind die Metall-Ionen tetraedrisch durch Iod koordiniert. Die kurzen Cu^+-Cu^+ -Abstände (241 pm) ergeben sich, wenn die Koordinationspolyeder über gemeinsame Kanten oder Flächen miteinander verknüpft werden. Die AuI_2 -Hanteln in $\text{Rb}_2\text{AgAu}_3\text{I}_8$ ^[45] sind nicht linear. Die Verringerung des Bindungswinkels an Au^+ auf 173° geht einher mit einer Verkürzung des Au^+-Au^+ -Abstandes auf 304 pm. Andere Ursachen für diese Deformation als Au^+-Au^+ -Wechselwirkungen sind auf den ersten Blick nicht erkennbar.

2.4. Die Strukturen von Zink und Cadmium sowie von Silbersubverbindungen

Ein noch ungelöstes klassisches Problem aus der Strukturchemie der Metalle sind die anomalen c/a -Verhältnisse der hexagonal dicht gepackten Kristallstrukturen von Zink und Cadmium. Von den etwa 20 bekannten Metallen, die wenigstens in einer ihrer allotropen Formen in der hexagonal dichten Kugelpackung kristallisieren, liegen mit der Ausnahme von Zink und Cadmium alle hinsichtlich ihrer c/a -Verhältnisse in der engen Spanne von 1.57 bis 1.64 um den Idealwert von 1.63. Mit 1.856 und 1.886 sind die Abweichungen für Zink bzw. Cadmium drastisch (mehr als 15%)^[84]. Bezogen auf die Abstände zu den zwölf nächsten Nachbarn bedeutet dies eine Zerlegung in sechs kürzere innerhalb und je drei längere unter- und oberhalb der zweidimensional dichtest gepackten Schichten. Hierfür angebotene Erklärungen, z. B. die Annahme ellipsoider Zn^{2+} bzw. Cd^{2+} -Rümpfe^[85], sind nicht allgemein akzeptiert worden^[86]. Da das Leitungsband dieser beiden Metalle zwei Elektronen pro Metallatom enthält, die Rümpfe also d^{10} -konfiguriert sein müssen und die hier zur Diskussion stehenden Bindungskräfte zwischen derart konfigurierten Teilchen bevorzugt zweidimensional wirken, fügen sich diese Anomalien nahtlos in die in den vorigen Abschnitten zusammenfassend referierten Strukturfunde ein. Damit gelingt erstmals eine Einordnung in einen allgemeinen Zusammenhang.

In einer Außenseiterrolle wurde bisher auch Silbersubfluorid, Ag_2F ^[87], gesehen. Es war nicht nur lange Zeit die einzige bekannte Subverbindung des Silbers, es ist auch heute noch das einzige bekannte Subfluorid. Die Verbindung entsteht durch elektrochemische Reduktion von Silber(I)-fluorid und hat *anti-CdI₂*-Struktur. Die Abstände innerhalb der Silberschichten betragen 290 pm, diejenigen zwischen den Schichten 285 pm. Der Charakter des Ungewöhnlichen ist etwas abgeschwächt, seit mit Ag_3O auch ein erstes Silbersuboxid beschrieben wurde^[23]. Dessen Kristallstruktur entspricht in erster Näherung dem *anti-Bil₃*-Typ. Unter dem Einfluß der verbleibenden Valenzelektronen (1/3 pro Silberatom) erfährt die Silberteilstruktur eine Deformation unter Bildung von Ag_6^{4+} -Oktaedern. Die Abstände innerhalb der Cluster sind dabei signifikant kürzer als diejenigen zu benachbarten (275 und 285 gegenüber 297 pm). Eine interessante Parallel ergibt sich hier zu dem Silbergermaniumphosphid $\text{Ag}_6\text{Ge}_{10}\text{P}_{12}$ ^[88], das ebenfalls „isolierte“ Ag_6 -Gruppen enthält. Ordnet man den Nichtmetallen Germanium und Phosphor – unter Berücksichtigung der jeweiligen strukturchemischen Funktion – Oxida-

tionszahlen zu, so ergibt sich für den Ag_6 -Cluster eine Gesamtladung von $4+$, also eine Valenzelektronenkonzentration von zwei pro Cluster. Das jüngste Glied der noch kleinen Familie der Silbersubverbindungen, $\text{Bi}_4\text{Ag}_{18}\text{O}_{12}$ ^[89], enthält Silber wiederum in der Oxidationsstufe $+2/3$ (Zufall?). Es hat eine dreidimensional vernetzte Silberteilstruktur, bei der – gegenüber den in Abschnitt 2.1 diskutierten Oxiden des einwertigen Silbers – hinsichtlich der Abstände bemerkenswerterweise keine Unterschiede (Verkürzungen) festzustellen sind. Nach der Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ ^[91] sollte es sich auch hierbei um eine Subverbindung handeln. Die unzureichende Genauigkeit der Strukturbestimmung gestattet jedoch noch keine endgültige Festlegung.

Wir sehen einen Zusammenhang zwischen der Existenz von Subverbindungen und der Neigung des einwertigen Silbers zu homoatomaren Wechselwirkungen. Die durch letztere erzeugten Teilstrukturen weisen freie s- und p-Leitungsbänder auf, die bei einer Reduktion ohne Schwierigkeiten zusätzliche Elektronen aufnehmen können. Die Subverbindungen sind damit auch Bindeglieder zu den klassischen Metalcluster-Verbindungen, auf die hier jedoch nicht näher eingegangen werden soll.

2.5. Koordinationsverbindungen

Koordinationsverbindungen von Kupfer, Silber und Gold in der Oxidationsstufe $+1$ sind in großer Zahl synthetisiert und strukturell charakterisiert worden^[90]. Ihre mehr molekular aufgebauten Kristallstrukturen zeigen hinsichtlich der Kationenteilstrukturen eine bemerkenswerte Parallelie zu den in den vorigen Abschnitten diskutierten Verbindungen: Wiederum sind die $M^+ \cdot M^+$ -Abstände in der Größenordnung der Abstände in den Elementen, in Einzelfällen sogar deutlich darunter. Eine Übersicht über die bisher mitgeteilten Minimalwerte gibt Tabelle 2. Allerdings finden sich auch entscheidende Unterschiede gegenüber den mehr kollektiv aufgebauten ternären Oxiden oder Sulfiden. So sind die d^{10} -konfigurierten Atome häufig über zweizähnige Liganden paarweise zusammengehalten. Nur in Einzelfällen wurden Cluster gefunden, in denen Metall-Metall-Bindungen zwischen d^{10} -Zentren existieren; zur Bildung zwei- oder dreidimensional ausgedehnter Kationenteilstrukturen kommt es in keinem Falle.

So gilt der in Abschnitt 2 erwähnte Vorbehalt hinsichtlich der Zuordnung von Strukturbefunden und spezifischen Bindungsbeziehungen hier in besonderem Maße. Es kann nicht der Ligandeneffekt von möglicherweise vorhandenen Metall-Metall-Wechselwirkungen unterschieden werden. Auch die Abweichungen im Bindungswinkel am Zentralatom von 180° lassen keine eindeutigen Rückschlüsse zu. Man findet solche Abweichungen sowohl im Zusammenhang mit einer Vergrößerung als auch mit einer Verringerung des Metall-Metall-Abstandes gegenüber einer linearen Anordnung, ohne daß sich beim gegenwärtigen Kenntnisstand ein systematischer Zusammenhang finden ließe. Möglicherweise spielen in Anbetracht der im allgemeinen für die Deformation einer linearen Koordination erforderlichen geringen Energiebeträge Kristallpakkungseffekte eine schwer zu erfassende Rolle. Eine Schlusselstellung in dieser Diskussion kommt dem bereits er-

Tabelle 2. Kürzeste Cu-Cu-, Ag-Ag- und Au-Au-Abstände in Koordinationsverbindungen.

Verbindung	Abstand [pm]	Lit.
$[\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{Cu}_3\text{N}_{15}] \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$	234.8	[91]
$[\text{Cu}(\text{CN})(\text{NH}_3)]$	241.7	[92]
$[\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_3][\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}]$	241.8	[93]
$[\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{Cu}_4\text{MgO}]$	241.4	[94]
$[\text{C}_{17}\text{H}_{52}\text{Cu}_2\text{N}_2\text{O}_5] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	242.1	[95]
$[\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Cu}_2\text{N}_{12}]$	244.1	[96]
$[\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{Cu}_2\text{N}_8] [\text{ClO}_4]_3$	244.4	[97]
$[\text{C}_{108}\text{H}_{96}\text{Cu}_6\text{P}_6] [\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}]$	249.3	[98]
$[\text{C}_6\text{H}_6\text{Cu}_2\text{O}_4]$	255.6	[99]
$[\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{Cu}_2\text{I}_2\text{N}_2]$	258.5	[100]
$[\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{Ag}_4]$	273.3	[101]
$[\text{C}_6\text{H}_{24}\text{Ag}_2\text{N}_1\text{S}_6] [\text{ClO}_4]_2$	284.5	[102]
$[\text{C}_{126}\text{H}_{96}\text{Ag}_6\text{Cl}_6\text{P}_6\text{S}_6] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$	287.5	[108]
$[(\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)\text{Ag}]$	287.4	[109]
$[\text{C}_{48}\text{H}_{104}\text{Ag}_8\text{S}_4]$	288.6	[110]
$[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_4]$	289.4	[107]
$[\text{C}_{42}\text{H}_{94}\text{Ag}_6\text{N}_2\text{Si}_2]$	290.5	[103]
$[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{AgS}]$	291.1	[104]
$[\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{Ag}_4\text{Br}_4\text{N}_2\text{P}_4]$	296.4	[105]
$[\text{C}_{12}\text{H}_{44}\text{Ag}_6\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_6]$	294.2	[106]
$[\text{C}_{126}\text{H}_{105}\text{Au}_7\text{P}_7]\text{OH}$	258.2	[111]
$[\text{C}_{108}\text{H}_{96}\text{Au}_2\text{N}_4\text{P}_6\text{Pt}_2] [\text{PF}_6]_2$	258.9	[112]
$[\text{C}_{126}\text{H}_{105}\text{Au}_8\text{P}_7] [\text{NO}_3]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	262.9	[113]
$[\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{Au}_6\text{CO}_2\text{O}_8\text{P}_4]$	262.8	[114]
$[\text{C}_{108}\text{H}_{104}\text{Au}_6\text{P}_6] [\text{NO}_3]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	263.0	[115]
$[\text{C}_{135}\text{H}_{130}\text{Au}_{11}\text{P}_{10}] [\text{CNS}]_3$	266.9	[116]
$[\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{Au}_2\text{N}_2\text{S}_4]$	275.9	[117]
$[\text{C}_{35}\text{H}_{43}\text{Au}_2\text{P}_3]$	296.7	[118]
$[\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{P}_2]$	296.2	[121]
$[\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Au}_4\text{I}_4\text{N}_4]$	299.5	[119]
$[\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Au}_2\text{P}_2]$	297.7	[120]

wählten dimeren Pt^0 -Komplex $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]_2$ zu, in dem die beiden d^{10} -konfigurierten Metallzentren sich bis auf einen Abstand von 276.5 pm nähern, ohne daß dies durch verbrückende Liganden erzwungen wird^[12]. Die Existenz dieser Verbindung ist damit eine wichtige Stütze für die Annahme bindender Wechselwirkungen zwischen den d^{10} -konfigurierten Zentralatomen auch in Komplexen mit verbrückenden Liganden.

2.6. Systematische Strukturvergleiche

Besser noch als eine Aneinanderreihung mehr oder weniger unabhängiger Einzelbefunde sollten Strukturvergleiche unter systematischer Variation der anionischen oder kationischen Bestandteile zur Verdeutlichung des hier diskutierten Sachverhaltes geeignet sein. Das inzwischen vorliegende Material erlaubt solche Vergleiche bereits in Teilenbereichen. Für eine nähere Analyse bieten sich an:

- isotype Verbindungen, die sich in den komplexen Anionen unterscheiden, z. B. formelgleiche Silber(I)-silicate und -germanate
- Salze des gleichen Anions mit unterschiedlichem Gehalt an 1B-Metallen, z. B. Silber(I)-sulfamide
- Verbindungsklassen, die gestatten, unter Beibehaltung der Struktur die Metall-Metall-Abstände über einen großen Bereich zu variieren, z. B. Cu-Delafossite

Im Falle der Silbersilicate und -germanate ist Isotypie jeweils für die Paare $\text{Ag}_{10}\text{X}_4\text{O}_{13}$, $\text{Ag}_6\text{X}_2\text{O}_7$, und $[\text{Ag}_4\text{XO}_4]_2 \cdot \text{AgNO}_3$ mit $\text{X} = \text{Si}$ oder Ge sichergestellt^[44, 122]. Allerdings sind genaue Strukturdaten gegenwärtig nur für

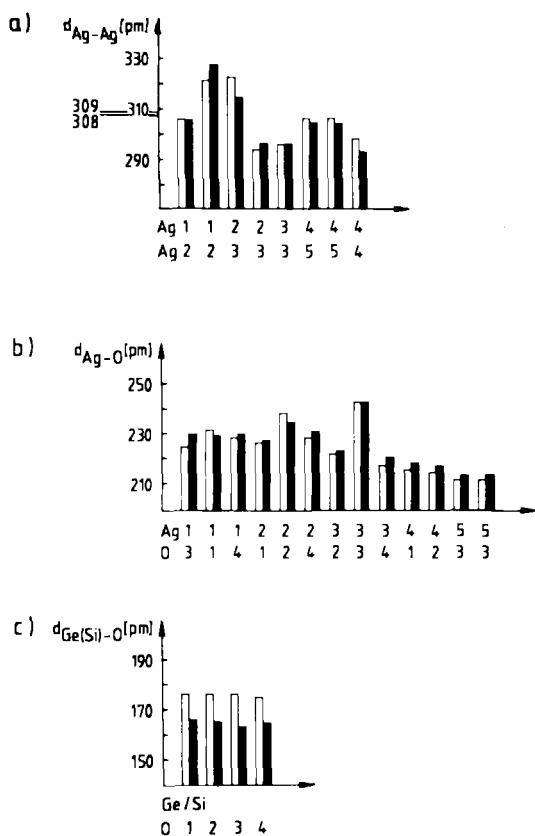


Abb. 10. Graphischer Vergleich der Abstände in $[Ag_4XO_4]_2 \cdot AgNO_3$ mit $X = Si$ (dunkle Balken) und Ge.

die beiden Orthosalze verfügbar. In Abbildung 10 sind die einander jeweils entsprechenden Abstände im Silicat und Germanat gegenübergestellt. Während sich die Abstände zwischen X und O ausgeprägt und gleichsinnig unterscheiden, variieren die Ag-O-Bindungslängen nicht signifikant. Überraschenderweise trifft dies auch für die Silber-Silber-Abstände <330 pm (innerhalb einer Spanne von $\pm 3\sigma$) zu, die Mittelwerte betragen 308 (Ge) und 309 pm (Si). Offensichtlich nimmt das Volumen beim Übergang vom Silicat zum Germanat nicht gleichmäßig über alle Bereiche der Kristallstruktur zu. Bemerkenswerterweise zeigen also wie die Ag-O- auch die Ag-Ag-Abstände eine gewisse Konstanz, so als handele es sich auch bei diesen um „Bindungslängen“. Dies und die Tatsache, daß die kürzesten Ag-Ag-Abstände (<330 pm) eindeutig geringere mittlere Abweichungen (1.4 pm) vom Mittelwert zeigen als diejenigen zwischen 330 und 400 pm (8.2 pm), sehen wir als Hinweis dafür an, daß die Wechselwirkungen tatsächlich bindender Natur sein könnten.

In der Reihe der Silbersalze des Sulfamids ($O_2S(NH_2)_2$) sind inzwischen vom Mono- bis zum Tetrasilbersalz alle Verbindungen samt ihrer Strukturen bekannt. Sieht man einmal von dem unterschiedlichen Protonierungsgrad ab, ergeben sich in dieser Reihe bezüglich der Anionen keine entscheidenden Änderungen. Ein Vergleich der jeweiligen Silberteilstrukturen sollte somit in erster Näherung unmittelbar Auskunft über die Silber-Silber-Wechselwirkungen geben. Die Analyse der Silberteilstrukturen zeigt charakteristische Veränderungen auf, sowohl in der Ausdehnung der „Silberausseigerungen“ (vgl. Abb. 11) als auch in den Abständen innerhalb dieser Bereiche; in der Folge

Mono-[¹²³I], Di-[¹²⁴I], Tri-[⁶⁴Cr] und Tetrasilbersulfamid[⁶³] findet man bei Berücksichtigung von Abständen bis zu 330 pm isolierte Silberatome, Ag₂-Paare sowie zwei- und dreidimensional unendliche Anordnungen. Ebenso deuten Abstandsschwankungen und mittlere Ag-Ag-Abstände (siehe Abb. 12) auf zunehmende Ag-Ag-Wechselwirkungen in dieser Reihenfolge hin.

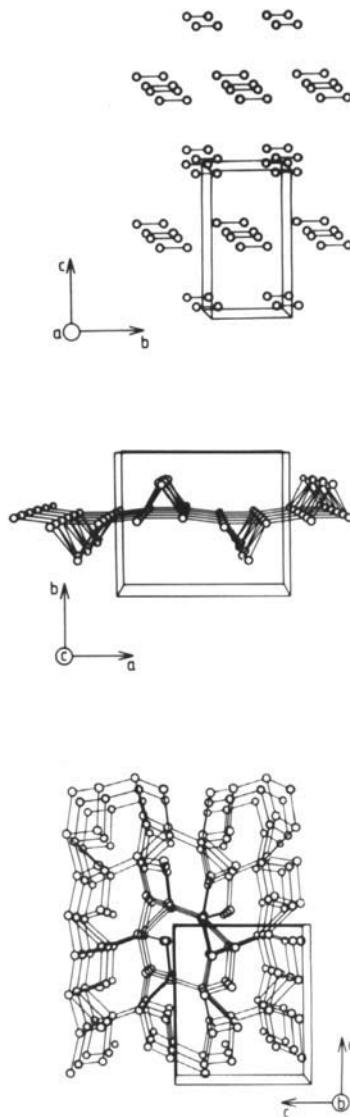


Abb. 11. Silberteilstrukturen in Di-, Tri- und Tetrasilbersulfamid (von oben nach unten).

Auch in den Delafossiten (allgemeine Formel: $A^+ B^{3+} O_2$) bilden die d^{10} -konfigurierten einwertigen Kationen zweidimensional unendliche Netze aus gleichseitigen Dreiecken. Diese Struktureigenschaft kann an sich mit der bevorzugten Koordination der konstituierenden Metall-Ionen gegenüber Sauerstoff (oktaedrisch und linear) erklärt werden. Sie erscheint im Kontext der vorliegenden Erörterung jedoch in einem anderen Licht. Vor allem bietet sich wegen der Anpassungsfähigkeit der Struktur gegenüber Variationen in der Größe von B^{3+} die Möglichkeit zu systematischen Vergleichen: die $A^+ - A^+$ -Abstände entsprechen jeweils den a -Gitterkonstanten des hexagonalen Kristallsystems, die ihrerseits durch den Ionenradius von B^{3+} festgelegt werden. Da im Falle der bisher bekannt-

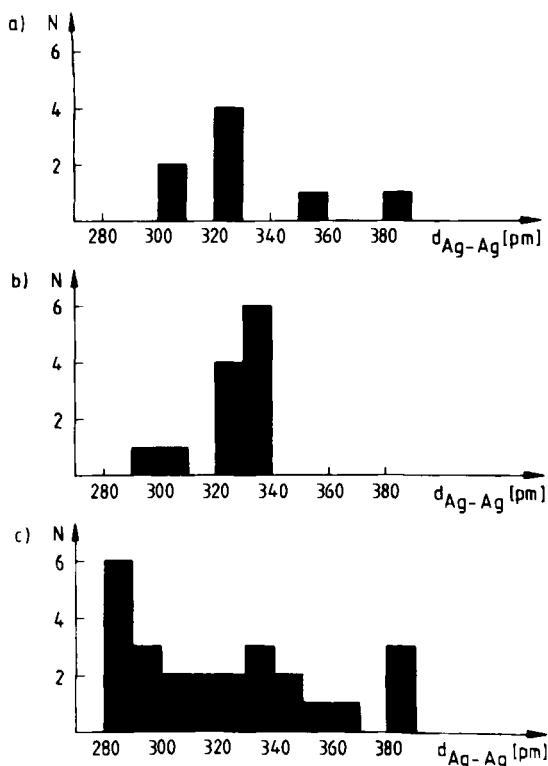


Abb. 12. Verteilung der Silber-Silber-Abstände in Di- (a), Tri- (b) und Tetra-silbersulfamid (c).

ten Cu-Delafossite α Werte zwischen 280 und 380 pm annimmt, steht eine Verbindungsklasse zur Verfügung, in der die Abstände $d(\text{Cu-Cu})$ in einem weiten Bereich „durchstimmbar“ sind. Sofern Cu^{+} - Cu^{+} -Wechselwirkungen vorliegen, sollten sich diese mit dem Abstand systematisch ändern und z. B. von der Bandstruktur abhängige physikalische Eigenschaften einen einheitlichen Gang mit der Gitterkonstanten a zeigen.

Ein Vergleich der durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen ermittelten Abstände in Delafossiten^[81] enthüllt eine überraschende Tendenz: Die Cu-O-Abstände nehmen signifikant mit zunehmendem Radius von B^{3+} ab. Naheliegend wäre es anzunehmen, die Verkürzung der Cu-O-Bindungslängen ginge zu Lasten der B^{3+} -O-Abstände. Eine Überprüfung dieser Vermutung nach dem Bindungslänge/Bindungsstärke-Konzept^[125] zeigt jedoch, daß dies nicht zutrifft. Die Beiträge der dreiwertigen Kationen zur Valenzsumme (s) von Sauerstoff bleiben in der Reihe der untersuchten Verbindungen konstant^[81]. Demnach müßte unter der Annahme einer erwarteten Valenzsumme von 2.0 für Sauerstoff auch der von Kupfer beigesteuerte Anteil zur Valenzsumme konstant bleiben (0.5). Kupfer würde dann in allen Verbindungen gleichbleibend jeweils sehr genau die erwartete Valenzsumme von 1.0 aufweisen. Dieses Ergebnis steht in Widerspruch zu den experimentellen Befunden, nach denen die Cu-O-Abstände mit dem Ionenradius von B^{3+} abnehmen.

Da nun nach den gefundenen Bindungslängen die Valenz s der Cu-O-Bindung in CuYO_2 einen höheren Wert hat als die entsprechende in CuAlO_2 , bleibt die Frage nach der Art der zur Sättigung des Kupfers im letzten Fall zusätzlich benötigten Valenzen. Hierfür kommen aufgrund der Strukturgegebenheiten nur homoatomare Cu-Cu-

Tabelle 3. Beiträge der verschiedenen Bindungsarten zur Valenzsumme des Kupfers in einigen Cu-Delafossiten.

	2H- CuAlO_2	3R- CuGaO_2	2H- CuSeO_2	3R- CuYO_2
Cu-O[pm]	186.5	185.2	183.5	182.6
Cu-Cu [pm]	286.29	297.66	322.27	353.33
2·s(Cu-O)	0.796	0.850	0.927	0.970
6·s(Cu-Cu)	0.204	0.147	0.073	0.030

Wechselwirkungen infrage, da alle anderen Abstände außerhalb der ersten Koordinationssphäre wegen ihrer Länge Bindungen ausschließen. Eine Erste Abschätzung nach den von Brown angegebenen Ansätzen^[125] ergibt für den Anteil der Cu-Cu-Wechselwirkung an der Valenzsumme für Kupfer in CuYO_2 3% und in CuAlO_2 immerhin einen Wert von über 20% (vgl. Tabelle 3).

3. Physikalische Eigenschaften als Indikatoren für d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen

Wie bereits erwähnt, sind Schlüsse von der Struktur auf die chemische Bindung nicht immer eindeutig. Dies sei am Beispiel von Na_3AgO_2 verdeutlicht, das hinsichtlich des kürzesten Ag-Ag-Abstandes von 296 pm ohne weiteres in die hier näher betrachtete Gruppe von Verbindungen eingeordnet werden kann. Vergegenwärtigt man sich jedoch anhand der von R. Hoppe gegebenen Strukturbeschreibung^[33], daß eine Na_2O -Variante vorliegt und die kürzesten Abstände zwischen allen Kationen (Na^+ wie Ag^+) praktisch gleich groß und durch die Sauerstoffmatrix vorgegeben sind, so wird deutlich, wie wenig aussagekräftig Abstände in Einzelfällen sein können. Es erscheint deswegen unerlässlich, die strukturchemischen Indizien für das Vorliegen besonderer Wechselwirkungen zwischen d^{10} -konfigurierten Kationen durch zusätzliche Informationen abzusichern. Hierfür kommen insbesondere solche in Frage, die mit der Wechselwirkung einhergehende Veränderungen der Elektronenstruktur dieser Kationen zweifelsfrei anzeigen.

3.1. Absorption im UV/VIS-Spektralbereich

Schon qualitativ ist eine mit den genannten Strukturmerkmalen zusammenhängende Eigenschaftsänderung festzustellen: Selbst mit Anionen, die wie die „isolierten“ einwertigen Kationen der Münzmetalle im sichtbaren Spektralbereich nicht absorbieren, werden Verbindungen mit intensiven Eigenfarben gebildet. Die Ergebnisse UV/VIS-spektroskopischer Untersuchungen^[126] sind in Abbildung 13 zusammengefaßt, in die zum Vergleich auch das Reflexionsspektrum von Ag_2SO_4 aufgenommen ist. Typischerweise zeigen die Spektren Absorptionskanten, deren relativ steiler Anstieg die farbliche Brillanz der Verbindungen erklärt und deren Lage qualitativ entsprechend der Eigenfarbe variiert. Gegenüber Ag_2SO_4 mit „isolierten“ Ag^+ -Ionen sind die Absorptionskanten der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Verbindungen um bis zu 18000 cm^{-1} (!) zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Damit ergibt sich ein eindrucksvoller allgemeiner Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaft. Dieser wird in seiner Aussagekraft noch dadurch verstärkt, daß die Absorptionskante

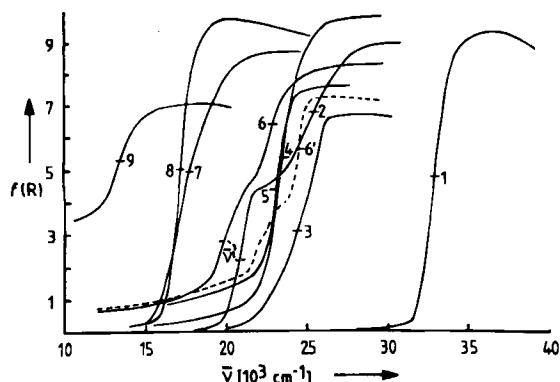


Abb. 13. Reflexionsspektren oxidischer Silber(I)-verbindungen: Ag_2SO_4 (1), Ag_3PO_4 (2), Ag_2CO_3 (3), AgBO_2 (4), $\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ (5), Ag_3BO_3 bei Raumtemperatur und bei 5 K (6) bzw. (6'), $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ (7), $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ (8), $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ (9).

mit zunehmendem Silbergehalt und zunehmender Ausdehnung der clusterähnlichen „Ausseigerungen“ tendenziell eine Rotverschiebung erfährt (Tabelle 4). Eine strengere, quantitative Erfassung dieser Korrelation scheint nicht möglich wegen des komplexen, noch nicht verstandenen gegenseitigen Einflusses von Abständen innerhalb der Teilstrukturen und deren Ausdehnung. Druckerhöhung bewirkt eine Verschiebung der Absorption zu niedrigeren Wellenzahlen, was die zugrundeliegenden Anregungen als Band-Band-Übergänge charakterisiert. Die UV-Verschiebung bei Temperaturniedrigung wäre dann auf eine Abnahme thermisch bedingter Bandenverbreiterungen zurückzuführen.

Tabelle 4. Silbergehalt und Lage der Absorptionskante ausgewählter Silberverbindungen.

Verbindung	Farbe	Absorptionskante $\nu [\text{cm}^{-1}]$	„Silberanteil“ pro Formeleinheit
$\text{Ag}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	farblos	33 300	0.22
Ag_2SO_4	farblos	33 100	0.29
Ag_3PO_4	gelb	25 600	0.38
Ag_2CO_3	gelb	24 600	0.33
AgBO_2	gelb	23 700	0.25
$(\text{Ag}_3\text{HN}_2\text{O}_2\text{S})\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	gelb	24 400	0.19
$\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$	blaßgelb	23 300	0.22
$\text{Ag}_3\text{BO}_3\text{-}(II)$	gelb	23 000	0.43
$\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	rot	17 900	0.40
$\text{Ag}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	rot	17 500	0.44
$\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$	rot	17 300	0.37
LiAg_3O_2	rot	—	0.50
$\text{Ag}_{10}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$	schwarz	13 500	0.37

3.2. Elektronische Leitfähigkeit

Eine von der Bandstruktur abhängige physikalische Eigenschaft ist die elektronische Leitfähigkeit. Unter Separierung der Ionenleitfähigkeit, die bekanntlich gerade für die einwertigen d^{10} -konfigurierten Kationen hohe Werte erreicht, sind an einigen Verbindungen die elektrischen Leitfähigkeiten bestimmt worden^[127]. Gegenüber dem elektronisch praktisch isolierenden Ag_2SO_4 sind danach alle bisher untersuchten Verbindungen mit clusterähnlichen d^{10} -Kationenteilstrukturen halbleitend. Abbildung 14 gibt die Leitfähigkeiten einiger Vertreter in einer Arrhenius-

Darstellung wieder. Die Auswertung der Kurvenäste der intrinsischen Leitfähigkeit liefert ihre Aktivierungsenergie, die in Abbildung 15 der optischen Bandlücke gegenübergestellt ist. Eindeutig zu erkennen ist ein Zusammenhang zwischen spektroskopisch und durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmten Bandlücken. Daß die Übereinstimmung nur hinsichtlich der relativen Veränderungen erfüllt ist, nicht jedoch in den Absolutwerten, entspricht der Erwartung. Den optischen Übergängen mit der Auswahlregel $\Delta k = 0$ und der Anregung der elektronischen Leitfähigkeit liegen unterschiedliche Mechanismen zugrunde.

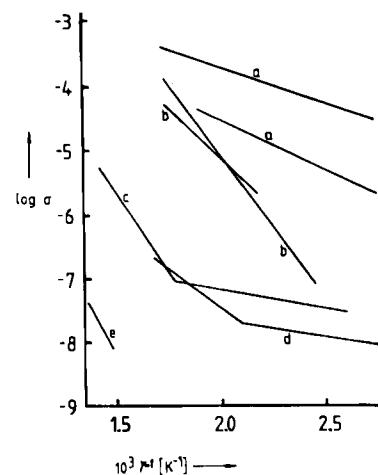


Abb. 14. Elektronische Leitfähigkeit von $\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ (a), Ag_3BO_3 (b), $\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ (c), $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ (d) und AgBO_2 (e).

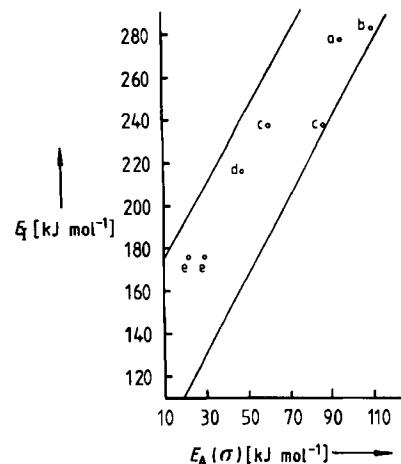


Abb. 15. Optisch und durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmte Bandlücken in $\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ (a), AgBO_2 (b), Ag_3BO_3 (c), $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ (d) und $\text{Ag}_6\text{Ge}_6\text{O}_7$ (e).

Da die im Detail doch unterschiedlichen Silberteilstrukturen der untersuchten Oxide quantitativ schwer zu vergleichen sind, wurden die Leitfähigkeiten an einer Reihe von Kupfer-Delafossiten, in denen bei sonst gleichbleibender Kupfer-Teilstruktur nur die Cu-Cu-Abstände variieren, gemessen. Um eine hohe Aussagekraft der Ergebnisse zu gewährleisten, war es unerlässlich, die Bildung von Cu^{2+} -Defekten zu unterdrücken. Dies gelang weitgehend durch Fixierung der Sauerstoffaktivität bei der Synthese^[81]. So dargestellte Präparate weisen dann eine sehr geringe Ionenleitfähigkeit auf und zeigen für die elektroni-

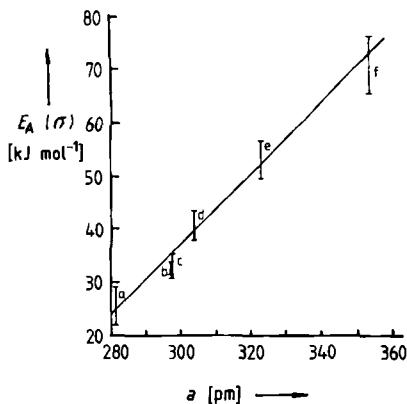


Abb. 16. Aktivierungsenergie der elektronischen Leitfähigkeit $E_A(\sigma)$ in Abhängigkeit von der Gitterkonstante a in den Cu-Delafoßiten CuAlO_2 (a), CuCrO_2 (b), CuGaO_3 (c), CuFeO_2 (d), CuScO_2 (e) und CuYO_2 (f).

sche Leitfähigkeit nur intrinsische Kurventeile. Die Leitfähigkeiten variieren im Bereich $\sigma = 10^{-2}$ bis $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ (273 K). In der Auftragung der Aktivierungsenergie für die elektronische Leitfähigkeit gegen die Cu-Cu-Abstände ist über den untersuchten Bereich eine praktisch lineare Korrelation dieser beiden Größen zu erkennen (Abb. 16). Bedenkt man, daß die Leitfähigkeiten der konstituierenden Sesquioxide um drei Größenordnungen geringer sind und daß damit die Leitfähigkeiten der Delafossite überwiegend auf den Cu/O-Teil der Struktur zurückzuführen sein dürfen, so ergibt sich eine weitere unabhängige Bestätigung der Wechselwirkung zwischen den Zentren mit „abgeschlossener“ d^{10} -Konfiguration, ohne daß freilich in diesem Falle zugleich eine strukturbestimmende Wirkung unterstellt würde (siehe Abschnitt 2.6).

Anstelle der thermischen sollte auch eine optische Anregung der elektronischen Leitfähigkeit möglich sein. Folgerichtig wurde am Beispiel der Silbersulfamide bei der Untersuchung der Photoleitfähigkeit ein steiler Anstieg der Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen beobachtet, wenn die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes die Absorptionskante – in einem unabhängigen Experiment reflexionsspektroskopisch bestimmt – erreicht^[128, 129] (Abb. 17). Der Befund, daß die Bandlücke mit zunehmendem Silbergehalt der Sulfamide kleiner wird, ist konsistent mit den damit einhergehenden, schon erwähnten Veränderungen in ihren Silberteilstrukturen.

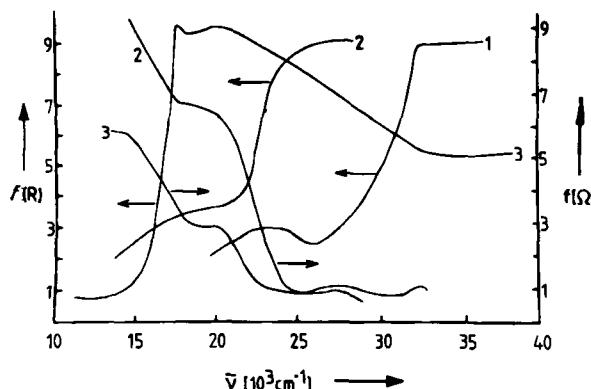


Abb. 17. Absorption im UV/VIS-Bereich und Photoleitfähigkeit von $\text{Ag}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (1), $(\text{Ag}_3\text{H}\text{N}_2\text{O}_2\text{S})\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) und $\text{Ag}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (3).

3.3. Weitere Stoffeigenschaften

Mit dem mikroheterogenen Aufbau und den besonderen Wechselwirkungen in den silberreichen oxidischen Materialien dürfte das bistabile Schaltverhalten amorpher Silber(I)-silicate^[130] und -phosphate^[131] zusammenhängen. Nach einem Formierungsprozeß sind solche Stoffe zwischen einem hochohmigen und einem niederohmigen Zustand durch kurze Rechteckimpulse reversibel schaltbar. Das Schaltverhalten ist für ein Silber(I)-silicat-Glas in Abbildung 18 verdeutlicht. Bei der Untersuchung mit dielektrischen Methoden haben sich Anhaltspunkte für eine Bildung von „Silberclustern“ auch in solchen Gläsern ergeben^[132].

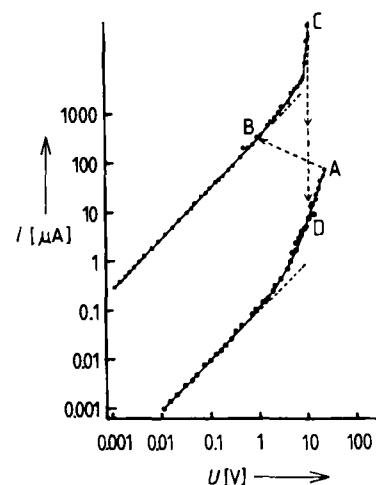


Abb. 18. Strom-Spannungs-Kennlinie eines Silber(I)-silicat-Glases nach dem Formieren. A-D entspricht einem Schaltzyklus.

Auch durch Festkörper-¹⁰⁹Ag-NMR-Spektroskopie kann eine veränderte Bindungssituation von Silber nachgewiesen werden. So zeigen Ag_4RbI_5 und Ag_2F gegenüber AgF drastische Unterschiede in der chemischen Verschiebung^[133]. Erste ¹⁰⁹Ag-MAS-NMR-Untersuchungen ergaben für $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ eine Tieffeldverschiebung gegenüber festem AgNO_3 von 320 pm^[134].

Längere Zeit schon werden Anomalien im dynamischen Verhalten von Ag^+ , erkennbar beispielsweise in den Phononenspektren^[135] von AgCl und AgBr , diskutiert. Obwohl hier keine ungewöhnlich kurzen $\text{Ag}^+ \text{Ag}^+$ -Abstände auftreten (NaCl-Strukturtyp), hat sich auch hier die Auffassung durchgesetzt, daß die Abweichungen von den Alkalimetallhalogeniden auf anziehende Wechselwirkungen zwischen Ag^+ -Ionen zurückzuführen sind^[136].

Schließlich sei daran erinnert, daß in ionischen Silberverbindungen als dominierender Defektkörper Frenkel-Fehlordnung auftritt, bei der es ebenfalls zu kurzen Metall-Metall-Abständen kommt.

4. Zusammenhänge und Modellvorstellungen

Das vorliegende empirische Material gestattet erste Versuche, die Randbedingungen für das Wirksamwerden von Wechselwirkungen zwischen herkömmlich als abgeschlossen angesehenen d^{10} -Elektronensystemen festzulegen, Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften aufzuzeigen sowie erste Bindungsmodelle vorzustellen.

4.1. Voraussetzungen für das Auftreten von d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen

Ganz eindeutig ist der Einfluß der homoatomaren Wechselwirkungen demjenigen der klassischen Bindung zwischen „Anionen“ und „Kationen“ nachgeordnet. Erst wenn deren primäre Koordinationsbedürfnisse befriedigt sind, greift die Tendenz zu clusterähnlichen Ansammlungen der d^{10} -Kationen. Eine Analyse der Strukturinformationen zeigt, daß eine Voraussetzung für die Entwicklung des im wesentlichen die Tertiärstrukturen bestimmenden eigentümlichen kollektiven Bindungsphänomens ein hohes Verhältnis elektropositiver zu elektronegativen Teilchen ist, in den ternären Silberoxiden also das Verhältnis Kationen zu Sauerstoff. Dieser Kationenreichtum bringt gewissermaßen automatisch eine Annäherung der Kationen mit sich, so daß dann die anziehenden Kräfte wirksam werden können. Daß nicht ein hoher Anteil an d^{10} -konfigurierten Kationen allein entscheidend ist, erkennt man unter anderem an KAgCO_3 . Gegenwärtig liegt der untere Grenzwert, bei dem noch ein strukturwirksamer Einfluß festzustellen ist, bei einem Kationen/Sauerstoff-Verhältnis von 4/5 (für $\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$).

Aus der stark unterschiedlichen Anzahl der bisher bekannt gewordenen Beispiele in den jeweiligen Verbindungsgruppen können nach unserer Auffassung noch keine systematischen Zusammenhänge abgeleitet werden. In erster Linie beruhen diese Unterschiede wohl auf der unterschiedlich intensiven präparativen Bearbeitung der einzelnen Systeme. Generelle Tendenzen werden schon jetzt unter dem vordergründigen Aspekt erkennbar, daß das geforderte Kationen/Anionen-Verhältnis naturgemäß mit niedrig geladenen Anionen (Halogenide) oder hochgeladenen Kationen schwieriger zu realisieren ist. Jedenfalls könnte daraus erklärbar sein, daß die beobachteten Phänomene besonders gut für die einwertigen Münzmetalle in Chalkogeniden belegt sind. Bei zweiwertigen Ionen dürfte sich die erhöhte elektrostatische Abstoßung nachteilig bemerkbar machen. So verwundert es nicht, daß sich nur in den Strukturen der Metalle Zink, Cadmium und Quecksilber Anhaltspunkte für Bindungsbeziehungen zwischen zweiwertigen Atomrumpfen ergeben haben. Nicht nur aus diesem Grunde nehmen die Kristallstrukturen dieser Elemente eine Schlüsselstellung ein. Ein kritischer Punkt bleibt der Einfluß der Bindung zu den Anionen auf die Abstände in den Kationenteilstrukturen. Dieser kann im metallischen Zink und Cadmium ausgeschlossen werden. Unter diesem Blickwinkel wären diese Stoffe in idealer Weise geeignet, die d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen in unverfälschter Form zu studieren.

4.2. Ursache für Eigenfarbe und Leitfähigkeit

Im Grundsatz wurde bereits gezeigt, daß Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften der hier diskutierten Verbindungsklassen bestehen. Diese sagen jedoch über die Art der zugrundeliegenden Elektronenübergänge nichts aus. Klassische Ligandenfeldübergänge dürfen wegen des hierbei anzunehmenden lokalen Charakters der Zustände ausscheiden, zumal sich das Absorptionsverhalten im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich weitgehend unabhängig von der Art der Liganden als auch von

der Koordinationsgeometrie erwiesen hat. Eine andere Erklärung^[37] für die Farbe von Silber(I)-Verbindungen, bei der ein Zusammenhang zwischen Farbe und kovalentem Charakter der Ag-X-Bindung (abgeschätzt aus deren Länge) angenommen wurde, erwies sich ebenfalls als nicht tragfähig^[138], weil inzwischen zahlreiche Verbindungen mit gleichen Ag-X-Bindungslängen, aber unterschiedlicher Farbe bekannt geworden sind. So bleiben als realistische Möglichkeiten, zwischen denen zu entscheiden wäre, die Annahme von Band-Band-Übergängen zwischen einem Valenzband mit überwiegendem d-Charakter und einem Leitungsband mit überwiegendem s- und p-Charakter innerhalb der Silber teilstruktur oder zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital in der anionischen Teilstruktur und dem s- und p-Band der Silber teilstruktur, also im Prinzip ein Charge-Transfer-Übergang. Gegen die erste Deutung gibt es zwei nicht ohne weiteres zu widerlegende Einwände: Einerseits erscheint es unwahrscheinlich, daß der Übergang ${}^1\text{S}_0(4\text{d}^{10}\text{s}^0) \rightarrow {}^3\text{D}_3(4\text{d}^9\text{s}^1)$ des freien Silber-Ions bei $39\,000\text{ cm}^{-1}$ ^[139] durch Verbreiterung der Zustände im Zuge der Ag-Ag-Wechselwirkungen auf $12\,000\text{ cm}^{-1}$ gesenkt wird, andererseits kristallisiert sich immer deutlicher heraus, daß die Lage der Absorptionskante auch von der Art des komplexen Anions abhängt. So findet man bei den schon erwähnten isotopen Silicaten und Germanaten bei gleichbleibender Silber teilstruktur beim Übergang zum jeweiligen Germanat durchweg IR-Verschiebungen in der Größenordnung von $1000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$. Zugleich sind die Veränderungen innerhalb von Verbindungsreihen mit unterschiedlichem Kationenanteil, jedoch mit der gleichen Art der Anionen – z. B. in der Reihe $\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$, $\text{Ag}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$, $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ und $[\text{Ag}_4\text{GeO}_4]_2 \cdot \text{AgNO}_3$ – drastisch. Ganz offensichtlich wird die Absorption sowohl von der Silber teilstruktur (Ausdehnung und Abstände) als auch von der Art der Anionen beeinflußt. Da die Bindungen zwischen beispielsweise Ag^+ und Silicat-Ionen überwiegend ionischer Natur sind – die unregelmäßige Koordination von Silber durch Sauerstoff und die gegenüber Alkalimetallsilicaten unveränderten Abstände und Winkel in den Silicat-Ionen legen diese Annahme nahe –, scheinen Charge-Transfer-Übergänge aus den HOMOs komplexer Anionen in die durch d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen abgesenkten Acceptor niveaus der Metallstrukturen am ehesten mit den experimentellen Befunden vereinbar.

Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß diese Interpretation in einem Punkt in Widerspruch zu in der Literatur vertretenen Auffassungen steht. Nach C. K. Jørgensen hängt die Lage von Charge-Transfer-Übergängen gemäß $\tilde{\nu} = 30\,000\text{ cm}^{-1} (\chi_{\text{opt.}}(\text{A}) - \chi_{\text{opt.}}(\text{D}))$ von den Differenzen der optischen Elektronegativitäten der Elektronenacceptoren und -donatoren ab^[140]. Dieses Konzept wurde von J. A. Duffy für komplexe Anionen modifiziert^[141]. Danach ist $\chi_{\text{opt.}}$ von Sauerstoff in solchen Anionen durch die Elektronegativität des jeweiligen zentralen Nichtmetallatoms bestimmt. Folglich sollte bei einem Vergleich isotyper Silbersilicate und -germanate, d. h. bei gleichbleibenden Elektronenacceptoren (Ag^+ -Kollektive), jedoch unterschiedlichen Donatoren (Silicat- oder Germanat-Ionen), die Absorptionskante in den Silicaten entsprechend der niedrigeren Elektronegativität^[142] von Silicium gegenüber Germanium bei niedrigeren Wellenzahlen liegen. Experimentell wird das Umgekehrte beobachtet. Diese Unstimmigkeit sollte

jedoch nicht zu hoch bewertet werden, weil für den postulierten Übergang letztlich die Lage des höchsten besetzten Zustandes mit überwiegendem „Anionencharakter“ maßgeblich ist und dieser natürlich durch die Elektronegativität des zentralen Nichtmetallatoms nur unzureichend beschrieben wird.

4.3. Bindungsmodelle

Im Rahmen der VB-Methode hat sich *L. E. Orgel* mit dem Bindungsverhalten von d^{10} -Ionen wie Cu^+ , Ag^+ und Hg^{2+} befaßt^[143]. Zur Erklärung der bevorzugten linearen Koordination dieser Ionen hat er Hybridorbitale gemäß $1/\sqrt{2}(d_{z^2}-s)$ und $1/\sqrt{2}(d_{x^2}+s)$ postuliert, von denen sich eines, ($d_{z^2}-s$), in der xy-Ebene ausdehnt und zwei Elektronen aufnimmt. Das verbleibende, nach z ausgerichtete, kann Elektronen von Liganden aufnehmen und dadurch die lineare Koordination stabilisieren. Nach *Jørgensen* ist die lineare Koordination um so stärker begünstigt, je geringer der Abstand zwischen dem Grundzustand (${}^1\text{S}_0$) und dem ersten angeregten Zustand (${}^3\text{D}_3$) ist. *Rogers* et al. haben betont, daß sich bei konsequenter Anwendung des Modells von *Orgel* zwangsläufig in der xy-Ebene eine erhöhte Elektronendichte in den Zuständen d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ und $1/\sqrt{2}(d_{z^2}-s)$ ergibt, und sie haben auf die Möglichkeit der Bildung entsprechender Bänder mit überwiegendem Metallcharakter aufmerksam gemacht^[144]. Eine Deformationselektronendichthebestimmung an CuAlO_2 ^[145] zeigt tatsächlich die nach diesem Modell zu erwartende Elektronendichte in der xy-Ebene (Abb. 19). Unerwartet bei diesem Befund ist allenfalls, daß die Maxima nicht auf den Cu-Cu-Verbindungslinien, sondern in den Schwerpunkten der gleichseitigen Dreiecke aus Kupferatomen liegen. Nach einer detaillierten Analyse dieses Ergebnisses liegt ein teilweise hybridisiertes Valenzorbital ($0.97 d_{z^2} - 0.24 s$) vor^[145].

Dieses Modell scheint damit zumindest für die Delafosite in sich konsistent und experimentell abgesichert zu sein. Allerdings ist für seine Anwendung unabdingbare Voraussetzung, daß die Cu-O-Bindungen genau senkrecht auf den durch die Metall-Ionen aufgespannten Ebenen stehen. Dies trifft für die wenigsten bisher bekannten Verbindungen zu, in denen bindende d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen vermutet werden. Beispielsweise sind die Silberschichten in LiAg_3O_2 zwar eben und ist Silber streng linear von Sauerstoff koordiniert, der Winkel zwischen AgO_2 -Hantel und Silberebene beträgt jedoch nur 32° .

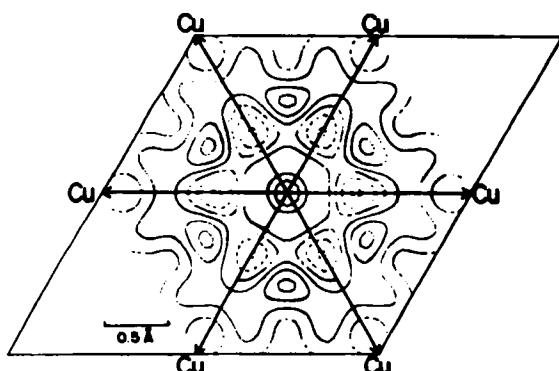


Abb. 19. Differenzelektronendichte in CuAlO_2 , Schnitt bei $z=0$.

Völlig unabhängig von solchen mehr durch chemische Fragestellungen initiierten Betrachtungen und noch vor Entdeckung der zahlreichen Beispiele mit den besonderen Kationenteilstrukturen, gelangte auch *H. Bilz* zu der Auffassung, daß d^{10} -konfigurierte Ionen mit energetisch niedrig liegenden angeregten Zuständen – unter diesen besonders ausgeprägt Ag^+ – attraktive Wechselwirkungen eingehen sollten^[146]. Ausgangspunkt der Überlegungen waren in diesem Falle Unterschiede in den Phononenspektren von AgCl und AgBr im Vergleich mit isotypen Alkalimetallhalogeniden^[135]. Das vorgeschlagene Bindungsmodell geht von polaren Wechselwirkungen aus. Voraussetzung dafür ist die leichte Anregbarkeit der d-Valenzelektronen in s-Zustände im Leitungsband und die damit einhergehende Bildung eines Quadrupolmomentes an dem jeweiligen d^{10} -Zentrum. Obwohl für die Erklärung dynamischer Effekte abgeleitet, scheint diese Modellvorstellung auch gut geeignet, die statisch beobachteten Phänomene zu erklären: Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen zwischen mehreren Zentren führen bevorzugt zu zweidimensionalen Anordnungen, wie sie ja auch in den Kristallstrukturen überwiegend gefunden wurden. Die Verschiebung der optischen Absorption wäre in diesem Bild dadurch erklärbar, daß hier die Energie des angeregten, quadrupolaren Zustands durch die Wechselwirkungen sinkt. Qualitativ erinnert diese Vorstellung an Dispersionswechselwirkungen. Es sei im übrigen angemerkt, daß *Bilz* mit dieser quadrupolaren Deformierbarkeit der d^{10} -konfigurierten Kationen auch deren sehr ausgeprägte Beweglichkeit in Ionenkristallen in Zusammenhang bringt^[146].

Vorzugsweise im Hinblick auf die Klärung der Bindungsverhältnisse in zwei- und mehrkernigen Komplexverbindungen von d^{10} -Spezies haben *R. Hoffmann* et al. sich in einer Reihe von Arbeiten auch mit den in diesen häufig gefundenen kurzen Abständen zwischen den Metallzentren befaßt^[147]. Mit einer EHMO-Analyse konnten sie zeigen, daß selbst bei Vernachlässigung der Störungen der d^{10} -Systeme durch die Liganden bindende Wechselwirkungen auch zwischen vollbesetzten d-Zuständen auftreten können, wenn realistischerweise zugelassen wird, daß die Einelektronen-d-Funktionen teilweise s- und p-Charakter annehmen. *R. Hoffmann* et al. sowie *J. K. Burdett* demonstrierten, daß solche Betrachtungen an lokalisierten Systemen auf kollektive Strukturen – wie sie z. B. in den silberreichen Oxiden vorliegen – übertragen werden können^[148].

So unterschiedlich die bisher vorgeschlagenen Bindungsmodelle im einzelnen auch sind, lassen sie doch alle die gleiche Schlußfolgerung zu: Bedingt durch den geringen Abstand zu den ersten angeregten Zuständen wird der „abgeschlossenen“ d^{10} -Schale der „Rumpfcharakter“ genommen und die Kugelsymmetrie gestört. Beispielhaft seien hier noch die Ergebnisse einer Deformationselektronendichthebestimmung an einem Tetrachlorokomplex von Zn^{2+} angeführt^[149] (Abb. 20). Mit der Elektronendichtheverteilung ist am ehesten eine Konfiguration gemäß $(3d-e)^4(3d-t_2)^6-(4s)^2$ verträglich. In Anbetracht der Tatsache, daß offensichtlich der d-s-Abstand von ganz wesentlichem Einfluß ist, sollte hinsichtlich der geschilderten Effekte Ag^+ eine gewisse Sonderstellung einnehmen (Tabelle 5). Dies ist durchaus mit dem gegenwärtigen Kenntnisstand in Einklang, wonach kurze Cu^+-Cu^+ - und Au^+ -

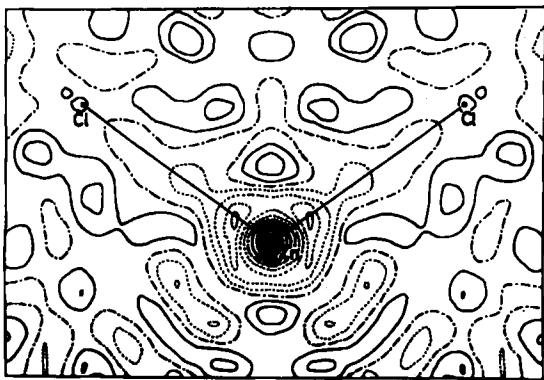


Abb. 20. Differenzelektronendichte in der Umgebung von Zn^{2+} in $[NH_4]_2[ZnCl_4]Cl$.

Tabelle 5. Einige Termabstände [cm^{-1}] in den freien Ionen Cu^+ , Ag^+ und Au^+ .

	$^1S_0(d^{10}s^0) \rightarrow ^3D_3(d^9s^1)$	$^1S_0(d^{10}s^0) \rightarrow ^1P_2(d^9p^1)$
Cu^+	21928	66418
Ag^+	39163	80172
Au^+	15039	63052

Au^+ -Abstände überwiegend in Verbindung mit stark kovalent gebundenen Liganden auftreten und im Gegensatz zu Silber auch seltener ausgedehnte clusterähnliche Ansammlungen bilden. Isolierbare Subverbindungen – wie sie von Silber bekannt sind (siehe Abschnitt 2.4) – fehlen bei Kupfer und Gold vollständig. Auch die offenbar mit den hier diskutierten Veränderungen in der Elektronenstruktur verbundene hohe Ionenbeweglichkeit ist am ausgeprägtesten bei Silber.

5. Schlußbemerkung

Die vorgestellten empirischen Befunde belegen überzeugend, daß d^{10} -konfigurierte Kationen in struktur- und eigenschaftsbestimmender Weise homoatomare Wechselwirkungen eingehen können. Die Fähigkeit dazu scheint in erster Näherung unabhängig von der Art der jeweiligen Liganden und der Geometrie des Ligandenfeldes zu sein. So ist ohne Belang, ob in stark kovalenter Bindung lineare Koordinationen gebildet werden oder in ionischer Bindung eine unregelmäßige Umgebung aufgebaut wird. Einige derzeit erkennbare Voraussetzung ist offenbar eine durch andere Kristallkräfte erzwungene gegenseitige Annäherung der d^{10} -konfigurierten Kationen, wie sie durch verbrückende Liganden oder Kationenreichtum erreicht wird. Bezogen auf homoatomare Kontakte „isolierte“ d^{10} -Teilchen zeigen die beschriebenen Phänomene nicht.

Noch ungeklärt ist die Rolle, die diese Wechselwirkung bei der Bildung der Strukturen im Sinne einer Ursache-Wirkungs-Beziehung spielen: Führen sie „aktiv“ eine schwache Bindung herbei oder „dulden“ die d^{10} -konfigurierten Spezies lediglich kurze homoatomare Abstände? Es deutet sich an, daß es auf diese und andere mit der Art der Bindung zusammenhängende Fragen keine einheitliche Antwort geben wird. Die molekulär aufzufassenden Koordinationsverbindungen werden im Detail anders behandelt

werden müssen als mehr kollektiv aufgebaute Strukturen, davon wiederum zu differenzieren wären dynamische Effekte wie die hohe Beweglichkeit solcher Ionen in einer Festkörpermatrix. Wie aus der in Tabelle 5 vorgenommenen Gegenüberstellung der ersten Anregungsenergien der freien Ionen Cu^+ , Ag^+ und Au^+ abzulesen ist, wird allein schon wegen der Heterogenität der ersten Nebengruppe kein einheitliches Bild zu erwarten sein. Der kleinste gemeinsame Nenner, auf den man wohl die Ursachen für die verschiedenenartigen Erscheinungsformen der postulierten Wechselwirkungen bringen kann, scheint die Kombination eines als abgeschlossen angesehenen, d^{10} -konfigurierten Grundzustandes mit niedrig liegenden angeregten Zuständen zu sein.

Mein herzlicher Dank gilt den an den eigenen Beiträgen beteiligten und im Literaturverzeichnis namentlich genannten Mitarbeitern und Kollegen. Für fruchtbare Diskussionsbeiträge möchte ich insbesondere den Herren Dipl.-Chem. Konrad Heidebrecht, M. Sci. Berndt Ullrich Köhler und Dr. Hartmut Ehrhardt danken, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Förderung mit Personal- und Sachmitteln im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Neue Phänomene in der Chemie metallischer Elemente mit abgeschlossenen inneren Elektronenzuständen“.

Eingegangen am 6. Juni 1986 [A 642]

- [1] W. Kossel, *Ann. Phys. (Leipzig)* 49 (1916) 229.
- [2] G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 762.
- [3] E. Zintl, *Angew. Chem.* 52 (1939) 1; W. Klemm, *Proc. Chem. Soc. London* 1958, 329.
- [4] H. G. Grimm, *Z. Elektrochem.* 31 (1925) 474.
- [5] A. Haas, *Chem.-Ztg.* 106 (1982) 239.
- [6] V. Heine, *Solid State Phys.* 35 (1980) 1; P. Gombas: *Pseudopotentiale*, Springer, Wien 1967.
- [7] P. Coppens, M. B. Hall: *Electron Distributions and Chemical Bond*, Plenum Press, New York 1982.
- [8] a) M. Jansen, *Habilitationsschrift*, Universität Gießen 1978; b) O. Mundt, G. Becker, H. J. Wessely, H. J. Breunig, H. Kischkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 486 (1982) 70; c) N. G. Kleppmann, H. Bilz, *Commun. Phys. I* (1976) 105.
- [9] A. Byström, L. Evers, *Acta Chem. Scand.* 4 (1950) 613.
- [10] G. A. Barclay, B. F. Hoskins, *J. Chem. Soc.* 1963, 2807.
- [11] H. L. Keller, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch. B* 28 (1973) 263; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 393 (1972) 266.
- [12] D. M. Blake, C. J. Nyman, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 5359; A. J. Layton, R. S. Nyholm, G. A. Pneumaticakis, L. Tobe, *Chem. Ind. (London)* 1967, 465.
- [13] M. Jansen, *J. Less-Common Met.* 76 (1980) 285.
- [14] A. I. Kitaigorodski: *Molekülkristalle*, Akademie-Verlag, Berlin 1979.
- [15] G. Meyer, P. Linzmeier, *Rev. Chim. Miner.* 14 (1977) 52.
- [16] M. Jansen, *Acta Crystallogr. Sect. B* 33 (1977) 3585.
- [17] R. Masse, J. C. Guillet, A. Durif, *Acta Crystallogr. Sect. B* 35 (1979) 1428.
- [18] M. Jansen, *Z. Naturforsch. B* 30 (1975) 854.
- [19] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441.
- [20] M. Jansen, H. L. Keller, *Angew. Chem.* 91 (1979) 500; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 464.
- [21] M. Jansen, G. Brachtel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 478 (1981) 13; M. Jansen, G. Brachtel, *Naturwissenschaften* 67 (1980) 606.
- [22] M. Jansen, B. Standke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 510 (1984) 143.
- [23] W. Beesk, P. G. Jones, H. Rumpel, E. Schwarzmüller, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 664.
- [24] F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur, *Acta Crystallogr. Sect. B* 37 (1981) 822.
- [25] J. K. H. Rao, H. A. Visewamitra, *Acta Crystallogr. Sect. B* 28 (1972) 484.
- [26] G. Brachtel, M. Jansen, *Cryst. Struct. Commun.* 10 (1972) 484.
- [27] W. Losert, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 524 (1985) 7.
- [28] H. Klassen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 485 (1982) 101.
- [29] H. L. Keller, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 408 (1974) 207.
- [30] W. Losert, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 524 (1985) 7.
- [31] L. O. Larsson, *Acta Chem. Scand.* 23 (1969) 2261.
- [32] H. Hahn, C. Delorent, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 290 (1957) 68.

- [33] F. Schenk, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* 56 (1969) 44.
- [34] S. Ohba, F. Matsumoto, M. Ishihara, Y. Saito, *Acta Crystallogr. Sect. C* 42 (1986) 1.
- [35] R. Masse, M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, J. C. Guitel, *Acta Crystallogr. Sect. C* 39 (1983) 1608.
- [36] M. Jansen, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 1544.
- [37] H. N. Ng, C. Calvo, R. Faggiani, *Acta Crystallogr. Sect. B* 34 (1978) 898.
- [38] S. Geller, T. O. Dudley, *J. Solid State Chem.* 26 (1978) 321.
- [39] K. Persson, B. Holmberg, *J. Solid State Chem.* 42 (1982) 1.
- [40] K. Persson, B. Holmberg, *Acta Crystallogr. Sect. B* 38 (1982) 1065.
- [41] K. Persson, *Acta Crystallogr. Sect. B* 35 (1979) 302.
- [42] R. Birnstock, D. Britton, *Z. Kristallogr.* 132 (1970) 87.
- [43] W. Stoeger, A. Rabenau, *Angew. Chem.* 90 (1978) 627; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 599.
- [44] K. Heidebrecht, M. Jansen, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [45] W. Werner, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 952.
- [46] P. Messien, M. Baiwit, *Bull. Soc. R. Sci. Liege* 35 (1966) 234.
- [47] R. C. Knowles, *Acta Crystallogr.* 17 (1964) 847.
- [48] M. Palazzi, S. Jaulmes, *Acta Crystallogr. Sect. B* 37 (1981) 1337.
- [49] B. Krebs, J. Mandt, *Z. Naturforsch. B* 32 (1977) 373.
- [50] W. Bronger, C. Burschka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 425 (1976) 109.
- [51] J. P. Deloume, R. Faure, H. Loiseleur, M. Roubin, *Acta Crystallogr. Sect. B* 34 (1978) 3189.
- [52] R. Sadanage, S. Sueno, *Mineral. J.* 5 (1967) 124.
- [53] P. Engel, W. Nowacki, *Acta Crystallogr. Sect. B* 24 (1968) 77.
- [54] C. Burschka, W. Bronger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 430 (1977) 61.
- [55] G. Bergerhoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 299 (1959) 328.
- [56] G. Savelsberg, H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* 80 (1981) 59.
- [57] W. Bronger, J. Eyck, H. Schils, *J. Less-Common Met.* 60 (1978) 5.
- [58] T. C. Waddington, *J. Chem. Soc.* 1959, 2499.
- [59] G. Savelsberg, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 711.
- [60] R. Masse, J. C. Guitel, A. Durif, *J. Solid State Chem.* 23 (1978) 369.
- [61] D. Britton, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* 19 (1965) 662.
- [62] H. U. Schuster, C. Müs, W. Jung, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 354.
- [63] C. Kratky, A. Popitsch, *Acta Crystallogr. Sect. B* 36 (1980) 1044.
- [64] C. Kratky, E. Naubaur, A. Popitsch, *Acta Crystallogr. Sect. B* 37 (1981) 654.
- [65] M. T. Oumba, M. Quarton, *Mater. Res. Bull.* 18 (1983) 967.
- [66] G. Savelsberg, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 1033.
- [67] H. Klassen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 494 (1982) 20.
- [68] G. Gattour, *Acta Crystallogr.* 16 (1957) 549.
- [69] S. Jaulmes, J. Rivet, P. Laruelle, *Acta Crystallogr. Sect. B* 33 (1977) 540.
- [70] H. Schils, W. Bronger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 456 (1979) 187.
- [71] C. Burschka, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 675.
- [72] G. Savelsberg, H. Schäfer, *Mater. Res. Bull.* 16 (1981) 1291.
- [73] J. E. Iglesias, E. K. Pachali, H. Steinfink, *Mater. Res. Bull.* 7 (1972) 147.
- [74] C. L. Teske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 445 (1978) 193.
- [75] P. Messien, M. Baiwit, *Bull. Soc. R. Sci. Liege* 35 (1966) 234.
- [76] N. Blom, A. Ludi, *Acta Crystallogr. Sect. C* 40 (1984) 1767.
- [77] H. Hartl, J. Fuchs, *Angew. Chem.* 98 (1986) 550; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 569.
- [78] H. Hartl, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, *Angew. Chem.* 96 (1984) 359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 378.
- [79] K. Koop, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 531 (1985) 140.
- [80] K. Koop, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 530 (1985) 7.
- [81] B. U. Köhler, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 534 (1986) 73.
- [82] W. Bronger, H. Schils, *J. Less-Common Met.* 83 (1982) 287.
- [83] W. Bronger, H. Schils, *J. Less-Common Met.* 83 (1982) 279.
- [84] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1975.
- [85] K. Herrmann, *Nature (London)* 15 (1936) 290.
- [86] G. W. Brindley, *Nature (London)* 22 (1936) 789.
- [87] G. Argay, F. Naray-Szabo, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 1966, 329.
- [88] H. G. von Schnering, K.-G. Häusler, *Rev. Chim. Miner.* 13 (1976) 71.
- [89] R. Masse, I. Tordjiman, A. Durif, *C. R. Séances Acad. Sci., Ser. 2*, 302 (1986) 631.
- [90] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 88 (1976) 830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 728; J. P. Fackler, *Prog. Inorg. Chem.* 21 (1976) 55; P. G. Jones, *Gold Bull.* 19 (1986) 46.
- [91] J. Beck, J. Strähle, *Angew. Chem.* 97 (1985) 419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 409.
- [92] D. T. Comer, A. C. Larson, R. B. Roof, *Acta Crystallogr.* 19 (1965) 192.
- [93] M. Pasquali, C. Floriani, A. G. Manfredotti, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 185.
- [94] S. I. Khan, P. G. Edwards, H. S. A. Yuan, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1682.
- [95] G. Doyle, K. A. Eriksen, M. Modrick, G. A. Ansell, *Organometallics* 1 (1982) 1613.
- [96] M. Corbett, B. F. Hoskins, N. J. Mcleod, B. P. O'Day, *Aust. J. Chem.* 28 (1975) 2377.
- [97] K. P. Dancey, P. A. Tasker, R. Price, W. E. Hatfield, D. C. Brower, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 1248.
- [98] M. R. Churchill, S. A. Bezman, J. A. Osborn, J. Wormald, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 1818.
- [99] R. D. Mounts, T. Ogura, Q. Fernando, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 802.
- [100] J. A. Campbell, C. L. Raston, A. H. White, *Aust. J. Chem.* 30 (1977) 1937.
- [101] S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1087.
- [102] N. R. Udupa, B. Krebs, *Inorg. Chim. Acta* 7 (1973) 271.
- [103] R. Hesse, L. Nilson, *Acta Chem. Scand.* 23 (1969) 825.
- [104] H. S. Hong, A. Olin, R. Hesse, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 29 (1975) 583.
- [105] K. Schubert, D. Neugebauer, A. A. M. Aly, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 464 (1980) 217.
- [106] P. Jennische, R. Hesse, *Acta Chem. Scand.* 25 (1971) 423.
- [107] J. Perron, A. L. Beauchamp, *Can. J. Chem.* 62 (1984) 1287.
- [108] I. G. Dance, L. J. Fitzpatrick, M. L. Scudder, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2276.
- [109] F. Guay, A. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6260.
- [110] I. G. Dance, L. J. Fitzpatrick, A. D. Rae, M. L. Scudder, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3785.
- [111] J. Van-der-Velden, P. T. Beuskens, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. H. Noordik, K. Kolenbrander, J. Buskes, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 146.
- [112] C. E. Bryant, D. I. Gilmour, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* 267 (1984) C 52.
- [113] J. Van-der-Velden, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. H. Noorduk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1218.
- [114] J. Van-der-Velden, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. H. Noorduk, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1913.
- [115] J. Van-der-Velden, J. J. Bour, J. J. Steggerda, P. T. Beurskens, M. Roseboom, J. H. Noordik, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 4321.
- [116] J. M. M. Smits, J. J. Bour, F. A. Vollenbroek, P. T. Beurskens, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 13 (1983) 355.
- [117] R. Hesse, P. Jennische, *Acta Chem. Scand.* 26 (1972) 3855.
- [118] H. Schmidbaur, J. R. Mandl, J. M. Bassett, G. Blaschke, B. Zimmer-Gasser, *Chem. Ber.* 114 (1981) 433.
- [119] H. Adams, W. Hiller, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 485 (1982) 81.
- [120] J. D. Basil, H. H. Murray, J. P. Fackler, J. Tocher, A. M. Mazany, B. Trzcińska-Bencroft, H. Knachel, D. Dudis, T. J. Delord, D. O. Harter, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6908.
- [121] H. Schmidbaur, A. Wohlleben, U. Schubert, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2751.
- [122] M. Jansen, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 265.
- [123] F. Belay, C. Kratky, E. Nachbaur, A. Popitsch, *Monatsh. Chem.* 118 (1987) 19.
- [124] H. Greschonig, E. Nachbaur, A. Krischner, *Acta Crystallogr. Sect. B* 33 (1977) 3585.
- [125] I. D. Brown in M. O'Keefe, A. Navrotsky (Hrsg.): *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. II, Academic Press, New York 1981, S. 1.
- [126] C. Friebel, M. Jansen, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 739.
- [127] B. U. Köhler, W. Weppner, M. Jansen, *J. Solid State Chem.* 57 (1985) 227.
- [128] H. Gruber, H. Hess, A. Popitsch, A. P. Fischer, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 369.
- [129] A. Popitsch, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 15 (1985) 603.
- [130] M. Jansen, H. H. Käs, *Angew. Chem.* 92 (1980) 386; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 386.
- [131] H. H. Käs, *Naturwissenschaften* 64 (1977) 434; H. H. Käs, W. Platzer, J. Tille, *Glastech. Ber.* 52 (1979) 25.
- [132] H. H. Käs, H. Herwig, *Sci. Electr.* 24 (1978) 124.
- [133] K. D. Becker, E. von Goldammer, *Chem. Phys.* 48 (1980) 193.
- [134] K. Heidebrecht, H. Ehrhardt, M. Jansen, unveröffentlicht.
- [135] W. von der Osten, B. Dorner, *Solid State Commun.* 16 (1975) 431.
- [136] K. Fischer, H. Bilz, R. Haberkorn, W. Weber, *Phys. Status Solidi B* 54 (1972) 285.
- [137] K. S. Pitzer, J. A. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 2472.
- [138] C. Kratky, E. Nachbaur, A. Popitsch, *Monatsh. Chem.* 112 (1981) 529.
- [139] C. E. Moore: *Atomic Energy Levels*, Vol. I-III, Nat. Bur. Stand. U.S. Circ. 467 (1971).
- [140] C. K. Jørgensen: *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Springer, Berlin 1969, Kap. 7.
- [141] J. A. Duffy, *Struct. Bonding (Berlin)* 32 (1977) 147.
- [142] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3570.
- [143] L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.* 1958, 4186.
- [144] D. B. Rogers, R. D. Shannon, C. T. Prewitt, J. L. Gillson, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 723.
- [145] N. Kijima, K. Tanaka, F. Maruma, *Acta Crystallogr. Sect. B* 39 (1983) 569.
- [146] H. Bilz, *Cryst. Lattice Defects Amorphous Mater.* 12 (1985) 31.
- [147] P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2187; A. Dedieu, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2074.
- [148] Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 749; J. K. Burdett, *Prog. Solid State Chem.* 15 (1984) 173.
- [149] S. Ohba, K. Shiokaira, Y. Saito, *Acta Crystallogr. Sect. C* 43 (1987) 189.