

- [9] M. Mocker, C. Robl, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1860–1861; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1754–1755.
- [10] A. Ecker, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 149–152.
- [11] Das analoge Verfahren für GaCl wurde bereits beschrieben: M. Tacke, H. Kreienkamp, L. Plaggenborg, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *604*, 35–38.
- [12] E. Fluck, J. Lorenz, *Z. Naturforsch. B* **1967**, *22*, 1095–1100.
- [13] Beim Erwärmen im Massenspektrometer (EI, 70 eV) wurden als Fragmente mit der höchsten Intensität $\text{GaI}_3 \cdot \text{PET}_3$ und $\text{GaI}_2 \cdot \text{PET}_3$ nachgewiesen.
- [14] a) Kristallstrukturanalyse von **1**: $\text{C}_{36}\text{H}_{90}\text{Ga}_8\text{I}_8\text{P}_6$ ($M_r = 2281.86$); Kristallabmessungen $0.7 \times 0.5 \times 0.5$ mm; $T = 200$ K; $a = 15.125(2)$, $b = 12.7919(7)$, $c = 19.1057(14)$ Å, $\alpha = \gamma = 90$, $\beta = 108.765(7)^\circ$, $V = 3500.0(5)$ Å³, $Z = 2$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $\rho_{\text{ber.}} = 2.165$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6.718$ mm⁻¹, numerische Absorptionskorrektur; ω -Scan-Abtastmodus ($\Delta\omega = 1.4^\circ$), $5^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$, 7967 Reflexe wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (STOE STADI4) gemessen ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator), 7886 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0677$), davon 6562 mit $E > 4\sigma(F)$, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86 [22]), Volle-Matrix-Verfeinerung von 271 Parametern nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $|F^2|$ (SHELXL-93 [23]), Wasserstoffatome nach dem Reiter-Modell mit festem isotropem U berechnet. Das Molekül ist inversionssymmetrisch. Gewichtungsschema: $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0362 P)^2 + 28.4990 P$, mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$; $R1 = 0.0489$ ($F > 4\sigma(F)$), gewichteter R -Wert (alle Daten): $wR2 = 0.1199$, max./min. Restelektronendichte $2.312/-1.523$ e Å⁻³. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100292“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.am.ac.uk).
- [15] A. Ecker, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1996.
- [16] Versuche, die Iodbrücke durch Zugabe von PET_3 in großem Überschuß aufzubrechen, ergaben keine Hinweise auf die Existenz von Spezies der Formel $(\text{GaI} \cdot \text{PET}_3)_n$. Statt dessen wurde **1** · 2 Toluol in kristalliner Form isoliert. Die Molekülstrukturen von **1** und von **1** · 2 Toluol im Kristall unterscheiden sich nur unerheblich. **1** · 2 C_7H_8 : $a = 17.370(10)$, $b = 11.888(6)$, $c = 20.172(9)$ Å, $\alpha = \gamma = 90$, $\beta = 91.06(6)^\circ$, $V = 4164.7(37)$ Å³, $Z = 2$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$.
- [17] Die bislang erzielten Ergebnisse für die Energiewerte (Programmpaket TURBOMOLE; DFT–R1/SVP; BP 86-Parametrisierung; K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283–290) bestätigen die experimentellen Befunde: Die Bildung eines zu **1** analogen Achtringsystems aus zwei Ga- oder Al-Vierringen nach Gleichung (a) ist für $2 \text{M}_4\text{I}_4 \cdot 4 \text{D} \rightleftharpoons \text{M}_8\text{I}_8 \cdot 6 \text{D} + 2 \text{D}$ (a) $\text{GaI} \cdot \text{PH}_3$ mit ca. 200 kJ mol^{-1} exotherm, während für die entsprechenden $\text{AlI} \cdot \text{NH}_3$ -Oligomere die Energiebilanz nahezu ausgeglichen ist. Trotz des erheblichen Rechenaufwands handelt es sich allerdings nur um vorläufige Ergebnisse, da als Donoren nur die Grundkörper PH_3 und NH_3 eingesetzt wurden. Gerade für das „gedrungene“ Ga_8 -System ($d(\text{Ga-Ga}) = 247$ pm gegenüber $d(\text{Al-Al}) = 266$ pm in $\text{Al}_4\text{I}_4 \cdot 4\text{D}$) dürften sperrige Substituenten einen entscheidenden Einfluß auf die Energiebilanz haben.
- [18] $\text{Ga}_2\text{I}_4 \cdot 2\text{AsEt}_3$ war die erste strukturell charakterisierte Verbindung dieses Typs: B. Beagley, S. M. Godfrey, K. J. Kelly, S. Kungwankunakorn, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *Chem. Commun.* **1996**, 2179–2180. Die Ga-Ga-Bindung in dieser Verbindung ist mit 242.8 pm deutlich kürzer als die in **2** (249 pm). Dieser Befund ist in Einklang mit der Stärkung der Ga-Donor-Wechselwirkung und der dadurch bedingten Schwächung der Ga-Ga-Bindung in **2**.
- [19] Kristallstrukturanalyse von **2**: $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{Ga}_2\text{I}_4\text{N}_2$ ($M_r = 849.42$); $a = 7.888(2)$, $b = 14.906(3)$, $c = 19.554(4)$ Å, $\alpha = \gamma = 90$, $\beta = 95.57(3)^\circ$, $V = 2288.3(8)$ Å³, $Z = 4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; $R1$ ($F > 4\sigma(F)$): $= 0.0597$, gewichteter R -Wert (alle Daten): $wR2 = 0.1150$ [14 b].
- [20] Wegen der schlechten Kristallqualität ist die Güte der experimentellen Daten und somit auch die Strukturanalyse nur mäßig. (Ein im Kristall befindliches Lösungsmittelmolekül konnte nicht lokalisiert werden.) Kristallstrukturanalyse von **3**: $\text{C}_{36}\text{H}_{90}\text{Ga}_8\text{I}_8\text{N}_6\text{O}_2$ ($M_r = 2212.13$); Kristallabmessungen $0.4 \times 0.3 \times 0.2$ mm; $T = 200$ K; $a = 19.411(4)$, $b = 13.979(3)$, $c = 27.340(6)$ Å, $\alpha = \gamma = 90$, $\beta = 103.45(3)^\circ$, $V = 7215(3)$ Å³, $Z = 4$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.066$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6.393$ mm⁻¹, empirische Absorptionskorrektur; ω -Scan-Abtastmodus ($\Delta\omega = 1.5^\circ$), $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, 6279 unabhängige Reflexe, davon 4783 mit $F > 4\sigma(F)$, wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (STOE STADI4) gemessen ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator), Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86 [22]), Volle-Matrix-Verfeinerung von 302 Parametern nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $|F^2|$ (SHELXL-93 [23]), Wasserstoffatome berechnet, das Molekül ist inversionssymmetrisch; Gewichtungsschema: $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0561 P)^2 + 411.140 P$, mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$; $R1$ ($F > 4\sigma(F)$): $= 0.0890$, gewichteter R -Wert (alle Daten): $wR2 = 0.2047$, max./min. Restelektronendichte $2.185/-1.045$ e Å⁻³ [14 b].
- [21] Die hier beschriebene Molekülgeometrie von **3** wurde auch bei $\text{Ga}_8\text{I}_8 \cdot \text{O}_2 \cdot 6 \text{PET}_3$ **4** festgestellt. Kristalle dieser Verbindung wurden erhalten durch Behandeln eines Lösung von GaI in PET_3 und Toluol mit einem N_2/O_2 -Gemisch bei 0°C . Wegen der schlechten Qualität dieser Kristalle ist hier ebenfalls keine präzise Strukturanalyse möglich, die Gerüststruktur von **3** wird allerdings zweifelsfrei bestätigt. **4**: $a = 12.065(5)$, $b = 12.736(4)$, $c = 13.981(4)$ Å, $\alpha = 89.49(3)$, $\beta = 68.54(3)$, $\gamma = 70.32(3)^\circ$, $V = 1866.5(8)$ Å³, $Z = 1$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, das Molekül ist inversionssymmetrisch.
- [22] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- [23] G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, 1993.

Bi₇RhBr₈: ein Subbromid mit molekularen [{RhBi₇}Br₈]-Clustern**

Michael Ruck*

Professor Hans Georg von Schnering gewidmet

Die jüngst entdeckten ternären Subhalogenide des Bismuts sind sowohl hinsichtlich ihrer Reaktivität als auch ihrer Strukturen bemerkenswerte Verbindungen.^[1] Ein Beispiel ist $\text{Bi}_{5,6}\text{Ni}_5\text{I}$, dessen ungewöhnliche Struktur dekadonale Röhren aus Bi- und Ni-Atomen aufweist, wobei die I-Atome zwischen den Röhren eingelagert sind.^[2] Zu diesem ternären System gehört auch $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$, das Stränge aus flächenverknüpften, trigonalen $\{\text{NiBiBi}_{6/3}\}$ -Prismen enthält, ähnlich denen in der intermetallischen Phase Bi_3Ni .^[3] Wiederum andere Bauprinzipien liegen $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ und Bi_4RuI_2 zugrunde: In $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ wechseln sich Kagomé-Netze aus $\{\text{PtBi}_{8/2}\}$ -Würfeln mit Schichten aus I-Atomen und Tetraiodobismutat(III)-Ketten ab,^[4] während Bi_4RuI_2 eine Kolumnarstruktur mit flächenverknüpften quadratischen $\{\text{RuBi}_{8/2}\}$ -Antiprismen aufweist.^[5]

Im Unterschied zu diesen metallreichen Subiodiden mit ein- oder zweidimensional ausgedehnten Intermetall-Teilstrukturen besteht das hier vorgestellte, deutlich halogenreichere Subbromid Bi_7RhBr_8 aus diskreten molekularen Einheiten mit gleicher Zusammensetzung (Abb. 1).^[6] In der monoklinen Kristallstruktur sind diese in einer kaum verzerrten hexagonal-dichtesten Kugelpackung angeordnet ($c/a = 1.739 \approx \sqrt{3}$ und $b/a = 1.613 \approx \sqrt{8/3}$) (Abb. 2).

In dem neuartigen $\{[\text{RhBi}_7]\text{Br}_8\}$ -Cluster umgeben sieben Bi-Atome ein Rh-Atom in Form einer pentagonalen Bipyramide. Die apicalen Bi-Atome sind quadratisch-planar von vier Br-Atomen umgeben. Diese koordinieren auch je ein Bi-Atom des zentralen Fünfrings, so daß zwei der fünf äquatorialen Bi-Atome nur einfach durch Br-Atome koordiniert werden. Die Quadrate sind gestaffelt angeordnet, so daß die $\{\text{RhBi}_7\}$ -Bipyramide von einem verzerrten quadratischen Br_8 -Antiprisma umhüllt ist. Das gesamte Molekül weist keine durch die Raumgruppe vorgegebene Eigensymmetrie auf, doch das innere $\{\text{RhBi}_7\}$ -Polyeder ist nahezu D_{5h} -symmetrisch. Die äquatorialen Bi-Atome und das zentrale Rh-Atom weichen maximal 1 pm von einer durch diese sechs Atome definierten, gemittelten Ebene ab. Werden auch die Br-Atome berücksichtigt, so ver-

* Dr. M. Ruck

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe
Telefax: Int. +721/661921
E-mail: ruck@achpc1.chemie.uni-karlsruhe.de

** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Karlsruher Hochschulvereinigung und von der DEGUSSA AG, Hanau, gefördert.

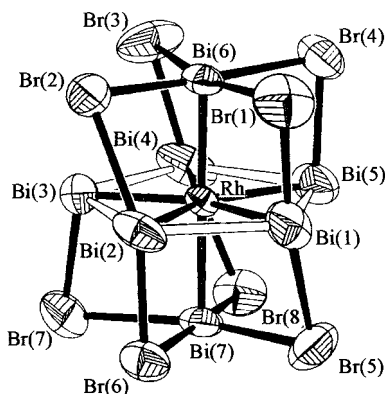


Abb. 1. Molekülstruktur eines $[\text{RhBi}_7]\text{Br}_8$ -Clusters im Kristall (Ellipsoide für 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel $^\circ$: Rh-Bi(1) 273.2(2), Rh-Bi(2) 273.8(2), Rh-Bi(3) 274.9(2), Rh-Bi(4) 274.2(2), Rh-Bi(5) 271.9(2), Rh-Bi(6) 273.5(2), Rh-Bi(7) 271.9(2), Bi(1)-Bi(2) 326.6(2), Bi(2)-Bi(3) 322.8(2), Bi(3)-Bi(4) 319.1(2), Bi(4)-Bi(5) 320.3(2), Bi(5)-Bi(1) 319.4(2), Bi(1)-Bi(6) 381.3(2), Bi(1)-Bi(7) 388.2(2), Bi(6)-Bi(1) 289.7(3), Bi(6)-Br(2) 287.6(3), Bi(6)-Br(3) 296.2(3), Bi(6)-Br(4) 301.0(3), Bi(1)-Rh-Bi(2) 73.32(6), Bi(2)-Rh-Bi(3) 71.08(7), Bi(3)-Rh-Bi(4) 71.05(5), Bi(4)-Rh-Bi(5) 71.81(5), Bi(5)-Rh-Bi(1) 71.73(6), Bi(6)-Rh-Bi(7) 178.91(7).

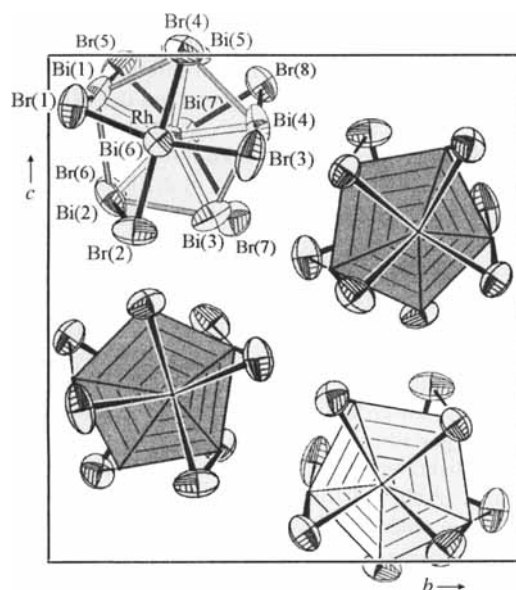


Abb. 2. Projektion eines Ausschnitts aus der Kristallstruktur von Bi_7RhBr_8 auf die b,c -Ebene. Die dunkler dargestellten Clustereinheiten befinden sich um $\Delta x \approx 0.5$ näher am Betrachter (Ellipsoide für 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

bleibt von den Pseudosymmetrieelementen nur eine zweizählige Drehachse durch das Rh- und Bi(4)-Atom.

Die Br-Atome benachbarter Moleküle sind mit $d(\text{Br}(1)-\text{Br}(5')) = 366.0(3)$ pm ähnlich weit voneinander entfernt wie in Bi_6Br_7 ($d(\text{Br}-\text{Br}) \geq 347.1$ pm)^[7] und in BiBr_3 ($d(\text{Br}-\text{Br}) \geq 356.8$ pm).^[8] Zusammen bilden sie parallel zur (100)-Ebene leicht gewellte Netze (Abb. 3), die nach Schläfli als $3^2 434 + 3^3 4^2 + 3^4 4 + 3^5 4$ (1:1:1:1) bezeichnet werden.^[9] Die Abstände zwischen den apicalen und den äquatorialen Bi-Atomen im $[\text{RhBi}_7]\text{Br}_8$ -Cluster liegen mit 381.3(2) bis 391.1(2) pm in einem Bereich, der kaum noch direkte Wechselwirkungen erwarten läßt. Von ähnlicher Größe sind die kleinsten Abstände zwischen den apicalen Bi-Atomen benachbarter Moleküle. Trotz der unterschiedlichen Koordinationsweisen der Br-Atome sind die Abstände zwischen den Bi-Atomen im Fünfring nur wenig verschieden (319.1(2) bis 326.6(2) pm); die zuge-

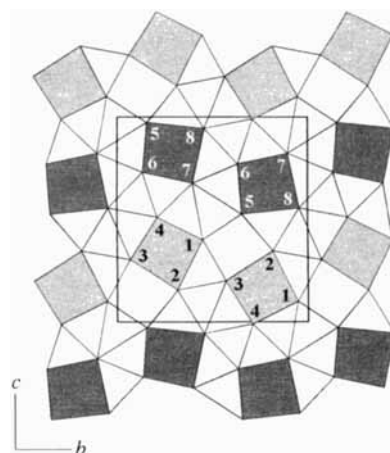


Abb. 3. Projektion eines der leicht gewellten Netze aus Br-Atomen in der Struktur von Bi_7RhBr_8 auf die b,c -Ebene. Die Ziffern bezeichnen die Nummer des Br-Atoms, das dem jeweiligen Knoten entspricht. Von Br-Atomen eines Moleküls gebildete Vierecke sind ausgefüllt dargestellt und in der Graustufe nach dem Satz der beteiligten Atome unterschieden.

hörigen Bi-Rh-Bi-Winkel liegen demgemäß ebenfalls in einem sehr engen Intervall um den Idealwert von 72° . Die Abstände zwischen dem Rh-Atom und allen sieben umgebenden Bi-Atomen liegen zwischen 271.9(2) und 274.9(2) pm. Der Vergleich mit den binären Bi-Rh-Phasen ($\alpha\text{-Bi}_2\text{Rh}$: Koordinationszahl (KZ) = 6, $\bar{d}(\text{Bi}-\text{Rh}) = 272$ pm;^[10] $\beta\text{-Bi}_2\text{Rh}$: KZ = 7, $\bar{d}(\text{Bi}-\text{Rh}) = 281$ pm;^[11] $\alpha\text{-Bi}_4\text{Rh}$: KZ = 8, $\bar{d}(\text{Bi}-\text{Rh}) = 280$ pm^[12]), macht deutlich, daß durch die „Auflösung“ des intermetallischen Verbandes im Subhalogenid die Bindung zwischen dem Übergangsmetallatom und den Bi-Atomen gestärkt wird.

Die Analyse der Randbedingungen für eine reguläre pentagonal-bipyramidale Anordnung deutet auf einen weiteren Aspekt der Atomanordnung im $[\text{RhBi}_7]\text{Br}_8$ -Molekül: In einer idealen pentagonalen Bipyramide mit gleich großen Liganden (Radius r_L), im Abstand d zum Zentraltelchen (Radius r_Z) haben die zehn apicalen Kanten eine Länge von $\sqrt{2}d = 1.4142d$ und die fünf äquatorialen von $2 \sin 36^\circ d = 1.1756d$. Der Quotient aus beiden Kantenlängen ist 1.2030. Für eine Berührung der Liganden ist ein Radius $r_L = \sin 36^\circ d = 0.5878d$ notwendig. Der maximale Radius des Zentraltelchens beträgt dann $r_Z = (1 - \sin 36^\circ)d = 0.4122d = 0.7013r_L$. Für $[\text{RhBi}_7]\text{Br}_8$ ergibt sich ein Quotient aus der mittleren apicalen und äquatorialen Kantenlänge von 1.201 in Einklang mit einer nahezu idealen pentagonalen Bipyramide. Aus dem mittleren Abstand zwischen den Bi-Atomen und dem zentralen Rh-Atom von 273.3 pm ergibt sich der Radius der Bi-Atome zu $r_L = 160.6$ pm und der maximale Radius des Rh-Atoms $r_Z = 112.7$ pm. Da sich die Summe der Kovalenzradien der Bi-Atome (146 pm) und der Rh-Atome (125 pm) mit 271 pm nur wenig vom beobachteten mittleren Bi-Rh-Abstand unterscheidet, ist auch eine den Kovalenzradien entsprechende Aufteilung des Abstandes möglich. Im Sinne des Hartkugelmodells berühren sich die Bi-Atome dann aber nicht mehr.

Die Wechselwirkungen zwischen den Br-Atomen und den Atomen Bi(3) und Bi(5) sind nur scheinbar schwächer als die zwischen den Br-Atomen und den anderen Bi-Atomen im Fünfring. Die nach Brese und O'Keeffe berechneten Bindungsordnungssummen^[13] unterscheiden sich nur wenig, selbst wenn nur über ein isoliertes $[\text{RhBi}_7]\text{Br}_8$ -Molekül bilanziert wird, doch kommt durch Wechselwirkungen zwischen den Baueinheiten noch ein Anteil von bis zu 20 Prozent hinzu (Tabelle 1). Die

Tabelle 1. Bindungsordnungssummen $\sum_{\text{Br} \cdot \text{Bi} - \text{Br}}$ für die Bi-Br-Wechselwirkungen in Bi_7RhBr_8 . Die Gesamtsummen sind in intra- und intermolekulare Anteile aufgliedert. Es werden nur Abstände berücksichtigt, die kleiner als 400 pm sind. Bindungswertparameter $R_{\text{Bi}-\text{Br}} = 262$ pm.

Atom	$\sum v_{\text{intra}}$	$\sum v_{\text{inter}}$	$\sum v_{\text{gesamt}}$
Bi(1)	0.844	0.040	0.884
Bi(2)	0.811	0.160	0.971
Bi(3)	0.761	0.134	0.895
Bi(4)	0.740	0.147	0.887
Bi(5)	0.732	0.131	0.863
Bi(6)	1.717	0.032	1.749
Bi(7)	1.673	0.027	1.700
Bi(1) bis Bi(5)			4.500
Bi(1) bis Bi(7)			7.949

intermolekularen Abstände ($d(\text{Bi}-\text{Br}) \geq 350.8(3)$ pm) ähneln den intramolekularen Abständen. Die daraus resultierende räumliche Verknüpfung der nach außen hin fast kugelförmigen Moleküle dürfte von großer Bedeutung für den geordneten, kristallinen Aufbau der Verbindung sein.

Die apicalen Bi-Atome unterscheiden sich auch hinsichtlich der Bindungsordnungssummen deutlich von den Bi-Atomen des Fünfrings: Bei ähnlichen Bi-Br-Bindungslängen führt bei ihnen die größere Zahl der Kontakte zu einer etwa doppelt so großen Bindungsordnungssumme. Addition der Beträge für die einzelnen Bi-Atome ergibt für den Bi-Fünfring eine Bindungsordnungssumme $V_{\text{Bi}(1-5)} = \sum_{\text{Bi}(1-5)} \sum_{\text{Br}} v_{\text{Bi}-\text{Br}} = 4.50$ und für alle sieben Bi-Atome $V_{\text{Bi}(1-7)} = 7.95$. Damit wird die Valenzsumme der acht Br-Atome und folglich der elektrostatische Ladungsausgleich fast perfekt erreicht.

Da sich die Elektronegativitäten von Bi und Rh nur wenig unterscheiden, können die kovalenten Bindungen zwischen diesen Atomen als nahezu unpolar angesehen werden. Demnach sollte das zentrale Rh-Atom im wesentlichen elektrisch neutral sein. Geht man von sieben Bi-Rh-Einfachbindungen aus, hat das Rh-Atom folglich $9 + 7 = 16$ Valenzelektronen, allerdings werden bei dieser Bilanzierung den Bi-Atomen keine ganzzahligen Oxidationsstufen zugeordnet, sondern Werte von 8/9 für die äquatorialen und 16/9 für die apicalen Atome. Um gebrochene Oxidationsstufen zu vermeiden, kann Bi_7RhBr_8 alternativ als $(\text{Bi}^{\text{I}})_5(\text{Bi}^{\text{II}})_2\text{Rh}^{-1}(\text{Br}^{-1})_8$ formuliert werden. Das Rh-Atom hat dann eine negative Formalladung.

Auf eine geringe negative Partialladung des Rh-Atoms deuten auch die Ergebnisse von Bandstrukturrechnungen auf dem Extended-Hückel-Niveau hin.^[14]

Nach diesen Rechnungen sind der höchste besetzte und der niedrigste unbesetzte Zustand energetisch deutlich separiert (Abb. 4), wobei die Bandlücke aber kleiner als ca. 1.7 eV ist, was in Einklang mit der schwarzen Farbe der Verbindung ist. Die Wechselwirkungen zwischen dem zentralen Rh- und den umgebenden Bi-Atomen sind unterhalb der Bandkante fast ausschließlich bindend, oberhalb davon stark antibindend. Im Detail müssen auch hier die Atome Bi(1) bis Bi(5) von den apicalen Atomen Bi(6) und Bi(7) unterschieden werden: Infolge antibindender Anteile ergibt die Integration der Überlappungspopulationen (COOP)-Kurven bis zum Fermi-Niveau für die äquatorialen Bi-Atome eine geringere positive Überlappungspopulation in bezug auf das Rh-Atom als für die apicalen. Die schwächere Bindung zum Zentralteilchen wird aber durch die zusätzlichen, homoatomaren Bindungen im Fünfring ausgeglichen: Die Bi-Bi-Wechselwirkungen zwischen den Atomen im Fünfring (Abstände < 330 pm) haben durchgängig bindenden und die zwischen den äquatorialen und den apicalen Bi-Atomen (Abstände > 330 pm) nichtbindenden Charakter.

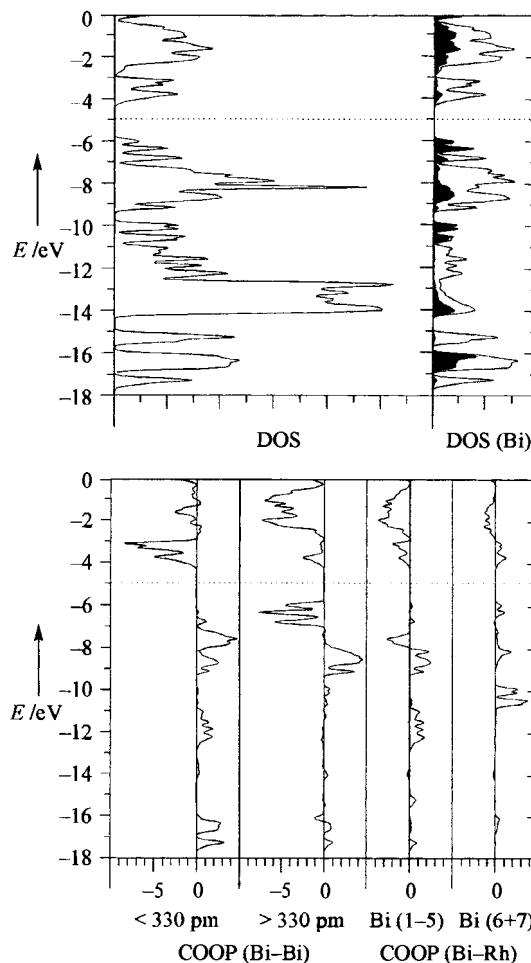


Abb. 4. Gesamtzustandsdichte (DOS) und projizierte DOS der Bi-Atome sowie ausgewählte Überlappungspopulationen (COOP) für Bi_7RhBr_8 . Die gepunktete Linie gibt das Fermi-Niveau an. Die ausgefüllten Bereiche von DOS (Bi) entsprechen den Anteilen der apicalen Atome Bi(6) und Bi(7). Auf die Wiedergabe der energetisch tief liegenden Bi-Br-bindenden Zustände bei etwa -22.5 eV wurde verzichtet.

Experimentelles

Zur Herstellung von Bi_7RhBr_8 werden die in einer evakuierten Quarzglasampulle eingeschlossenen Elemente im Stoffmengenverhältnis $\text{Bi}:\text{Rh}:\text{Br} = 7:1:1:8$ (statt Br_2 kann auch BiBr_3 eingesetzt werden) in 1 h auf 1270 K aufgeheizt und ohne längere Temperphase in 8 h auf Raumtemperatur abgekühlt. An der Ampullenwand haften metallisch glänzende, plättchenförmige Kristalle, die noch mit BiBr_3 verunreinigt sind. Dieses wird durch eintägige Lagerung der Ampulle im Temperaturgefälle von 520 K nach 350 K von den Bi_7RhBr_8 -Kristallen absublimiert. Die schwarzen, metallisch glänzenden Bi_7RhBr_8 -Plättchen können über Wochen ohne merkliche Zersetzung an der Luft aufbewahrt werden.

Eingegangen am 4. März,
veränderte Fassung am 26. Mai 1997 [Z 10193]

Stichworte: Brom · Bismut · Cluster · Niedervalente Verbindungen · Rhodium

- [1] M. Ruck, Habilitationsschrift, Universität Karlsruhe, 1997.
- [2] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621; 2034–2042.
- [3] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 243–249.
- [4] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [5] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [6] Kristallstrukturanalyse von Bi_7RhBr_8 : Vierkreisdiffraktometer AED2 (Siemens, Stoe), MoK_α -Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm, transmissionsoptimierte ω/θ -Abtastung (MESSOPT), $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, Kristallabmessungen $0.12 \times 0.07 \times 0.03$ mm³, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $T = 293$ K; $a = 913.1(2)$, $b = 1472.6(8)$, $c = 1587.6(9)$ pm, $\beta = 91.77(2)^\circ$, $V = 2133.7 \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 6.864$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 732$ cm⁻¹, analytische Absorptionskorrektur (ABSPSI), Kristallbeschreibung an 12 Ψ -abgetasteten Reflexen optimiert

(HABITUS), Transmissionsfaktoren 0.18 bis 0.03, Extinktionskorrektur $x = 0.79(4) \times 10^{-4}$ (SHELXL-93), Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXS-86), Kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung mit F^2 -Werten, vollständige Matrix (SHELXL-93), 10772 Reflexe, davon 2762 symmetrisch unabhängig, 146 Parameter, $R1(1706 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0.040$, $wR2 = 0.042$, Restelektronendichte $+1.51$ bis $-1.51 \text{ e } 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$. Graphische Darstellung: DIAMOND, CORELDRAW. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-406636 angefordert werden.

- [7] H. von Benda, A. Simon, W. Bauhofer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *438*, 53–67.
 [8] H. von Benda, *Z. Kristallogr.* **1980**, *151*, 271–285.
 [9] W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley, New York, **1972**.
 [10] a) R. N. Kuz'min, N. N. Zhuravlev, *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)* **1961**, *6*, 209–210; b) A. Kjekshus, T. Rakke, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1977**, *31*, 517–529.
 [11] M. Ruck, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1996**, *52*, 605–609.
 [12] a) Y. Grin, U. Wedig, H. G. v. Schnering, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1318–1320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1204–1206; b) V. P. Glagoleva, G. S. Zhdanov, *Zh. Eksp. Theor. Fiz.* **1956**, *30*, 248; *Sov. Phys. JETP (Engl. Transl.)* **1956**, *3*, 155.
 [13] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 192–197.
 [14] Extended-Hückel-Rechnungen zu Bi_2RhBr_8 : Mit einer modifizierten Version des Programms EHMACC wurden Bandstrukturrechnungen für den Festkörper durchgeführt. Die STO-Funktionen wurden Lit. [15] entnommen; für Rh wurden die Orbitalenergiewerte zunächst einer Ladungsiteration unterzogen. Zur Berechnung der DOS- und COOP-Kurven wurden 30 k-Punkte herangezogen [16].
 [15] a) L. L. Lohr, P. Pykkö, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *62*, 333–338; b) R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7240–7254; c) J. Hinze, H. H. Jaffé, *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 1501–1506.
 [16] a) R. Ramirez, M. C. Böhm, *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, *30*, 391–411; b) *ibid.* **1988**, *34*, 571–594.

Sc₂Te: ein neuartiges Beispiel für kondensierte Metallpolyeder in einer metallreichen, aber elektronenarmen Verbindung**

Paul A. Maggard und John D. Corbett*

Professor Hans Georg von Schnering gewidmet

Die Chalkogenide der frühen Übergangsmetalle haben nicht nur die Grenzen der Festkörperchemie erweitert, sondern auch unser Verständnis von Stabilität, Struktur und Bindung gefördert. Neuere Beispiele für metallreiche Chalkogenide von Metallen der 4. und 5. Gruppe sind Ti_9Se_2 ,^[1] Zr_7Te ,^[2] Hf_3Te_2 ,^[3] Ta_3S_2 ^[4] und Ta_2Se .^[5] Die stark reduzierten binären Verbindungen der „frühesten“ Übergangsmetalle Sc, Y, La beschränken sich auf wenige Halogenide und die Monochalkogenide (vom NaCl-Typ), die signifikant substöchiometrisch sein können.^[6] Es sind nur wenige echte binäre Halogenide bekannt: $\text{Sc}_2\text{Cl}_{10}$, Y_2X_3 und LaI .^[7] Phasendiagramme existieren für keine der Scandium- oder Yttriumchalkogenide, und die einzigen bekannten binären Sc-Te-Phasen sind Sc_2Te_3 und ScTe .^[8] Ohne Zweifel rührt diese Situation von einem Mangel an Untersuchungen dieser durchaus beständigen Verbindungen her. Wir beschreiben hier als erstes Beispiel Sc_2Te , ein außergewöhnliches Chalkogenid bezüglich der Natur seiner Metall-Metall-Bindungen.

[*] Prof. J. D. Corbett, P. A. Maggard
 Department of Chemistry
 Iowa State University, Ames IA, 50011 (USA)
 Telefax: Int. + 515/294-5718

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant DMR-9510278) gefördert und im Ames Laboratory des US Department of Energy durchgeführt.

Eine [010]-Projektion der Sc_2Te -Struktur entlang der kurzen Achse (3.919 Å) zeigt Abbildung 1. Eine große, komplexe Scandium-Ketteneinheit und eine einfache Scandium-Zickzackkette sind deutlich zu erkennen. Die Sc-Sc-Abstände variieren kontinuierlich von 3.05 Å an aufwärts; die Begründung für die in Abbildung 1 gekennzeichnete Obergrenze für eine Bindung von

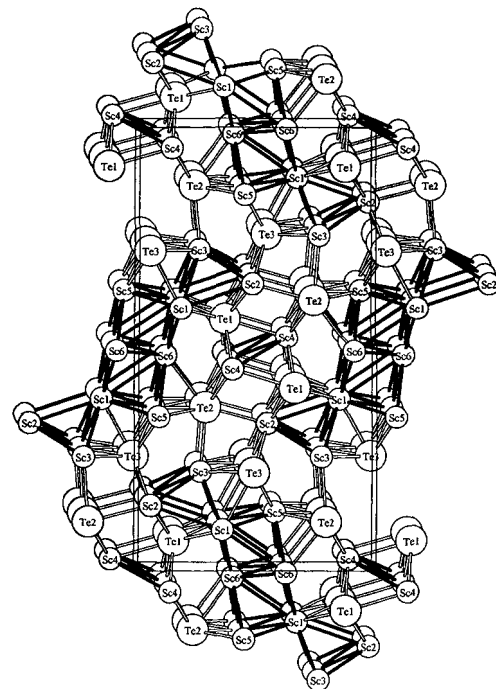


Abb. 1. Projektion der Elementarzelle von Sc_2Te entlang [010]. Bindungen sind für $d(\text{Sc-Sc}) < 3.50 \text{ Å}$ und $d(\text{Sc-Te}) < 3.15 \text{ Å}$ eingezeichnet. Alle Atome liegen auf Spiegelebenen bei $y = 1/4, 3/4$.

3.5 Å wird später gegeben. Deutlich kleinere Abstände und festere Bindungen werden innerhalb der großen Sc-Kette gefunden, die in Abbildung 2 unter Angabe der Atomnummern und der unabhängigen Abstände dargestellt ist (die $\text{Sc}_6\text{-Sc}_6$ - und $\text{Sc}_4\text{-Sc}_4$ -Bindungen liegen auf Symmetriezentren). Die durch die dunkleren Bindungen hervorgehobene, zentrale Baueinheit findet man auch in $\text{Sc}_7\text{Cl}_{10}$ ^[7] und in einer Reihe von interstitiellen Verbindungen wie $\text{Pr}_3\text{I}_3\text{Ru}$.^[9] Sie besteht aus bekannten, quasi-unendlichen Kettenpaaren von verzerrten, *trans*-kanten-

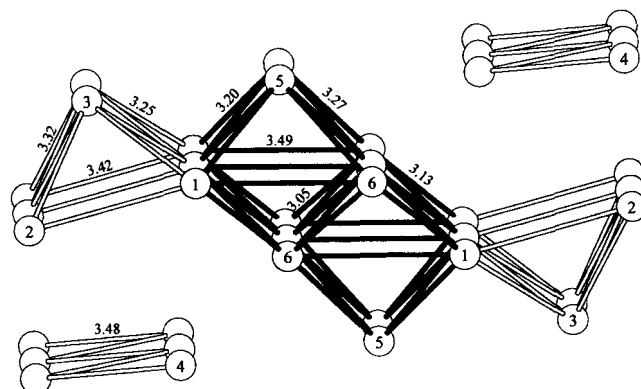


Abb. 2. Die hoch kondensierten Scandiumketten und zwei Zickzackketten mit Atombeschriftungen und unabhängigen Abständen ($\sigma \leq 0.005 \text{ Å}$). Inversionszentren liegen auf den $\text{Sc}_6\text{-Sc}_6$ - und $\text{Sc}_4\text{-Sc}_4$ -Bindungen.