

- [3] 1 wurde aus Bis(trimethylsilyl)methylmagnesiumchlorid und GeCl_4 in Ether hergestellt. Ausbeute 80%, $K_P = 112\text{--}115^\circ\text{C}/10\text{ Torr}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.40$ (s, 18 H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.07 (s, 1 H; Si_2CHGe); MS: m/z 323 ($M^+ - \text{CH}_3$); korrekte CH-Analyse.
- [4] Ziemlich gute Kristalle wurden aus einer Hexan/Ethanol-Lösung erhalten. Diese Kristalle gehörten zur orthorhombischen Raumgruppe $Imm2$ ($Z=4$). Die so gewonnenen Kristalle enthielten aber noch Hexan und wurden durch Abgabe des Lösungsmittels sofort opak. Auch wenn der Kristall in einer Glaskapillare unter einer mit Lösungsmitteldampf gesättigten Atmosphäre eingeschmolzen wurde, war keine Datensammlung möglich. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden schließlich aus einer Benzol/Ethanol-Lösung erhalten. Zwar waren die meisten Kristalle verzwillingt, doch konnten wir aus der Gesamtmasse einen einzigen Einkristall der Größe $0.1 \times 0.1 \times 0.3\text{ mm}^3$ herausfinden. Da sich der Kristall im Röntgenstrahl allmählich zersetzte, wurden die Daten mit hoher Geschwindigkeit (2θ - ω -Scan, ω -Scangeschwindigkeit $8^\circ/\text{min}$) gemessen. Rigaku-AFC5-R-Diffraktometer mit rotierender Anode (50 kV, 200 mA), MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator, insgesamt 3016 Reflexe mit signifikanter Intensität innerhalb $2\theta = 30^\circ$. Die direkte Strukturlösung erwies sich als sehr schwierig aufgrund der Pseudosymmetrie an den Ge-Atomen und unzulänglicher Daten. Die vollständige Lösung erfolgte schließlich durch kombinierte Anwendung der „Negative Quartet Invariant“-Methode. $R = 0.084$ für 1966 Reflexe mit $F_0 \geq 3\sigma(F_0)$, $R = 0.098$ unter Einbeziehung aller Reflexe. Kristalldaten von 2: $\text{C}_{42}\text{H}_{114}\text{Si}_{12}\text{Ge}_6$, $M_r = 1390.8$, $a = 22.456(5)$, $b = 25.858(8)$, $c = 13.042(7)\text{ \AA}$, $\beta = 102.30(3)^\circ$, $V = 7399.2(52)\text{ \AA}^3$, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.25\text{ g cm}^{-3}$, $\mu_{\text{MoK}_\alpha} = 25.9\text{ cm}^{-1}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53423, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] a) R. R. Karl, Y. C. Wang, S. H. Bauer, *J. Mol. Struct.* 25 (1975) 17; b) G. Maier, I. Bauer, U. Huber-Patz, R. Jahn, D. Kallfass, H. Rodewald, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1111; c) H. Wingert, G. Maas, M. Regitz, *Tetrahedron* 42 (1986) 5341; d) H. Irngartinger, D. Kallfass, E. Litterst, R. Gleiter, *Acta Crystallogr. C* 43 (1987) 266; e) R. Srinivasan, Y. Hu, M. F. Faron, E. A. Zarate, W. J. Youngs, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 1167.

K_4P_3 , eine Verbindung mit dem Radikalanion $\text{P}_3^{\ominus\bullet}$

Von Hans Georg von Schnering*, Martin Hartweg, Ute Hartweg und Wolfgang Hönle

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Alkalimetalle M bilden mit Phosphor viele Verbindungen unterschiedlicher Struktur und Eigenschaften^[1]; sie sind besonders gut charakterisiert, wenn $M:P \leq 1$ ist. Schon seit 1956 gibt es aber durch die Untersuchungen von Korte und Klemm^[2,3] Beweise für die Existenz weiterer definierter Verbindungen zwischen K_3P und KP , ohne daß deren eindeutige Identifizierung gelungen wäre. Das hängt ganz wesentlich mit der herausragenden Stabilität des gelben K_3P_7 zusammen^[4]; nur diese Verbindung ist z. B. beim thermischen Abbau von K_3P eine erkennbare Zwischenstufe. Mit K_4P_3 konnten wir jetzt eine dieser Zwischenphasen synthetisieren und charakterisieren.

Ausreichende Mengen an reinem K_4P_3 erhält man nur, wenn bei der Synthese aus den Elementen Kalium im Überschuß eingesetzt wird ($K, P_{\text{tot}}, K:P \approx 1.5\text{--}2.0$; 400°C , Nb- oder Solidexampullen; Arbeiten unter Argon; Handschuhkasten mit integrierter Gasreinigung; $<0.1\text{ ppm H}_2\text{O}$; $<1\text{ ppm O}_2$). Die K_4P_3 -Kristalle sind nach der Reak-

tion teilweise in Kalium oder in grün reflektierendem K_3P eingebettet, lassen sich aber gut mechanisch abtrennen. Ist $K:P$ nahe bei 1.5, dann entsteht neben K_4P_3 noch eine weitere Phase als schwarzes, mikrokristallines Pulver, von dem sich K_4P_3 ebenfalls leicht mechanisch trennen läßt. Stöchiometrische Ansätze führten bisher zu Gemischen anderer Phasen. Damit wird auch verständlich, warum bei der Synthese von K_3P in fast allen Fällen merkliche Anteile an K_4P_3 beobachtet werden. Der Überschuß an Alkalimetall ist offensichtlich notwendig, um den hohen Zersetzungsdruck zu kompensieren und um Verluste durch Wandreaktionen auszugleichen.

K_4P_3 bildet blau-schwarze, metallisch glänzende Plättchen, die sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind. **Vorsicht:** Reaktionsprodukte mit $K:P > 1$ neigen beim Verreiben auch unter Schutzgas zur **explosionsartigen Zersetzung** unter Bildung eines Kaliumspiegels an der Wand des Mörsers. Diese tribochemische Reaktivität nimmt mit der Alterung der Produkte (an Licht) zu. Häufig detonieren in Schlenk-Gefäßen sorgfältig abgeschlossene Proben spontan nach einigen Wochen. Ob diese Eigenschaft auf K_4P_3 oder auf Anteile an anderen Verbindungen zurückzuführen ist, konnte bisher zwar noch nicht endgültig geklärt werden, jedoch deutet die Elektronenstruktur von K_4P_3 sehr stark gerade auf diese Verbindung.

Die Kristallstruktur von K_4P_3 wurde anhand von Einkristalldaten ermittelt^[5]. K_4P_3 kristallisiert im W_3CoB_3 -Typ^[6] (Abb. 1). Die Struktur ist durch eine gewinkelte P_3 -Kette mit relativ kurzen Bindungen ($d_{\text{P-P}} = 218.3\text{ pm}$) und einem großen Bindungswinkel ($\text{P-P-P} = 118.1^\circ$) ausgezeichnet (vgl. z. B. P_3^{\ominus} in LaP_2 : $222.0\text{ pm}/107.5^\circ$ ^[7]). Jedes P-Atom befindet sich im Zentrum eines trigonalen Prismas aus sechs K-Atomen mit überdeckten Vierecksflächen, so daß die endständigen P-Atome von $8\text{ K} + 1\text{ P}$ und die zentralen P-Atome von $7\text{ K} + 2\text{ P}$ koordiniert sind ($d_{\text{K-P}} = 332.1\text{--}336.3\text{ pm}$). Abbildung 1 zeigt die charakteristische Kondensation von je drei Prismen und deren weitere Verknüpfung zu einer zweidimensional unendlichen, gewellten Schichtstruktur. Bemerkenswert ist die Verwandtschaft zur K_4P_6 -Struktur^[8], in der trigonal-prismatisch koordinierte P-Atome zu isolierten P_6^{\ominus} -Ringen zusammentreten.

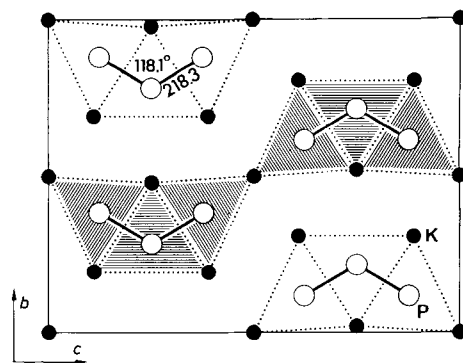


Abb. 1. Projektion der K_4P_3 -Struktur auf (100). Die durch Schraffur unterschiedenen prismatischen Struktureinheiten sind um $a/2$ gegeneinander verschoben. $d(\text{P-P})$ in pm.

[*] Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. M. Hartweg, Dipl.-Chem. U. Hartweg, Dr. W. Hönle, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[**] Zur Chemie und Strukturchemie von Phosphiden und Polyphosphiden, 50. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. H. C. Wolf (ESR), Dr. R. Kremer (SQUID-Magnetometer), Dr. K. Peters (Röntgendaten) und Dr. M. Sommer (IR), alle Stuttgart, für Messungen. – 49. Mitteilung: G. Fritz, H.-W. Schneider, W. Hönle, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 561.

Im Modell des einfachen Elektronentransfers nach Zintl und Klemm^[9] liegt in K_4P_3 das Radikalanion $\text{P}_3^{\ominus\bullet}$ mit 19 Valenzelektronen vor. Es ist das erste dreiatomige 19-Elektronensystem ohne Beteiligung eines Elements der zweiten Periode, welches in Substanz erhalten werden konnte –, iso(valenz)elektronisch und topologisch direkt vergleichbar mit S_3^{\ominus} , ClO_2 und dem O_3^{\ominus} -Radikal der Alkalimetall-

ozonide^[10]. Die oben erwähnte tribochemische Labilität der Proben paßt zu diesem Bild.

Der erwartete Paramagnetismus von K_4P_3 wird beobachtet. Allerdings ist die Temperaturabhängigkeit komplex und folgt vor allem nicht einem einfachen Curie-Weiß-Verhalten (Abb. 2), wie z. B. bei den genannten Ozoniden^[10]. Bei 300 K erreicht man zwar ein effektives magnetisches Moment von $\mu = 1.6$ B.M., der Temperaturverlauf läßt jedoch keine Konvergenz beim Wert für $S = 1/2$ erwarten ($\mu = 1.74$ B.M.). Im Gegenteil zeigt die Abhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilität χ^{-1} von der Temperatur nur im Bereich $50 \leq T \leq 100$ K einen Anstieg entsprechend einem Dublettzustand ($S = 1/2$); oberhalb 100 K folgt χ^{-1} dagegen mit guter Genauigkeit dem Verhalten eines Quartettzustands ($S = 3/2$). Erste quantenmechanische Rechnungen^[11] (Hartree-Fock, SCF) zeigen, daß die jeweils tiefstliegenden Dublett- und Quartettzustände annähernd die gleiche Energie haben, so daß eine thermische $^2\Gamma \rightarrow ^4\Gamma$ -Anregung schon bei tiefen Temperaturen möglich erscheint. Der erste Dublett-Dublett-Übergang wird bei etwa 10000 cm^{-1} erwartet. ESR-Messungen (300 K, Pulverprobe, 0.2 mg) lieferten ein Signal bei $g = 2.02$ mit einer Linienbreite von etwa 80 G, aber nur mit 15–20% der erwarteten Intensität (S_0^2 : $g = 2.028$; $160 \text{ G}^{[12]}$). Die Intensitätsverluste wären ebenfalls mit dem Auftreten eines Quartettzustands oder mit einer guten elektrischen Leitfähigkeit erklärbar. Wegen der außerordentlich großen Empfindlichkeit der Verbindung kann aber auch eine partielle Zersetzung der Substanz gerade bei kleinen Einwaagen nicht ausgeschlossen werden, so daß quantitative Aussagen erst durch weitere Untersuchungen gewonnen werden müssen.

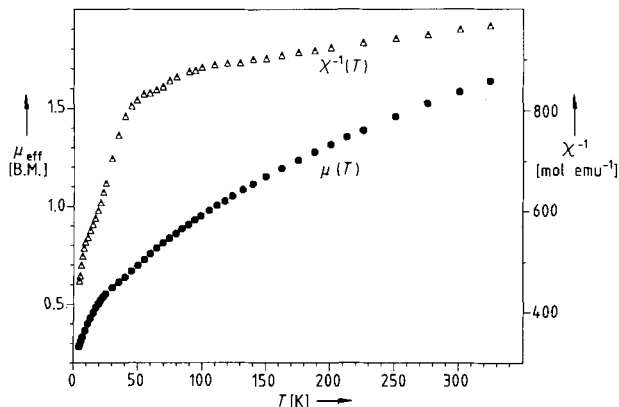


Abb. 2. Änderung der reziproken magnetischen Suszeptibilität χ^{-1} (Δ) und des effektiven magnetischen Moments μ_{eff} (\bullet) mit der Temperatur.

Im FIR-Spektrum werden bei 300 K zwei der drei möglichen Normalschwingungen der P_3 -Einheit beobachtet, die asymmetrische Valenzschwingung bei 438 cm^{-1} und die Deformationsschwingung bei 163 cm^{-1} . Entsprechend der erhöhten Bindungsordnung resultiert eine Verschiebung um $30\text{--}40 \text{ cm}^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zu anderen P-P-Valenzschwingungen.

Eingegangen am 7. September 1988 [Z 2958]

[1] H. G. von Schnering, W. Hönle, *Chem. Rev.* 88 (1988) 243.

[2] D. Korte, *Diplomarbeit*, Universität Münster 1956; *Dissertation*, Universität Münster 1960.

[3] W. Klemm, *Proc. Chem. Soc. (London)* 1958, 329; *Trab. Reun. Int. React. Sólidos*, 3rd, 1956, Vol. 1, S. 447.

- [4] R. P. Santandrea, C. Mensing, H. G. von Schnering, *Thermochim. Acta* 98 (1986) 301.
- [5] Daten zur Kristallstruktur: K_4P_3 ; M_r 249.33; $a = 504.9(1)$, $b = 1119.7(2)$, $c = 1478.8(3)$ pm; Raumgruppe $Cmcm$ (Nr. 63); $Z = 4$; $V = 125.84 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; $\rho_{\text{ber}} = 1.981 \text{ g cm}^{-3}$; Messung, Auswertung: Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $3.5^\circ < 2\theta < 55.0^\circ$, ω -Scan, variable Meßgeschwindigkeit in Abhängigkeit von I , 296 K; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung; ψ -Scan, sieben Reflexe hkl , Programmsystem SHELX 76, direkte Methoden, kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix, 27 Variable; $N(hkl) = 577$ davon 418 mit $I > 3\sigma(I)$; $R_{\text{iso}} = 0.042$, $R_{\text{anis}} = 0.032$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53310, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] H. Jedlicka, F. Benesovsky, H. Novotny, *Mh. Chem.* 100 (1969) 844.
- [7] H. G. von Schnering, W. Wichelhaus, M. Schulze Nahrup, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 412 (1975) 193.
- [8] H.-P. Abicht, W. Hönle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 519 (1984) 7.
- [9] Vgl. H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* 85 (1973) 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 694; H. G. von Schnering, *ibid.* 93 (1981) 44 bzw. 20 (1981) 33; H. Schäfer, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 15 (1985) 1.
- [10] W. Schnick, M. Jansen, *Angew. Chem.* 97 (1985) 48; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 54; M. Lueken, M. Deussen, M. Jansen, U. Hesse, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 553 (1987) 179.
- [11] U. Wedig, Stuttgart, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] F. Seel, H. J. Guettler, *Z. Naturforsch. B* 30 (1975) 88.

$\text{Na}_x\text{Mg}_{5-x}\text{Ga}_9$, eine neue intermetallische Phase als Bindeglied zwischen Zintl-Phasen und Metallen

Von Reinhard Nesper*

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Binäre Alkalimetallverbindungen mit Elementen der Gruppe 13 wie NaTl gehören zu den klassischen Zintl-Phasen^[1], also Verbindungen mit definierter Zusammensetzung. Ternäre Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle mit Elementen der Gruppe 13 weisen dagegen häufig Phasenbreiten auf; an ihnen können Bindungsverhältnisse in Abhängigkeit von der Valenzelektronenzahl studiert werden. Zum ternären System Na/Mg/Ga sind die binären Randphasen NaGa_4 ^[2], $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$ ^[2,3], $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$ ^[4], Mg_5Ga_2 ^[5], Mg_2Ga ^[6], MgGa ^[7], MgGa_2 ^[8] und Mg_2Ga_5 ^[9] bekannt. Wir haben bei systematischen Untersuchungen des Systems die neue ternäre Verbindung $\text{Na}_x\text{Mg}_{5-x}\text{Ga}_9$ gefunden, die sich nicht von den binären Phasen ableitet. Sie weist eine für intermetallische Verbindungen typische Phasenbreite mit $2 \leq x \leq 3$ auf.

Zur Synthese werden die Gemenge der reinen Elemente in verschweißten Nb-Ampullen auf 1100 K erhitzt und im Verlauf von 24 h abgekühlt. Das metallisch glänzende Produkt ist empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit. Die Verbindung ist nicht duktil, sondern merklich hart und spröde und ähnelt in dieser Hinsicht klassischen Valenzverbindungen und Zintl-Phasen. Sie hat aber einen spezifischen Widerstand, der mit $\rho(300 \text{ K}) \approx 10 \Omega \text{ cm}$ schon im Bereich des Widerstands von Metallen liegt, und der mit steigender Temperatur zunimmt.

$\text{Na}_x\text{Mg}_{5-x}\text{Ga}_9$ ergibt ein Röntgenpulverdiagramm, das sich deutlich von denen der binären Nachbarphasen NaGa_4 , $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$, $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$, MgGa und MgGa_2 unterscheidet. Einkristallaufnahmen zeigen im wesentlichen die Laue-Symmetrie $6/mmm$ (Tabelle 1), die durch Überstrukturen, die von der Zusammensetzung abhängig sind, moduliert werden kann.

[*] Dr. R. Nesper
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart