

Eine Alkalimetall-Thallium-Gold-Phase mit komplexen  
Thallium-Clusteranionen

# Polyanionische Cluster und Netzwerke der frühen p-Metalle im Festkörper: jenseits der Zintl-Grenze

**John D. Corbett\***

*Professor Arndt Simon zum 60. Geburtstag gewidmet*

Die Reduktion von p-Metallen und -Metalloiden (das sind Elemente, die im Periodensystem nach den Übergangsmetallen kommen) durch Alkalimetalle führt zu zahlreichen Salzen, die mehratomige Cluster- oder Netzwerk-anionen dieser Elemente enthalten. Die frühesten aus Lösungen erhaltenen Verbindungen wurden als Zintl-Ionen bezeichnet. In den letzten Jahren konnte gezeigt werden, dass viele der Cluster auch durch solvensfreie Hochtemperaturreaktionen in binären bis quaternären Systemen gewonnen

werden können. Dies gilt insbesondere für die schwereren Elemente der dritten und vierten Hauptgruppe (Triele bzw. Tetrele). Neue präparative Methoden haben sich dabei als besonders nützlich erwiesen. Elektronenabzählregeln wie die Wade-Regeln, die bekanntlich für andere Typen von Elektronenmangelclustern gelten, können auch auf viele dieser Verbindungen angewendet werden. Doch daneben wurden zahlreiche hypoelektronische (elektronenarme) Trielidsalze entdeckt. Diese Entwicklungen gelten auch für

verwandte, unendlich ausgedehnte Netzwerkstrukturen und Zintl(Va-lenz)-Verbindungen. Die Zintl-Definition zog traditionell eine Grenze zwischen den Tetrelen, die mit elektropositiven Metallen Salze bilden, und den Trielen und früheren Elementen, von denen angenommen wurde, dass sie ausschließlich intermetallische Phasen bilden. Diese Unterscheidung scheint heute nicht mehr angemessen zu sein, zumindest bei etlichen Alkalimetallverbindungen der Triele.

*It is always difficult to predict the unimaginable.*

## 1. Einleitung

In weiten Teilen bereits untersucht und verstanden sind die Bindungen zwischen Übergangsmetallen in stark reduzierten Systemen, sowohl in Clustern, die von Liganden umhüllt sind, als auch in ausgedehnten Festkörpern. Die Zahl und Vielfältigkeit der Verbindungen ergibt sich im Wesentlichen, weil viele gut bindende d-Orbitale verfügbar sind. Eine analoge Chemie für die Elemente der ersten und zweiten Hauptgruppe scheint aufgrund ihrer diffusen Orbitale und schwachen Metall-Metall-Bindungen von vornherein ausgeschlossen. Allerdings stellen die delokalisierten Bindungen um einfache Anionen in einigen metallreichen Aggregaten, wie sie von Simon charakterisiert wurden, ein singuläres Merkmal der Alkalimetall-Chemie dar.<sup>[1]</sup> Bei den Erdalkalimetallen

(einschließlich Magnesium) liegt, wenn man von den Elementen selbst und einigen ihrer Nitride absieht, ein ungewöhnlicher Mangel an Verbindungen mit signifikanten Metall-Metall-Bindungen vor. Dagegen scheinen Metall-Metall-Bindungen in Verbindungen der p-Metalle (Metametalloide) mit elektropositiven Metallen vergleichsweise weitverbreitet und anomal, verglichen mit traditionellen Beispielen. Die Chemie des Aluminiums in intermetallischen Systemen wiederum entspricht nicht den Catenierungscharakteristika der übrigen p-Metalle, obwohl Aluminium eine beachtliche Festkörperchemie aufweist. Daher könnte diese Übersicht alternativ auch als Beschreibung der Cluster- und Netzwerkchemie der Postübergangselemente klassifiziert werden. Doch auch dann gibt es kaum eine Grundlage zur Unterscheidung zwischen der Chemie des Siliciums und der des Germaniums.

Die Postübergangsmetalle selbst sind bezüglich ihrer Strukturen und Eigenschaften ungewöhnlich oder nichtklassisch und werden häufig nicht als „echte“ Metalle angesehen.<sup>[2, 3]</sup> Verbindungen der schwereren p-Metalle tendieren außerdem dazu, relativ elektronenarm zu sein, bis zu dem Punkt, dass die  $ns^2$ -Elektronenpaare in reduzierten Phasen zunehmend Rumpfeigenschaften haben. Vielleicht hätte man etwas Ungewöhnliches bezüglich ihrer Element-Element-

[\*] Prof. J. D. Corbett  
Department of Chemistry and Ames Laboratory  
Iowa State University  
Ames, IA 50011 (USA)  
Fax: (+1) 515-294-5718  
E-mail: jdc@ameslab.gov, jcorbett@iastate.edu

Bindungen (Catenierung) in elektronenreicheren Systemen voraussehen sollen, aber das war nicht der Fall, und somit verstrich überraschend viel Zeit, bevor diese Merkmale entdeckt oder allgemein anerkannt wurden. Natürlich ist das Prinzip der Catenierung bei Bor, Kohlenstoff, Silicium usw. wohl bekannt. In der Tat basieren grundlegende Vorstellungen über die Bindungsverhältnisse in Clustern der schwereren Metall-Analoga in Zintl-Phasen und -Ionen (siehe unten) auf Regeln, die den für Nichtmetalle entwickelten (Oktettregel, Wade-Regeln) ähneln. Letztere strukturierten auf empirischem Weg zum ersten Mal die Zusammensetzungen, Elektronenzahlen und Geometrien, die Folge der delokalisierten, elektronenarmen Clusterbindungen in Borhydriden und Boranen sind.<sup>[4]</sup> Diese Verbindungen weisen wegen der zunehmenden Inertheit und energetischen Separierung der  $ns^2$ -Elektronenpaare in den schweren p-Metallen klar erkennbare funktionelle Parallelen zu deren „nackten“ Clustern auf.<sup>[5]</sup>

Die Anwendbarkeit der Oktettregel und das Vorkommen homoatomarer anionischer Analoga einiger catenierter Nichtmetalle wurden zunächst in Alkalimetall-„salzen“ der schweren Metalle und Metalloide erkannt. Diese Salze werden heute als Zintl- (oder Zintl-Klemm-) oder Valenzphasen (stark erweitert, um moderne Bindungskonzepte einzuschließen)<sup>[6–11]</sup> bezeichnet; dagegen heißen Polyanionen der schwereren Metalle, die früher nur in flüssigem Ammoniak bekannt waren, Zintl-Ionen.<sup>[11, 12]</sup> Zur weiteren Unterscheidung wurde von Laves<sup>[6, 11]</sup> der Begriff Zintl-Grenze als Trennlinie zwischen der Gruppe der Tetrele (vierte Hauptgruppe, Siliciumgruppe, Symbol Tt) und der Gruppe der Triele (dritte Hauptgruppe, Aluminium- oder Galliumgruppe, Symbol Tr) eingeführt.<sup>[13]</sup> Die Linie selbst wurde bereits früher von Zintl<sup>[14]</sup> als linksseitige Grenze für Elemente definiert, die a) monoatomare Anionen mit der Ladung  $(8 - N)$  ( $Sb^{3-}$ ,  $Sn^{4-}$ , ...) in salzähnlichen Verbindungen, die besonders reich an elektropositiven Metallen sind, bilden (z.B.  $Mg_2Sn$  mit der Anti- $CaF_2$ -Struktur) im Gegensatz zu legierungsähnlichen Phasen<sup>[13]</sup> sowie von b) Polyanionen unter stark reduzierenden Bedingungen in flüssigem Ammoniak, die später als Zintl-Ionen bezeichnet wurden.<sup>[15]</sup> Die Bezeichnung aller dieser Verbindungsklassen mit Zintls Namen erfolgte nach dessen Tod.

In dieser Übersicht werden die vielen Forschungsergebnisse der letzten 25 Jahre in der Chemie der frühen p-Metalle beschrieben, wobei der Schwerpunkt auf den neueren Entwicklungen in der Festkörperchemie liegt. Ein Übersichtsbeitrag mit ähnlichem Inhalt ist 1996 erschienen.<sup>[16]</sup>

## 2. Klassische Zintl-Ionen

In den dreißiger Jahren des 20. Jahrhunderts lieferte E. Zintl die erste substantielle Charakterisierung der heute so genannten „Zintl-Ionen“. Allerdings lagen bereits seit den neunziger Jahren des 19. Jahrhunderts Hinweise auf die ungewöhnlichen grünen Lösungen vor, die sich aus der Reaktion von Bleimetall oder -halogeniden mit Natrium in flüssigem Ammoniak ergeben. Wie schon früher beschrieben,<sup>[12]</sup> führten diese umfangreichen Studien zu empirisch gewonnenen Formeln für eine Reihe von scheinbar polyanionischen Salzen der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak, z.B.  $Sn_9^{4-}$ ,  $Pb_9^{4-}$ ,  $Pb_7^{4-}$ ,  $Sb_3^{3-}$ ,  $Bi_5^{3-}$ ,  $Bi_7^{3-}$ . Weder Erdalkalimetalle noch potentiell in Gegenwart von Alkalimetallen (künftig in den Formeln mit A bezeichnet) Cluster bildende Elemente (wie Ge, Si, Ga, In und Tl) wiesen diese Chemie auf. Allerdings war keines der Salze mit den durch  $NH_3$  koordinierten Kationen stabil genug, um kristalline Produkte bei Raumtemperatur zu liefern. Erst später konnten, den analytischen Ergebnissen zufolge, einige Zintl-Anionen als Ethylendiamin(en)-Komplexe der Natriumsalze isoliert werden; eine allerdings unvollständige Kristallstrukturbestimmung gelang für  $Na_4(en)_7Sn_9$ .<sup>[17]</sup> Den ersten allgemeinen Zugang zu Salzen der Zintl-Anionen eröffnete die Verwendung eines stärker Kationen-chelatisierenden Komplexbildners – des  $[2.2.2]$ Cryptanden („crypt“). Wir werden im Folgenden sehen, dass viele dieser „ionischen“ Tetrelcluster sowie neue Trielide als solvensfreie binäre Verbindungen mit Alkalimetallen, die dem Schwerpunkt dieses Beitrags näher kommen, isoliert werden konnten.

### 2.1. Alkalimetall-Cryptand-Salze der Zintl-Ionen

Tabelle 1 enthält eine aktualisierte Liste der aus Lösung isolierten und strukturell charakterisierten Polyanionen. In



*John D. Corbett, geboren in Yakima, im Nordwesten der USA, studierte bei N. W. Gregory an der University of Washington und hat sein gesamtes weiteres Berufsleben an der Iowa State University verbracht. Gegenwärtig ist er Ordentlicher Professor am College of Liberal Arts and Sciences sowie Professor für Chemie und Wissenschaftlicher Koordinator am Ames Laboratory, US Department of Energy. Zu seinen weiteren Forschungsinteressen zählen die Chemie von Metallen in Salzschnmelzen, Synthesen stark reduzierter Verbindungen der frühen Übergangsmetalle, Chemie von Cluster- und Einlagerungsverbindungen sowie Strukturen und Bindungsverhältnisse in Festkörpern. Er hat als Alexander-von-Humboldt-Forschungspreisträger mit Professor R. Hoppe und Professor H.-G. von Schnering zusammengearbeitet und zwei Preise des US Department of Energy in Materials Chemistry sowie den American Chemical Society Award in Inorganic Chemistry erhalten. Er wurde mit dem ACS 2000 Award for Distinguished Service in the Advancement of Inorganic Chemistry ausgezeichnet und ist Mitglied der US National Academy of Sciences.*

Tabelle 1. Aus molekularen Lösungsmitteln isolierte Zintl-Anionen mit Alkalimetall-Cryptand-Kationen.

Ion	Symmetrie <sup>[a]</sup>	Gerüst-p-Elektronen	Lit.
$\text{Sb}_4^{2-}, \text{Bi}_4^{2-}$	$D_{4h}$ (arachno)	$2n+6$	[18, 19]
$\text{Sn}_2\text{Bi}_2^{2-}, \text{Pb}_2\text{Sb}_2^{2-}, \text{InBi}_3^{2-}$	$\sim T_d$ (nido)	$2n+4$	[20–22]
$\text{Sn}_5^{2-}, \text{Pb}_5^{2-}, \text{Ge}_5^{2-}$	$\sim D_{3h}$ (closo)	$2n+2$	[23, 24]
$\text{Ge}_9^{2-}$ <sup>[b]</sup>	$\sim D_{3h}$ (closo)	$2n+2$	[25]
$\text{Ge}_9^{2-}$ } <sup>[c]</sup>	$\sim C_{2v}$ (closo)	$2n+2$	[26]
$\text{Ge}_9^{4-}$	$\sim C_{4v}$ (nido)	$2n+4$	
$\text{Ge}_9^{3-}$	$\approx C_{2v}$	$2n+1$	[27–29]
$\text{Ge}_{18}^{6-}$	$\sim C_{2h}$ (dimer)	$2n+6$	[22]
$\text{Sn}_9^{3-}$	$D_{3h}$ (closo)	$2n+1$	[30, 31]
$\text{Sn}_9^{4-}, \text{In}_4\text{Bi}_5^{3-}$	$C_{4v}$ (nido)	$2n+4$	[22, 32]
$\infty^1[\text{KSn}_9^{3-}], \infty^1[\text{KPb}_9^{3-}]$	$\approx C_{4v} + K^+$ (Ketten)	$2n+4$	[33, 34]
$\text{Pb}_9^{3-}$	$\approx C_{2v}$	$2n+1$	[28, 31, 34]
$\text{TlSn}_8^{3-}$ } <sup>[c]</sup>	$\sim D_{3h}$ (closo)	$2n+2$	[35]
$\text{TlSn}_9^{3-}$	$\sim D_{4h}$ (closo)	$2n+2$	

[a] Ohne Berücksichtigung der Heteroatome. [b] Erneute Analyse einer Struktur, für die ein fehlgeordneter  $\text{Ge}_{10}^{2-}$ -Cluster bestimmt worden war.<sup>[36]</sup> [c] Doppelsalze.

der Regel handelt es sich dabei um Salze mit  $[\text{Na} \subset \text{crypt}]$ - oder  $[\text{K} \subset \text{crypt}]$ -Kationen. (Es ist zu beachten, dass die angegebenen Ladungszahlen formale Oxidationszahlen und nicht reale Ladungen darstellen.) Zintl's Liste der Polyanionen konnte erheblich erweitert werden, doch es konnten auch einige von seiner Liste nicht isoliert werden, oder sie mussten als anders geladene Spezies beschrieben werden. Es fällt auf, dass die Verwendung von Cryptanden in den Reaktionen die Gruppe der clusterbildenden Elemente gegenüber den Ergebnissen in flüssigem Ammoniak auf Germanium, eine Reihe paramagnetischer  $\text{Tt}_9^{3-}$ -Ionen ( $\text{Tt} = \text{Ge} - \text{Pb}$ ) sowie einige durch geringe Anteile früher Triele Tl substituierte Verbindungen erweitert hat. Es gelang jedoch keine allgemeine Erweiterung auf Elemente links der Zintl-Linie dadurch, dass das Anion als kationisches Alkalimetall-Cryptand-Salz gebildet wurde.

Abgesehen von den Tetraedern, die am Anfang von Tabelle 1 aufgeführt sind, können alle diese Polyanionen (im Vergleich zu den relativ elektronenreichen Tetraedern  $\text{P}_4$  und  $\text{As}_4$ ) am besten durch delokalisierte, elektronenarme Bindungsverhältnisse beschrieben werden, was im folgenden auch als „klassisch“ bezeichnet wird, um moderne Betrachtungsweisen von Clusterbindungen einzubeziehen. Diese Tetraeder werden darüber hinaus wie folgt durch Wades hilfreiche empirische Regeln und ihre Gerüst-p-Elektronenzahl klassifiziert:<sup>[4]</sup> *Closo*-Deltaeder benötigen demnach  $2n+2$  Gerüstelektronen (namentlich  $\text{Tt}_n^{2-}$  für alle Tetrelcluster); *nido*-Cluster – Deltaeder, denen eine Spitze fehlt – benötigen  $2n+4$  Elektronen (es bleiben sozusagen die Clusterelektronen der  $n+1$  *closo*-Stammverbindung zurück). *Arachno*-Polyeder, denen zwei Spitzen fehlen, benötigen  $2n+6$  Gerüstelektronen. Analoge Schlussfolgerungen hinsichtlich der elektronischen Stabilität bestimmter Geometrien können natürlich auch aus Extended-Hückel-MO-Rechnungen, Spherical-Harmonics-Betrachtungen usw. gezogen werden.<sup>[37]</sup> In den meisten Fällen mischen die  $ns^2$ -Zustände nur schwach in die Gerüstbindungen und haben eher den Charakter inerter  $ns^2$ -Elektronenpaare.

Wichtig ist die allgemeine Anwendbarkeit dieser einfachen Richtlinien, um Geometrie und Elektronenzahl von Clustern mit nennenswerter elektronischer Stabilität in Bezug zu setzen. Außer einigen Radikalen scheint es keine wirklichen Ausnahmen zu geben. Ein neuartiges, dimeres Produkt des Radikals  $\text{Ge}_9^{3-}$  ist in Abbildung 1 a dargestellt. (Im Text und

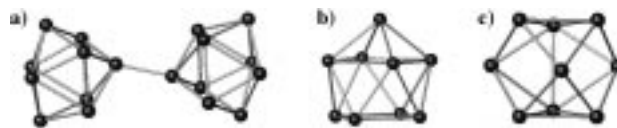


Abbildung 1. Beispiele für Tetrelidanionen in Salzen mit  $[\text{A} \subset \text{crypt}]$ -Kationen. a)  $\text{Ge}_{18}^{6-}$ , das Dimer des  $\text{Ge}_9^{3-}$ -Radikals; das  $C_{4v}$ - (b) und  $\sim D_{3h}$ - $\text{Pb}_9^{4-}$  (c) in  $\text{K}_4\text{Pb}_9$ .

in den Abbildungslegenden werden Literaturverweise nicht wiederholt, wenn sie in einer Tabelle eindeutig gefunden werden können.) Die meisten der in Tabelle 1 aufgeführten Symmetrien stimmen weitgehend mit den Erwartungen überein oder ähneln diesen zumindest in charakteristischen Proportionen und Diederwinkeln. Dagegen weisen die drei (oder mehr) neunatomigen  $\text{Tt}_9^{n-}$ -Spezies einige geometrische Zweideutigkeiten auf; Ursachen dürften wohl fehlende Rigidität, Fehlordnung gemischter Spezies oder hohlraumabhängige Unterschiede sein, vor allem für  $n = 2, 3$ . Die  $\text{Tt}_9^{4-}$ -Spezies kommen dem einfach überdachten, quadratisch-antiprismatischen (*nido*) Ideal sehr nah, während das isolierte *closo*- $\text{Ge}_9^{2-}$  und das außergewöhnliche  $\text{Sn}_9^{3-}$ -Radikal der  $D_{3h}$ -Symmetrie näher sind. In  $[\text{A} \subset \text{crypt}]$ -Salzen von  $\text{Ge}_9^{3-}$  <sup>[27]</sup> und  $\text{Pb}_9^{3-}$  <sup>[28]</sup> die jeweils einen Clustertyp enthalten, weisen dagegen die Anionen deutliche Verzerrungen gegenüber dem  $C_{2v}$ -Ideal auf. Drei paramagnetische  $[\text{A} \subset \text{crypt}]_3\text{Tt}_9$ -Phasen mit Paaren unabhängiger Cluster (jeweils eine für  $\text{Tt} = \text{Ge}$ , <sup>[29]</sup>  $\text{Sn}$  und  $\text{Pb}$  <sup>[31]</sup>) enthalten deutlich (Ge) oder etwas verzerrte Cluster ( $\text{Sn}, \text{Pb}$ ). Neuere Befunde aus quantitativen magnetischen Studien sprechen jedoch dafür, dass in den Zinn- und Bleiverbindungen nur die Hälfte der Cluster paramagnetisch ist.<sup>[38]</sup> Für  $\text{Tt}_9^{2-}$  gibt es nur  $\text{Ge}_9^{2-}$  als Beispiel, wobei die erste Ladungszuweisung ausschließlich aufgrund der Geometrie vorgenommen wurde,<sup>[26]</sup> da es zu der Zeit keinen Grund gab, Cluster mit ungerader Elektronenzahl in Betracht zu ziehen. Vor kurzem wurde dieser Cluster nun tatsächlich als isoliertes  $D_{3h}$ -Anion in einem Cryptandsalz nachgewiesen.<sup>[25]</sup> Durch direkte Reaktion der Elemente in flüssigem  $[\text{18}]$ Krone-6 konnten inzwischen auch mehrere Salze der  $\text{Sn}_9^{4-}$ - und  $\text{Pb}_9^{4-}$ -Ionen gewonnen werden.<sup>[39]</sup> Diese Ergebnisse sind insofern neuartig, als der Komplexbildner die Kationen nicht vollständig abschirmt und mehrere direkte Alkalimetall-Cluster-Wechselwirkungen bestehen bleiben.

## 2.2. Verwandte Kationen der fünften und sechsten Hauptgruppe

Es zeigte sich, dass die Liste klassischer Ionen in Tabelle 1 um einige isoelektronische und isostere Kationen aus elektronenreicheren Gruppen (Tabelle 2) erweitert werden kann. Deren Stabilität wird durch ihre Disproportionierung in die

Tabelle 2. Isoelektronische Polykationen, die mit Halogenoanionen geringer Basizität ( $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{HfCl}_6^{2-}$ ) erhalten wurden.

Ion	Symmetrie	Gerüst-p-Elektronen	Lit.
$\text{Se}_4^{2+}$ , $\text{Te}_4^{2+}$	$D_{4h}$	$2n+6$ (arachno)	[40, 41]
$\text{Bi}_5^{3+}$	$D_{3h}$	$2n+2$ (closo)	[42, 43]
$\text{Bi}_8^{2+}$	$\sim D_{3d}$	$2n+6$ (arachno)	[42, 44]
$\text{Bi}_9^{5+}$	$D_{3h}$	$2n+4$ (closo)	[45]

Elemente und Verbindungen höherer Oxidationsstufen limitiert, die wiederum in charakteristischer Weise durch Wechselwirkungen letzterer mit den Gegenanionen beeinflusst wird. Anionen schwacher Basizität, z. B.  $\text{AlCl}_4^-$  und  $\text{HfCl}_6^{2-}$ , sowie Fluoroanionen und ähnliche Ionen, die in supersauren Medien von Bedeutung sind, sind demnach geeignet, die Polykationen zu stabilisieren.<sup>[46]</sup> Ein auffallender Unterschied zwischen den Ionen in Tabelle 1 und 2 ist der geometrische Gegensatz zwischen dem erwarteten einfach überdachten quadratischen Antiprisma für das *nido*-Anion mit 22 Elektronen (z. B.  $\text{Sn}_9^{4-}$ ) und dem dreifach überdachten trigonalen Prisma ( $D_{3h}$ ) des isoelektronischen *closo*- $\text{Bi}_9^{5+}$ . In der Tat ist letztere Struktur eine wichtige Alternative zur *nido*-Geometrie für eine neunatomige Spezies mit 22 Elektronen, die, wie gezeigt werden konnte, durch eine ungefähr 15- bis 20-proz. trigonale Elongation der idealen 20-Elektronen- $D_{3h}$ -Clusterseinheit erreicht wird, wobei das ursprüngliche  $a_2''$ -LUMO stabilisiert wird.<sup>[30, 47]</sup>

### 2.3. Polytetrelidanionen in solvensfreien Salzen

Der scheinbaren Endgültigkeit der Ergebnisse in Tabelle 1 widersprechend, wurden in den letzten Jahren zahlreiche Salze aus „nackten“ Kationen und diesen Clusteranionen hergestellt, also Salze, die weder einen Komplexbildner noch Lösungsmittel enthalten („solvensfreie Salze“). Diese lieferten nicht nur zahlreiche neue klassische und hypoelektronische Clusteranionen, besonders der Triele (Ga-Gruppe), sondern erwiesen sich außerdem wegen der dicht gepackten nackten Ionen als deutlich stabiler als die Salze mit großen komplexierten Kationen. Erst vor kurzem konnte gezeigt werden, dass dasselbe auch auf eine beachtliche Anzahl klassischer Tetrelcluster (Zintl-Ionen) zutrifft. (Bisher wurden lediglich die Alkalimetallsysteme untersucht.) Daher haben wir uns unter Einbeziehung einer zeitgemäßen Definition von abgeschlossenen Elektronenkonfigurationen in elektronenarmen Clustern auf eine allgemeingültige Klassifizierung dieser solvensfreien Salze von früher als Zintl-Ionen bezeichneten Anionen als Zintl-Phasen verständigt: Festkörperverbindungen mit abgeschlossener Elektronenkonfiguration (alle bindenden Cluster-MOs besetzt, antibindende leer), die die Eigenschaften konventioneller Salze haben (siehe Abschnitt 5). Die erhöhte Stabilität

dieser Salze – siehe die Tritel-Beispiele in Abschnitt 3 – wird üblicherweise auf die zusätzliche Gitterenergie (Madelung-Energie) zurückgeführt, die sich aus der dichteren Packung und spezifischen Wechselwirkungen zwischen den Alkalimetall-Kationen und Zintl-Anionen ergibt. Tatsächlich ist seit den frühen sechziger Jahren bekannt, dass alle binären solvensfreien 1:1-Phasen aus Alkalimetall und Tetrel (mit Ausnahme der von Li) stabil sind und  $\text{Tt}_4^{4-}$ -Anionen enthalten, die isoelektronisch zu  $\text{P}_4$ ,  $\text{As}_4$  usw. sind.<sup>[9]</sup> Zur damaligen Zeit schien jedoch eine Unterscheidung zwischen Zintl-Ionen und Zintl-Phasen wegen der relativ hohen Ladung je Atom in diesen Anionen sinnvoll und selektiv. Doch bis heute gibt es keine Hinweise darauf, dass sich diese Tetraeder-Spezies unter irgendwelchen Bedingungen in molekulare Lösungsmittel extrahieren lassen; daher blieben sie lange Zeit Einzelbeispiele für solvensfreie Tetrelid-Salze.

Erst kürzlich wurden signifikante Fortschritte hinsichtlich weiterer Tetrelcluster gemacht (Tabelle 3). Die verbreitete Ansicht, dass Zintl-Ionen vom Typ  $\text{Tt}_9^{4-}$  nur durch reaktives Auflösen nicht in Beziehung stehender intermetallischer Phasen oder Legierungen in molekularen Lösungsmitteln

Tabelle 3. Klassische<sup>[a]</sup> anionische Cluster der Tetrel-Elemente (Tt), die als solvensfreie Alkalimetallsalze stabil sind.

Ion	Verbindung	Clustersymmetrie <sup>[a]</sup>	Gerüst-p-Elektronen	Lit.
$\text{Tt}_4^{4-}$	$\text{ATt}$ ( $\text{A} = \text{Na} - \text{Cs}$ , $\text{Tt} = \text{Si} - \text{Pb}$ )	$T_d$ ( <i>nido</i> )	$2n+4$	[9]
	$\text{BaSi}_2$ , $\text{Na}_2\text{BaTt}_2$ ( $\text{Tt} = \text{Si, Ge}$ )	$T_d$ ( <i>nido</i> )	$2n+4$	[48, 49]
$\text{TlSn}_3^{5-}$	$\text{Na}_5\text{TlSn}_3$	$T_d$ ( <i>nido</i> )	$2n+4$	[50]
$\text{Si}_9^{4-}$	$\text{A}_{12}\text{Tt}_9(\text{Tt}_4)_2$ ( $\text{A} = \text{Rb, Cs}$ )	$\sim C_{4v}$ +drei verzerrte	$2n+4$	[51]
$\text{Sn}_9^{4-}$	$\text{A}_{12}\text{Tt}_9(\text{Tt}_4)_2$ ( $\text{A} = \text{K} - \text{Cs}$ )	vier verschiedene Cluster	$2n+4$	[52]
$\text{Ge}_9^{4-}$	$\text{A}_4\text{Ge}_9$ ( $\text{A} = \text{Rb, Cs}$ )	$C_{4v}$ ( <i>nido</i> )	$2n+4$	[53]
$\text{Pb}_9^{4-}$	$\text{Cs}_4\text{Pb}_9$	$C_{4v}$ ( <i>nido</i> )	$2n+4$	[54]
	$\text{K}_4\text{Pb}_9$ , $\text{Rb}_4\text{Pb}_9$	$\sim D_{3h}$ und $C_{4v}$ (zwei Typen)	22	[55, 56]
	$\text{A}_{12}\text{Pb}_9(\text{Pb}_4)_2$ ( $\text{A} = \text{Rb, Cs}$ )	$\sim C_{4v}$	$2n+4$	[52]
$\text{ZnGe}_8^{6-}$ <sup>[b]</sup>	$\text{Cs}_8\text{ZnGe}_8$	$\sim D_{3h}$		[57]
$\text{Cd}_3\text{Pb}_{16}^{10-}$ <sup>[b]</sup>	$\text{K}_6\text{CdPb}_8$	$C_{2h}$ -Oligomere+ $\text{Pb}_4^{4-}$		[58]

[a] Gemäß den Wade- oder ähnlichen Regeln. [b] Keine traditionellen Deltaeder.

gewonnen werden können, wurde durch die Arbeitsgruppe von S. Sevov für alle Beispiele widerlegt. Vielmehr können  $\text{A}_4\text{Tt}_9$ -Verbindungen und die verwandten  $\text{A}_{12}\text{Tt}_{17}$ -Verbindungen  $[= (\text{A}^+)_{12}\text{Tt}_9^{4-}(\text{Tt}_4^{4-})_2]$  mit den nackten Kationen  $\text{A} = \text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$  als binäre Alkalimetallsalze über konventionelle Hochtemperatursynthesen in Tantalbehältern erhalten werden. Dass diese solvensfreien Phasen nicht schon früher entdeckt wurden, liegt offenbar an der mangelnden Aufmerksamkeit bei der Synthese und Charakterisierung der binären „Legierungen“ im festen Zustand und an ihrem schwach ausgeprägten Streuvermögen.  $\text{Rb}_{12}\text{Si}_{17}$  wurde als Erstes durch Einkristalluntersuchungen charakterisiert, und pulverdiffraktometrische Daten bewiesen die Existenz der isostrukturellen Verbindungen  $\text{Cs}_{12}\text{Si}_{17}$ ,  $\text{A}_{12}\text{Sn}_{17}$  ( $\text{A} = \text{K} - \text{Cs}$ ),  $\text{Rb}_{12}\text{Pb}_{17}$  und  $\text{Cs}_{12}\text{Pb}_{17}$ .<sup>[52]</sup> Darüber hinaus sind drei weitere Strukturen vom  $\text{A}_4\text{Tt}_9$ -Typ bekannt. Als allgemeine Schlussfolgerung ergibt sich, dass die früheren Ergebnisse (in Lösung erhaltene  $\text{Tt}_9^{4-}$ -Zintl-Ionen und ihre Isolierung als Cryptanderivate (Tabelle 1)) vermutlich einfach durch das Lösen konventioneller Salze dieser Ionen zustande kamen. Natürlich können auch Reaktionen zwischen Clustern oder zwi-

schen Clustern und Legierungen zu den Cryptandprodukten geführt haben. Der heutige Stand ist, dass die meisten anderen Spezies ( $\text{Tt}_9^{3-}$ ,  $\text{Tt}_9^{2-}$ ; Tabelle 1) wahrscheinlich durch Redoxprozesse in Lösung entstanden sind.

Natürlich bleiben einige Unwägbarkeiten in Bezug auf die Clusterkonfiguration bestehen. Die  $\text{Si}_9^{4-}$ -Cluster im monoklinen  $\text{Rb}_{12}\text{Si}_{17}$  kommen, vermutlich als Folge von Packungseffekten, in vier unabhängigen asymmetrischen Versionen vor. Eine ist der charakteristischen  $C_{4v}$ -Konfiguration sehr ähnlich. Dabei bildet eine quadratische Fläche die Basis des einfach überdachten quadratischen Antiprismas. Die anderen drei Versionen sind zwar ähnlich, aber komplizierter im Aufbau. Sie weisen zwei offene „quadratische“ Grundflächen auf (siehe  $\text{Pb}_9^{4-}$  in Abbildung 1), deren eine Diagonale einer verlängerten Prismenkante des alternativen dreifach überdachten trigonalen Prismas ( $D_{3h}$ ) entspricht. Extended-Hückel-MO-Rechnungen ergaben für alle vier Typen ähnlich große HOMO-LUMO-Abstände, wobei die LUMOs der drei verzerrten dem „zusätzlichen“  $a_2''$ -HOMO in  $\text{Bi}_9^{5+}$  ähneln.

Die erste entdeckte solvensfreie Phase war das tetragonale  $\text{Cs}_4\text{Ge}_9$ , das ebenfalls vier unabhängige Clusteranionen enthält, die jedoch alle sehr ähnliche  $C_{4v}$ -Geometrien haben – nahezu dieselben, die für einen Cluster in der Doppelclusterphase  $[\text{K} \subset \text{crypt}]_6(\text{Ge}_9)_2$  gefunden wurden. Die Caesiumverbindung ist diamagnetisch, rubinrot und semitransparent. Eine weitere solvensfreie Verbindung ist das monokline  $\text{Cs}_4\text{Pb}_9$  mit einem einzigen Clustertyp, bei dem es sich eindeutig um ein einfach überdachtes quadratisches Antiprisma handelt.

Die Entdeckung von  $C_{4v}$ -symmetrischen  $\text{Tt}_9^{4-}$ -Clustern als solvensfreie Alkalimetallphasen wird in ihrer Bedeutung wohl noch durch die strukturelle Charakterisierung der diamagnetischen Verbindungen  $\text{K}_4\text{Pb}_9$  und  $\text{Rb}_4\text{Pb}_9$  übertroffen, die beide problematischen Konfigurationen von  $\text{Pb}_9^{4-}$  enthalten – ein überdachtes Antiprisma ( $C_{4v}$ ) und ein angenähert trigonales Prisma ( $D_{3h}$ ) (siehe Abbildung 1 b bzw. c). Bisher galt, dass die  $C_{4v}$ -Konfiguration ausschließlich bei  $\text{Tt}_9^{4-}$ -Anionen in binären und  $[\text{A} \subset \text{crypt}]^+$ -Systemen auftritt und die  $D_{3h}$ -Konfiguration nur vom  $\text{Bi}_9^{5+}$ -Kation in Gegenwart acider Anionen bekannt ist (am besten verwirklicht im  $\text{HfCl}_6^{2-}$ -Salz<sup>[45]</sup>, jedoch auch  $C_{2v}$ -verzerrt mit  $\text{BiCl}_5^{2-}$  und  $\text{Bi}_2\text{Cl}_8^{2-}$  als Anionen<sup>[59]</sup>). Die Wahl des Blickwinkels ist eine kritische Komponente bei der Unterscheidung der beiden Geometrien, wobei Abstands- und Diederwinkelbetrachtungen am besten geeignet sind; besonders nützlich sind die gleichen Höhen des idealen trigonalen Prismas gegenüber den zwei gleich langen Diagonalen und der Planarität der überdachten und offenen Flächen des Antiprismas. Die Form des einen  $\text{Pb}_9^{4-}$ -Anions in  $\text{K}_4\text{Pb}_9$  (Abbildung 1 b) kommt der in der  ${}^\infty[\text{KPb}_9^{3-}]$ -Cryptand-Verbindung ( $C_{4v}$ ) sehr nahe,<sup>[34]</sup> während die  $C_{2v}$ -Version eindeutig den beiden  $\text{Bi}_9^{5+}$ -Beispielen näher steht. (Genauer: Die Abweichung vom Ideal liegt im Fall des  $\sim D_{3h}$ -Clusters bei 5–9° bei zwei Diederwinkeln, und zwei Prismenkanten (in Abbildung 1 nicht gezeigt) sind um 12% (0.54 Å) länger als die dritte. Die Winkelabweichungen müssen mit Werten von 20, 22 und 28° im Antiprisma verglichen werden.) Es konnte außerdem gezeigt werden, dass  $\text{Rb}_4\text{Ge}_9$  Ethylendiamin aufnimmt, wobei eine  $\text{Rb}_4\text{Ge}_9$ -en-Struktur entsteht, in der die Kationen teilweise

solvatisiert, aber nicht von der Anionenumgebung getrennt sind.<sup>[60]</sup>

An dieser Stelle sei angemerkt, dass durch die Arbeitsgruppe von von Schnering weitere Belege für  $\text{Ge}_9^{4-}$ - und  $\text{Sn}_9^{4-}$ -Spezies, einschließlich solvensfreier Natriumsalze, durch Synthese, Röntgenpulverdiffraktometrie und schwingungsspektroskopische Untersuchungen geliefert wurden. Dabei war jedoch wegen der schlechten Kristallqualität keine eindeutige Lösung der beiden Strukturtypen durch Röntgenbeugung möglich (Zwillingsbildung, vorgetäuschte höhere Symmetrie).<sup>[61]</sup> (Die Ergebnisse der Sevov-Gruppe gelten im allgemeinen für größere Kationen.)

## 2.4. Heteroatomare Cluster

Es bestehen kaum Zweifel, dass weitere zu den in Tabelle 3 isoelektronische und im Wesentlichen isostere Clusteranaloge gewonnen werden können und möglicherweise auch einige bisher unvorhersehbare Spezies, wenn Mischungen aus Kationen (siehe Abschnitt 4) oder von p-Metallen aus verschiedenen Gruppen eingesetzt werden. Einige Beispiele für die zweite Variante wurden in Tabelle 1 aufgenommen,  $\text{TlSn}_3^{5-}$  in Tabelle 3 ist ein weiteres Beispiel, und im nächsten Abschnitt werden weitere folgen. Darunter sind auch Überraschungen, da einige Reaktionen Clustertypen zugänglich machen, die homoatomar nicht stabil sind (oder bisher nicht nachgewiesen werden konnten). Zwei frühe Beispiele sind in Tabelle 3 genannt: Versuche, die Ladung in Tetrelclustern, die nur vom Deltaedertyp, nicht von der Clustergröße abhängt, durch Zn- oder Cd-Einbau zu erhöhen, führten überraschend zu kondensierten bzw. verbrückten Oligomeren (im diamagnetischen  $\text{Cs}_6\text{ZnGe}_8$  bzw. im metallischen  $\text{K}_6\text{CdPb}_8$ ). Das Erste kann als zwei  $\text{Ge}_4$ -Tetraeder, die über Flächen ( $\mu_3$ ) mit einem zentralen Zn-Atom verknüpft sind, mit anderen Worten als zwei kondensierte trigonale Bipyramiden ( $\text{Ge}_4\text{ZnGe}_4^{6-}$ ), beschrieben werden, wobei eine effektive  $D_{3h}$ -Symmetrie resultiert. Im zweiten Fall liegen isolierte  $\text{Pb}_4^{4-}$ -Einheiten und  $\text{Cd}_3\text{Pb}_{16}^{10-}$ -Oligomere im Verhältnis 2:1 vor. Letztere bestehen aus Paaren von  $\text{CdPb}_8^{6-}$ -Einheiten (die den  $\text{ZnGe}_8^{6-}$ -Einheiten ähneln), die weiter durch ein sechsfach koordiniertes  $\text{Cd}^{2+}$  verbrückt sind, das selbst  $\mu_3$  an die Flächen der endständigen Bleigruppierungen gebunden ist, also:  $(\text{Pb}_4\text{CdPb}_4)\text{Cd}(\text{Pb}_4\text{CdPb}_4)^{10-}$ . Das strukturell ähnliche  $\text{Cs}_6\text{HgPb}_8$  mit einer Quecksilberatom-Brücke zwischen den Kanten der beiden Bleitetraeder<sup>[62]</sup> und  $\text{Tl}_2\text{Te}_2^{2-}$ , das schmetterlings- und nicht etwa tetraederförmig aussieht,<sup>[63]</sup> sind weitere Beispiele. Bisher traten diese gegensätzlichen Geometrien alle mit Elementen auf, die zwei oder mehr Gruppen auseinander liegen; das ist jedoch keine ausreichende Voraussetzung. Der Einschluss von Gold in  $\text{Tt}_4^{4-}$ -Ionen und verwandte Spezies bewirkt normalerweise Kondensation zu unendlichen Ketten, z. B.  ${}^\infty[\text{Sn}_4\text{Au}^{3-}]$ ;<sup>[64, 65]</sup> solche Verbindungen werden aber an dieser Stelle nicht näher diskutiert.

## 3. Trielidcluster: jenseits der Zintl-Grenze

Eine offensichtliche Voraussetzung, um zu Analoga der elektronenärmeren Triele zu gelangen, ergibt sich daraus, dass



die klassischen Beispiele über eine negative Ladung mehr je Atom verfügen als die vergleichbaren Tetrele, z.B. ist  $\text{closo-Tl}_n^{(n+2)-}$  das Äquivalent zu  $\text{closo-Tl}_n^{2-}$ . Darüber hinaus lässt sich aus dem in den vorangegangenen Abschnitten Beschriebenen eine weitere Bedingung ableiten, die zur Gewinnung von Trielclustern offenbar erfüllt sein muss: ausreichend große Madelung-Energien im kompakten Festkörper durch Verwendung mehr oder weniger kleiner, dicht gepackter „nackter“ Kationen. Molekulare Lösungsmittel sind daher offenbar (mit oder ohne Cryptand oder Ähnlichem) nicht in der Lage, die Ionen gegeneinander abzuschirmen und Lösungen solcher Polyanionen zu liefern. Die Befunde, die Zintl dazu veranlassten, die Bildung von Valenzverbindungen für die Triele jenseits der Zintl-Grenze (siehe Abschnitt 5) auszuschließen, basierten auf legierungsähnlichen Strukturtypen, die diese mit überschüssigem Magnesium bildeten.<sup>[13]</sup> Nach sechzig Jahren weiterer Forschung wissen wir heute, dass Magnesium nicht das beste „Test“-Kation ist. (Tatsächlich gibt es nur für wenige Erdalkalimetallsysteme Daten, die für diese Übersicht von Bedeutung sind.) Auf jeden Fall ist die „Zintl-Grenze“ heute sicherlich eine weniger allgemein gültige und sinnvolle Trennlinie als ursprünglich angenommen, wenn es um die Bildung von klassischen Polyanionen geht. Im Folgenden werden wir uns hauptsächlich mit klassischen Polyanionen, die den Wade-Regeln folgen, beschäftigen sowie mit denen, für die diese Regeln nicht zutreffen und die damit den „chemischen Horizont“ um neue hypoelektronische (elektronenarme) Clustersysteme erweitern. Elektronenlokalisierung und relevante Eigenschaften werden später zusammen mit den Zintl-Phasen diskutiert (Abschnitte 5 und 6), obwohl nicht zu übersehen ist, dass wir uns mit der Betrachtung der Triele dem Gebiet der intermetallischen Phasen nähern.<sup>[10, 66]</sup>

### 3.1. Klassische Beispiele

Die Tatsache, dass die Struktur von  $\text{Na}_2\text{Tl}$ , die (auf Anregung von mir) vor über dreißig Jahren untersucht wurde,<sup>[67]</sup> hinsichtlich der Oxidationszustände als  $(\text{Na}^+)_8(\text{Tl}_4^{8-})$  formuliert werden kann, gab einen ersten Hinweis darauf, dass Cluster, die mit denen der damals noch relativ unbekannten Triele vergleichbar sind, erhalten werden könnten. Natürlich sind relativ kleine, einwertige Kationen günstig, um Cluster mit höheren negativen Ladungen je Atom zu stabilisieren. Wie bei den  $\text{A}_4\text{Tl}_4$ -Phasen dauerte es 25 Jahre, bis durch Entdeckung des vergleichbaren  $\text{Na}_5\text{In}_4$  auch nur die geringste Erweiterung der Trielcluster-Chemie erreicht wurde und weitere hypoelektronische Verbindungen folgten.<sup>[68–71]</sup> Im Gegensatz dazu wurden in den frühen achtziger Jahren die Alkalimetall-Gallium-Systeme wegen ihrer zahlreichen Beispiele mit Gallium-Gallium-Bindungen berühmt; allerdings lagen häufig sehr komplizierte Netzwerke vor, die vollständig

aus neuartigen, miteinander verknüpften (oder kondensierten) Galliumclustern und kleineren Gallium-Einheiten bestanden.<sup>[72]</sup> Zur damaligen Zeit schienen die komplexen Netzwerke elektronenarmer Galliumcluster keinen Bezug zu Zintl-Phasen der späteren p-Metalle zu haben, während einige interessante Artikel veröffentlicht wurden, die sie mit Hilfe der Wade-Regeln mit der Borchemie in Verbindung brachten.<sup>[73, 74]</sup> (Direkt vergleichbare diskrete Galliumcluster wurden erst kürzlich entdeckt.) Ungeachtet dessen wurde eine Verbindung zwischen der Clusterchemie von Gallium in Netzwerken und der der schwereren p-Metalle erst erkannt, als die Clusterchemie der letzteren und die entsprechenden Bindungsregeln deutlicher herausgearbeitet waren. Tatsächlich wurden die ersten Untersuchungen der Alkalimetall-Indium-Systeme mit anderen Zielsetzungen unternommen.

Klassische Beispiele für Trielcluster, die hauptsächlich bei der Suche nach neuartigen Systemen entdeckt wurden, sind in Tabelle 4 aufgeführt. Diese weisen durchweg Partialladungen auf, die größer eins sind, und kommen nur als kleinere

Tabelle 4. Klassische<sup>[a]</sup> anionische Cluster der Triele, die als solvensfreie Salze stabil sind.

Ion	Verbindung	Clustersymmetrie <sup>[a]</sup>	Gerüst-p-Elektronen	Lit.
$\text{Tl}_4^{8-}$ , $\text{In}_4^{8-}$	$\text{Na}_2\text{Tl}$ , $\text{Na}_2\text{In}$	$\sim T_d$ ( <i>nido</i> )	$2n+4$	[67, 68]
	$\text{Na}_{23}\text{K}_9\text{Tl}_{15,33}$	$\sim T_d$ ( <i>nido</i> )	$2n+4$	[75]
$\text{Tl}_5^{7-}$	$\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$	$D_{3h}$ ( <i>closo</i> )	$2n+2$	[76]
	$\text{Na}_{23}\text{K}_9\text{Tl}_{15,33}$	$D_{3h}$ ( <i>closo</i> )	$2n+2$	[75]
	$\text{Na}_9\text{K}_{16}\text{Tl}_{18}\text{Cd}_3$	$D_{3h}$ ( <i>closo</i> )	$2n+2$	[77]
$\text{In}_5^{9-}$	$\text{La}_3\text{In}_5$	$C_{4v}$ ( <i>nido</i> )	$2n+2$	[78]
$\text{Ga}_6^{8-}$	$\text{Ba}_5\text{Ga}_6\text{H}_2$	$\sim O_h$ ( <i>closo</i> )	$2n+2$	[79]
$\text{Tl}_6^{8-}$	$\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Tl}_{18}\text{M}$ (M = Mg, Zn, Cd, Hg)	$T_h$	$2n+2$	[80]

[a] Nach den Wade-Regeln.

Cluster und mit Kationen höherer Ladungsdichte oder bei besonderen Packungsverhältnissen vor. So liegen zwei trigonal-bipyramidale Cluster von  $\text{Tr}_5^{7-}$  (dem direkten Analogon zu  $\text{Pb}_5^{2-}$ ) in komplexen Strukturen zusammen mit nicht-klassischen Clustern vor, z.B. in  $(\text{Na}^+)_{21}(\text{K}^+)_{21}(\text{Tl}_9^{9-})(\text{Tl}_5^{7-})_2$  und  $(\text{Na}^+)_{23}(\text{K}^+)_{9}(\text{Tl}^{5-})_{4/3}(\text{Tl}_3^{7-})_{1/3}(\text{Tl}_4^{8-})_2(\text{Tl}_5^{7-})$ . Die in diesem Zusammenhang produktive Verwendung von Kationenmischungen wird zu einem späteren Zeitpunkt erläutert. Die Beispiele für isolierte, oktaedrische  $\text{Tr}_6^{8-}$ -Einheiten sind vermutlich auf die besonders günstige Packung im Gitter mit elektrostatisch hocheffektiven Kationen zurückzuführen. Bei der gründlichen Untersuchung weiterer Systeme werden sicherlich noch mehr oktaedrische Cluster gefunden werden. Das oktaedrische  $\text{Ga}_6^{8-}$  in  $\text{Ba}_5\text{Ga}_6\text{H}_2$  hat eindeutig  $D_{3d}$ -Symmetrie (in der Tabelle als genähert  $O_h$ -symmetrisch bezeichnet). Dieser Cluster wurde zuerst in einer Verbindung mit schwer verständlicher Zusammensetzung, wohl eine metallische Phase  $(\text{Ba}^{2+})_5(\text{Ga}_6^{8-})(\text{e}^-)_2$ , gefunden.<sup>[81]</sup> Die Erfahrung hat jedoch gezeigt, dass Verbindungen mit abgeschlossener Valenzschale (Zintl-Verbindungen) in dieser Art Chemie vorherrschen; eine Annahme, die in der bisher diskutierten Chemie implizit war und zu einem späteren Zeitpunkt detaillierter erläutert werden wird. Als Erklärung für die Zusammensetzung konnten schließlich Wasserstoff-Verunreinigungen gefunden werden, d.h., in Wirklichkeit lag  $\text{Ba}_5\text{Ga}_6\text{H}_2$  vor, wobei die Hydrid-Ionen in Bariumtetraedern

eingelagert sind (Abbildung 2). (Wasserstoff ist selbst bei den besten kommerziell erhältlichen Erdalkalimetallen inzwischen als besonders problematische Verunreinigung bekannt.<sup>[82, 83]</sup>)



Abbildung 2. Struktur von  $\text{Ba}_5\text{Ga}_6\text{H}_2$  mit trigonal-antiprismatischem  $\text{Ga}_6^{8-}$  und Hydrid-Ionen in Bariumtetraedern.

Das formal in  $\text{La}_3\text{In}_5$  vorliegende  $\text{In}_5^{9-}$ -Ion schließlich eröffnet einen Ausblick auf künftige Möglichkeiten: Die höher geladenen Kationen in vergleichsweise geringer Zahl scheinen nicht auszureichen, um die klassischen quadratisch-pyramidalen (*nido*) Indiumcluster gut zu separieren, und so bleiben einige In-In-Abstände zwischen Clustern, die nur 11–15 % ( $0.33\text{--}0.48\text{ \AA}$ ) größer sind als durchschnittliche Bindungslängen innerhalb der Cluster. (Diese Abstände sind für besetzte Zustände in der Bandstruktur von Bedeutung.) Nach experimentellen Befunden handelt es sich um eine metallische Verbindung. (Die elektrostatische Relevanz des  $\text{La}^{3+}$ -Ions wurde bisher nicht untersucht.) Die metallischen Eigenschaften sind natürlich ein Merkmal der am schwächsten gebundenen Elektronen und des Gitters, während die gut ausgeprägte Clusterform enger gebundene Valenzelektronen widerspiegelt. Eindeutigere Beispiele dieses isolierten Clustertyps können sicherlich durch Verwendung von Kationen niedriger Ladung und größerer Zahl gefunden werden.

### 3.2. Hypoelektronische Trielidcluster

Neuere Syntheseveruche innerhalb der Alkalimetall-Triel-Systeme, vor allem mit Indium und Thallium, konnten neuartige und unerwartete Merkmale ihrer Chemie aufdecken; dabei wurden nicht nur neue klassische Spezies, Strukturen und Zusammensetzungen, sondern offenbar auch zum ersten Mal, bezogen auf die klassischen Wade-Regeln, hypoelektroni-

sche Cluster entdeckt. Lange Zeit galten in traditionellen Clustern der Hauptgruppenelemente  $2n+2$  Elektronen als die minimale Gerüstelektronenzahl für *closo*-Deltaeder. Die vermeintliche Grenze existierte jedoch nur, weil diese „Regel“ nie angemessen überprüft wurde. Die Triele zeigen somit eine neue Chemie, und zwar nicht nur in homoatomaren nackten Clustern (vor allem  $\text{Tr}_{11}^{7-}$ ), sondern auch bei zentrierten Polyedern wie  $\text{ZnIn}_{10}^{8-}$ . Tatsächlich ist das ungewöhnliche Vorhandensein zentrierter (interstitieller) Atome als Voraussetzung für die Bildung einiger der Cluster mit der Anforderung bei vielen der eher entfernten Halogenidcluster vom  $\text{M}_6(\text{Z})\text{X}_{12}$ -Typ der frühen Übergangsmetalle M vergleichbar (Z = interstitielles Atom).<sup>[84]</sup>

Tabelle 5 fasst diskrete hypoelektronische Cluster unter den Kategorien a) homoatomar, b) substituiert und c) zentriert zusammen, wobei die bindungstheoretische Klassifikation der letzten Gruppe zu einem gewissen Grad von der Betrachtungsweise abhängt. (In Netzwerken auftretende Beispiele wie ikosaedrische Galliumcluster werden in Abschnitt 5.2 behandelt.) Die vier neuen Beispiele der ersten Kategorie sind in Abbildung 3 dargestellt.  $\text{Ti}_6^{6-}$  (a) und  $\text{Ti}_7^{7-}$  (b) spiegeln übliche (Jahn-Teller-)Stauchungen des konventionellen „nackten“ Oktaeders bzw. der seltenen pentagonalen Bipyramide wider. Diese Verzerrungen sind einfache Wege, um die relativ großen Clusterladungen in normalen Polyedern ( $-8$  bzw.  $-9$ ) zu reduzieren. Eine transannuläre Bindung wird nur in  $\text{Ti}_7^{7-}$  erreicht ( $0.1\text{--}0.2\text{ \AA}$  länger als die übrigen im Cluster), obwohl der größere äquatoriale Ring die axialen Atome bereits so nahe zusammenrückt, dass das ideale Modell ( $2n+2$ ) möglicherweise nicht anwendbar ist.

Tabelle 5. Hypoelektronische Cluster der Triele.

Ion	Verbindung	Clustersymmetrie <sup>[a]</sup>	Gerüst-p-Elektronen <sup>[b]</sup>	Lit.
<i>homoatomar</i>				
$\text{Ti}_6^{6-}$	$\text{KTi}$	$\sim D_{2h}$	12 ( $2n$ )	[85]
	$\text{CsTi}$	$\sim D_{3h}$	12 ( $2n$ )	[86]
$\text{Ti}_7^{7-}$	$\text{Na}_{12}\text{K}_{38}\text{Ti}_{48}\text{Au}_2$	$\sim D_{3h} (C_{2v})$	14 ( $2n$ )	[87]
	$\text{K}_{10}\text{Ti}_7^{[c]}$	$\sim D_{3h} (C_{2v})$	14 ( $2n$ )	[88]
$\text{Ti}_9^{9-}$	$\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Ti}_{19}$	$C_{2v}$	18 ( $2n$ )	[76]
	$\text{Na}_{12}\text{K}_{38}\text{Ti}_{48}\text{Au}_2$	$C_{2v}$	18 ( $2n$ )	[87]
$\text{Ga}_{11}^{7-}$	$\text{Cs}_8\text{Ga}_{11}^{[d]}$ , $\text{Cs}_8\text{Ga}_{11}\text{Cl}$	$\sim D_{3h}$	18 ( $2n-4$ )	[89]
$\text{In}_{11}^{7-}$	$\text{K}_8\text{In}_{11}^{[c]}$ , $\text{Rb}_8\text{In}_{11}$ , $\text{Cs}_8\text{In}_{11}$	$\sim D_{3h} (D_3)$	18 ( $2n-4$ )	[69–71]
$\text{Ti}_{11}^{7-}$	$\text{A}_8\text{Ti}_{11}^{[c]}$ (A = K–Cs)	$\sim D_{3h} (D_3)$	18 ( $2n-4$ )	[90]
	$\text{A}_{15}\text{Ti}_{27}^{[c]}$ (A = Rb, Cs)	$D_{3h}$	18 ( $2n-4$ )	[91]
	$\text{K}_{18}\text{Ti}_{20}\text{Au}_3^{[c]}$	$D_{3h}$	18 ( $2n-4$ )	[92]
<i>substituiert</i>				
$\text{Ti}_9\text{Au}_2^{9-}$	$\text{K}_{18}\text{Ti}_{20}\text{Au}_3^{[c]}$	$D_{3h}$	16 ( $2n-6$ )	[92]
$\text{Ti}_8\text{Cd}_3^{10-}$	$\text{Na}_9\text{K}_{16}\text{Ti}_{18}\text{Cd}_3^{[d]}$	$D_{3h}$	18 ( $2n-4$ )	[77]
$\text{In}_{10}\text{Hg}^{8-}$	$\text{K}_8\text{In}_{10}\text{Hg}^{[e]}$	$\sim D_{3h}$	18 ( $2n-4$ )	[93]
<i>zentriert</i>				
$\text{In}_{10}\text{Zn}^{8-}$	$\text{K}_8\text{In}_{10}\text{Zn}$	$D_{4d}$	18 ( $2n$ )	[94]
$\text{Ti}_{10}\text{Zn}^{8-}$	$\text{K}_8\text{Ti}_{10}\text{Zn}$	$D_{4d}$	18 ( $2n$ )	[95]
$\text{Ga}_{10}\text{Ni}^{10-}$	$\text{Na}_{10}\text{Ga}_{10}\text{Ni}$	$\approx C_{3v}$	20 ( $2n$ )	[96]
$\text{In}_{10}\text{M}^{10-}$	$\text{K}_{10}\text{Tr}_{10}\text{M}$ (M = Ni–Pt)	$\approx C_{3v}$	20 ( $2n$ )	[97]
$\text{Ti}_{10}\text{M}^{10-}$	$\text{K}_{10}\text{Tr}_{10}\text{M}$ (M = Ni–Pt)	$\approx C_{3v}$	20 ( $2n$ )	[98]
$\text{Ti}_{13}^{10-}$	$\text{Na}_4\text{A}_6\text{Ti}_{13}^{[d]}$ (A = K–Cs)	$T_h$	25 ( $2n+1$ )	[99]
$\text{Ti}_{13}^{11-}$	$\text{Na}_3\text{K}_6\text{Ti}_{13}$	$D_{3d}$	26 ( $2n+2$ )	[99]
$\text{Ti}_{12}\text{Na}^{13-}$ , $\text{Ti}_6\text{H}^{7-}$	$\text{Na}_{15}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{H}$	$T_h$	26, 14 ( $2n+2$ )	[100]
$\text{Ti}_{12}\text{M}^{12-}$ , $\text{Ti}_6^{8-}$	$\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{M}$ (M = Mg, Zn–Hg)	$T_h$	26, 14 ( $2n+2$ )	[80]

[a] Ohne Berücksichtigung der Heteroatome. [b] Bei der Berechnung der Gerüstelektronenzahlen sind die  $ns^2$ -Rümpfe nicht berücksichtigt, und in die  $n$ -Werte der Polyeder geht das zentrierte Atom, sofern vorhanden, nicht ein. [c] Metallische Phase; stöchiometrisch, jedoch nicht präzise bezüglich der Elektronenzahl. [d] Curie-Weiss-paramagnetisches Salz. [e] Hg besetzt fehlgeordnet die trigonal-prismatischen Positionen.

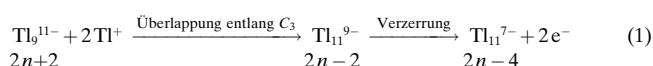




Abbildung 3. Vier ungewöhnliche Trielidanionen in solvensfreien Salzen: a) das tetragonal gestauchte  $\text{Tl}_6^{6-}$  in  $\text{CsTl}$ ; b)  $\text{Tl}_7^{7-}$  in  $\text{K}_{10}\text{Tl}_7$ ; c)  $\text{Tl}_9^{9-}$  in  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ ; d)  $\text{Tl}_{11}^{11-}$  in  $\text{K}_8\text{Tl}_{11}$  (die Atome, die das trigonale Prisma bilden, sind heller dargestellt).

Die Stauchung hebt jeweils die antibindende ( $\sigma^*$ -,  $a_2'$ -) Kombination der  $p_z$ -Orbitale der axialen Atome energetisch an und befreit sie von Elektronen. Es wird später darauf eingegangen werden, dass die Strukturen von  $\text{K}_6\text{Tl}_6$  und  $\text{Cs}_6\text{Tl}_6$  Alternativen zur in ähnlicher Weise verbindigen, gefüllten Diamantstruktur von  $\text{NaTl}$  sind, da die  $\text{K}^+$ - und  $\text{Cs}^+$ -Kationen zu groß sind, um bequem in das (formal vorliegende)  $\text{Tl}^-$ -Netzwerk zu passen. (Die  $\text{RbTl}$ -Verbindung existiert nicht.) Der vollkommen unerwartete  $\text{Tl}_9^{9-}$ -Cluster (Abbildung 3c) wurde neben  $\text{Tl}_5^{5-}$ - und  $\text{Tl}_7^{7-}$ -Cluster in zwei verschiedenen Verbindungen (Tabelle 5) gefunden. Die Ableitung der seiner Struktur aus einer der üblichen neunatomigen Polyederformen ( $D_{3h}$  oder  $C_{4v}$ ) ist umständlich, gelingt aber einfach, indem vier benachbarte Atome aus dem zentrierten  $\text{Tl}_{13}^{11-}$ -Ikosaeder (siehe unten) entfernt werden; dadurch wird das zuvor zentrierte Thalliumatom freigelegt (es ist das am oberen Rand von Abbildung 3c).  $\text{Tl}_7^{7-}$  ist ebenfalls ein Fragment dieses Ikosaeders.

Einen wichtigen Meilenstein bei den hypoelektronischen Clustern, die durch Verzerrung entstehen, und das bekannteste Beispiel unter den Trielen bilden  $\text{In}_{11}^{7-}$  und seine Abkömmlinge, die alle nahezu  $D_{3h}$ -symmetrisch sind. Das Anion in  $\text{K}_8\text{Tl}_{11}$  ist in Abbildung 3d dargestellt; das trigonale Prisma ist hervorgehoben. Wie im Nachhinein klar wird, ist dieses Polyeder konzeptionell einfach zu erhalten, indem zunächst die Grundflächen des (hypothetischen *closo*-) dreifach überdachten trigonalen Prismas  $\text{Tl}_9^{11-}$  durch zwei  $\text{Tl}^+$  überdacht werden, wodurch keine neuen Gerüstorbitale oder -elektronen hinzukommen. Die beiden zusätzlichen Spitzen sind zunächst ziemlich exponiert und schwach gebunden, aber eine axiale Stauchung und radiale Ausdehnung verstärkt zum Einen die Bindung zwischen den axialen und äquatorialen überdachenden Atomen und entleert zum Anderen das zuvor innerhalb des trigonalen Prismas bindende  $a_2''$ -Orbital [Gl. (1)]. Dieses Orbital besteht aus  $p_z$ -Orbitalen, die inner



halb der Basisflächen  $\pi$ -bindend, entlang der Prismenkanten jedoch antibindend sind, so dass sowohl die Schwächung der  $\pi$ -Bindungen bei zunehmender lateraler Ausdehnung als auch die stärker antibindenden Wechselwirkungen bei zunehmender Stauchung dieses Orbital energetisch anheben und entleeren. (Die entgegengesetzte Verzerrung stabilisiert die  $D_{3h}$ -Form des  $(2n+4)$ -Polyeders  $\text{Bi}_9^{5+}$  – siehe Abschnitt 2.2.) Die Kombination aus Überdachung und Verzerrung transformiert somit das ursprüngliche  $(2n'+2)$ - $\text{Tl}_9$ -Polyeder in einen neuen, höher symmetrischen  $(2n-4)$ - $\text{Tl}_{11}$ -Cluster mit geringerer Ladung ( $n=n'+2$ ). Die Stabilität der sieben

binären  $\text{A}_8\text{Tr}_{11}$ -Verbindungen hängt natürlich von der konkurrierenden, alternativen Phase ab: Man findet  $\text{A}_8\text{Tr}_{11}$  oder das  $\text{A}_2\text{Tr}_3$ -Netzwerk, jedoch nicht beide nebeneinander.<sup>[89]</sup> Diese Tatsache erklärt zumindest teilweise die Überraschung angesichts des Auftretens des kleinsten Clusters  $\text{Ga}_{11}^{7-}$  mit dem größten Kation  $\text{Cs}^+$ ; jedoch ist dieses Produkt auch in anderer Hinsicht ungewöhnlich.

Der Unterschied zwischen der Kationenladung ( $8+$ ) und der aus einer geschlossenen Elektronenkonfiguration folgenden Clusterladung ( $7-$ ) in den  $\text{A}_8\text{Tr}_{11}$ -Phasen widerlegt die traditionelle Überzeugung, dass beide Größen gleich sein müssten. Entsprechend gehören die  $\text{A}_8\text{Tr}_{11}$ -Phasen zur Gruppe der „metallischen Salze“, für die  $\text{TiO}$ ,  $\text{CeS}$  und  $\text{LaI}_2$  einfache Beispiele sind. Der elektrische Widerstand in  $\text{A}_8\text{Tr}_{11}$ -Phasen ist moderat (einige Hundert  $\mu\Omega\text{cm}$ ) und bezüglich der Temperaturabhängigkeit metallähnlich, die magnetische Suszeptibilität ist (außer bei  $\text{Cs}_8\text{Ga}_{11}$ ) für Pauli-Paramagnetismus charakteristisch. Die offensichtliche Erklärung für diese Unstimmigkeit ist, dass für eine gute Packung im rhomboedrischen  $\text{A}_8\text{Tr}_{11}$ -Gitter ein zusätzliches Kation pro Formeleinheit notwendig ist (Abbildung 4 zeigt einen  $[110]$ -Schnitt für  $\text{K}_8\text{Tl}_{11}$ ). Mit anderen Trielen gibt es weitere

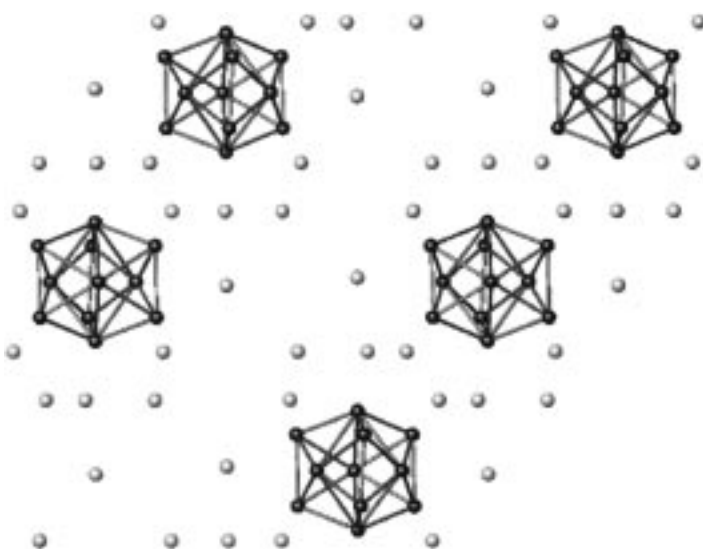


Abbildung 4.  $[110]$ -Schnitt durch die rhomboedrische Struktur von  $\text{K}_8\text{Tl}_{11}$ .<sup>[69]</sup>

Verbindungen mit ähnlichen Verhältnissen (siehe unten). Es wurden zwei Möglichkeiten gefunden, das zusätzliche Elektron in  $\text{A}_8\text{Tr}_{11}$  zu binden, ohne dabei die grundlegende Kristallstruktur zu zerstören. 1) Der Ersatz eines Indiumatoms durch ein Quecksilberatom (fehlgeordnet auf den trigonal-prismatischen Positionen) führt zum diamagnetischen Produkt  $\text{K}_8\text{In}_{10}\text{Hg}$ . 2) Ein Halogenatom ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) wird beim Zufügen zu  $\text{A}_8\text{Tr}_{11}$ -Systemen in einer verzerrten Version eines  $\text{A}_8$ -Hohlraums gebunden, der bereits in der binären Struktur vorhanden ist; diese Änderung der Zusammensetzung führte zu neun diamagnetischen  $\text{A}_8\text{Tr}_{11}\text{X}$ -Phasen. In drei Fällen existieren diese ternären Halogenide in Systemen, in denen die binäre Phase offenbar nicht stabil ist ( $\text{Rb-Ga}$ ,  $\text{Rb-In}$ ,  $\text{Cs-In}$ ). Es ist uns nicht gelungen, die beschriebene Herstellung von  $\text{Rb}_8\text{In}_{11}$ <sup>[71]</sup> nachzuvollziehen.

Zwei weitere Produkte einer Substitution im  $\text{Tr}_{11}^{7-}$ -Polyeder haben andere Merkmale und neue Eigenschaften. Gold nimmt die beiden axialen Positionen mit dreizähliger Symmetrie ein, was ohne weitere Änderungen eine  $\text{Tr}_9\text{Au}_2^{9-}$ -Einheit mit vier fehlenden Elektronen ergäbe. Dies wird durch das Hinzufügen zweier Elektronen und die Bildung einer starken transanularen Bindung ( $d(\text{Au-Au}) = 2.96 \text{ \AA}$ ) zwischen den zuvor überdachenden Atomen ausgeglichen (Abbildung 5a). Das übrige Thalliumgerüst ändert sich hier-

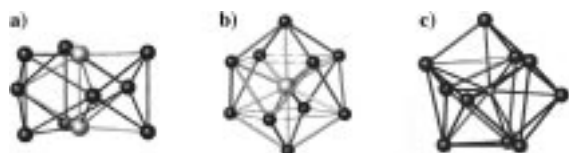
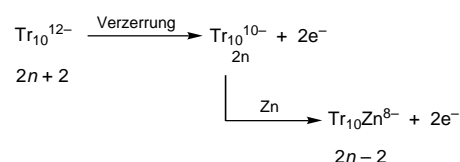


Abbildung 5. Zentrierte Trielcluster: a)  $\text{Tr}_9\text{Au}_2^{9-}$ , b)  $\text{Tr}_{10}\text{Zn}^{8-}$ , c)  $\text{Ga}_{10}\text{Ni}^{10-}$ .

bei kaum, so dass das Produkt als grundflächenzentriertes, dreifach überdachtes trigonales Prisma beschrieben werden kann. Die Elementarzelle,  $(\text{K}^+)_{18}(\text{Tr}_9\text{Au}_2^{9-})(\text{Tr}_{11}^{7-})(\text{Au}^-)(\text{e}^-)$ , enthält sowohl ein isoliertes und essentielles  $\text{Au}^-$ -Ion als auch ein zusätzliches, offenbar delokalisiertes Elektron. Die Kationenzahl scheint gesichert zu sein. Dagegen führt eine eher standardmäßige Substitution ( $\text{Tr}_8\text{Cd}_3^{10-}$  in  $\text{Na}_9\text{K}_{16}\text{Tr}_{18}\text{Cd}_3$ ) die Heteroatome in Äquator-überdachende Positionen. Hier liegen in der Elementarzelle außerdem zwei  $\text{Tr}_5^{7-}$ -Ionen und ein zusätzliches Elektron vor:  $(\text{Na}^+)_9(\text{K}^+)_{16}(\text{Tr}_5^{7-})_2(\text{Tr}_8\text{Cd}_3^{10-})(\text{e}^-)$ . Die zusätzlichen Elektronen führen jedoch weder in dieser Verbindung noch in  $\text{Cs}_8\text{Ga}_{11}$  zu metallischen Eigenschaften. Außerdem bewirken die Substitutionen keine signifikanten Änderungen in den Clusterdimensionen oder den Atomabständen, was bedeutet, dass die Elektronen (zumindest in einer einzelnen Einheit) keine antibindenden Clusterorbitale (LUMO usw.) besetzen. Die Elektronen sind stattdessen offenbar (Mott-)lokalisiert, möglicherweise in einem von mehreren Kationen gebildeten Hohlraum, in dem sie zu für Curie-Weiss-Magnetismus typischen Momenten führen (1.50 bzw.  $1.43 \mu_B$ ). In dieser Hinsicht sind die Phasen möglicherweise  $\text{Pr}_2\text{I}_5^{[101, 102]}$  ähnlich.

### 3.3. Zentrierte Trielidcluster

Eine weitere angenehme Überraschung in der Polytriellid-Chemie ist das Auftreten einer Reihe neuartiger zentrierter Cluster. In den beiden  $\text{Tr}_{10}\text{Zn}^{8-}$ -Verbindungen ( $\text{Tr} = \text{In}, \text{Tl}$ ) liegt Zink im Zentrum eines gewöhnlichen ( $D_{4d}$ ), zweifach überdachten quadratischen (archimedischen) Antiprismas vor (Abbildung 5b) – dieser Einbau bringt auch Verzerrungseffekte mit sich. Vom idealen Cluster ausgehend findet eine tetragonale Stauchung und laterale Dehnung statt – vermutlich, um nahezu gleiche  $\text{Tr-Zn}$ -Abstände zu erreichen, wodurch wiederum die beiden (quadratischen) Grundflächen vergrößert werden und das entsprechende bindende  $a_1$ -MO angehoben wird, das damit die Rolle des LUMO übernimmt (Schema 1). Die Aufnahme eines zentrierten neutralen Zinkatoms verursacht dann den Verlust eines bindenden  $a_1$ -Orbitals und zweier Elektronen (da beide totalsymmetri-



Schema 1. Der Übergang vom idealen  $\text{Tr}_{10}^{12-}$ -Cluster zum zentrierten  $\text{Tr}_{10}\text{Zn}^{8-}$ -Cluster.

schen, s-ähnlichen Orbitale besetzt waren) sowie eine bemerkenswerte Stabilisierung der übrigen Orbitale durch das Mischen mit Zink-4s-Orbitalen. Analog stabilisieren die 4p-Orbitale von Zn die vorhandenen Clusterorbitale, wobei gleichzeitig drei antibindende Orbitale hinzukommen. Eine alternative Betrachtungsweise ist, das Elektronenpaar in der wenig stabilen, verzerrten  $\text{Tr}_{10}^{12-}$ -Einheit zu belassen und  $\text{Zn}^{2+}$  nachträglich einzufügen. Dadurch wird ein  $a_1$ -Orbital stabilisiert und eines entleert. Das  $(2n-2)$ -Ergebnis resultiert in beiden Fällen aus der Verzerrung.

Die Bildung der isoelektronischen  $\text{Tr}_{10}\text{M}^{10-}$ -Cluster ( $\text{Tr} = \text{Ga}, \text{M} = \text{Ni}; \text{Tr} = \text{In}, \text{Tl}; \text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) führt nicht zum selben geometrischen Ergebnis. Die Gründe hierfür mögen in der Molekülchemie wenig vertraut sein, scheinen aber in kompakten ionischen Verbindungen im festen Zustand eine wichtige Rolle zu spielen. Die geringere  $\sim C_{3v}$ -Symmetrie des  $\text{Tr}_{10}\text{M}^{10-}$ -Polyeders beweist, dass starke Wechselwirkungen zwischen dem Polyanion und den beiden zusätzlichen Kationen vorliegen oder erforderlich sind (siehe unten). Dabei öffnet sich das Polyeder, um zusätzliche Kanten und Flächen eines in erster Näherung vierfach überdachten trigonalen Prismas zur Verfügung zu stellen. In Abbildung 5c ist die Galliumverbindung  $\text{Ga}_{10}\text{Ni}^{10-}$  mit der nicht überdachten Grundfläche unten dargestellt. Die Bindungsverhältnisse in  $\text{Ga}_{10}\text{Ni}^{10-}$  und  $\text{In}_{10}\text{Ni}^{10-}$  weisen enge Parallelen zu denen im isoelektronischen  $\text{In}_{10}\text{Zn}^{8-}$  auf, wobei vom ähnlichen vierfach überdachten  $(2n)$ - $\text{Tr}_{10}^{10-}$ -Cluster ausgegangen wird. Die stärksten Bindungen zu Nickel werden mit dessen 4s- und 4p-Orbitalen (vor allem ersteres) gebildet, während die  $\text{Ni-d}^{10}$ -Schale etwa 5 eV niedriger liegt, was einem gut reduzierten  $\text{Ni}^0$ -Kern entspricht. Die durchschnittliche Zahl an  $\text{Tr-Nachbarn}$  und die  $\text{Tr-Tr}$ -Überlappungspopulationen sind an jeder Ecke größer als im zinkzentrierten Cluster. Ebenso ist die Zahl benachbarter Kalium-Kationen größer, die spezifische Wechselwirkungen mit den Flächen, Kanten und Ecken des Clusters zeigen (siehe Abschnitt 4). Sowohl die nickel- als auch die zinkzentrierten Verbindungen sind diamagnetisch. Es ist interessant, dass drei Arten von elfatomigen Clustern,  $\text{Tr}_{10}\text{Zn}^{8-}$ ,  $\text{Tr}_{10}\text{Ni}^{10-}$  und  $\text{Tr}_{11}^{7-}$ , jeweils 40 Clusterelektronen aufweisen, wenn die  $ns^2$ -Elektronen einbezogen werden. Das  $\text{Tr}_9^{4-}$ -Polyeder ist ebenfalls eine 40-Elektronen-Verbindung.

Die Untersuchung der Trielide hat außerdem zur Entdeckung einer neuen Gruppe nackter Polyeder geführt, den eigenzentrierten (*closa*)  $\text{Tr}_{13}$ -Ikosaedern. Obwohl diese im Wesentlichen nicht hypoelektronisch sind, sind sie mit den übrigen zentrierten Clustern in Tabelle 5 aufgenommen. Bessere Vorbilder für diesen Polyedertyp sind das nicht-zentrierte Boran  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  und das in  $\alpha$ -Bor vorliegende Netzwerk aus eckenverknüpften Ikosaedern. Die inerten  $6s^2$ -Elektronenpaare des Thalliums können als Alternativen zu

den exoständigen B-H- bzw. B-B-Bindungen in den Borverbindungen betrachtet werden. Die delokalisierten Bindungen im Thallumpolyeder sind allerdings länger und schwächer als bei Bor, und das Auftreten ausschließlich endohedraler (zentrierter) Cluster bei einem derart großen Polyeder scheint sinnvoll. Das Element im Zentrum kann entweder ein dreizehntes Thalliumatom oder ein Kation eines elektropositiven Metalls sein. (Leere  $\text{Ga}_{12}$ -Cluster sind – in Cluster-netzwerken – ebenfalls bekannt; siehe Abschnitt 5.2.) Wie in Abschnitt 4.2 ausgeführt werden wird, scheint die Packung der Kationen um die annähernd ikosaederischen Cluster von entscheidender Bedeutung für das zu sein, was im Endeffekt entsteht.

Unter den eigenzentrierten Clustern enthalten die etwas vielseitigeren Strukturen der stöchiometrischen kubischen Verbindungen  $\text{Na}_4\text{A}_6\text{Tl}_{13}$ ,  $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  den ungeradzahligen  $\text{Tl}_{13}^{10-}$ -Cluster (Abbildung 6). Offenbar ist die besondere Umgebung durch zehn Kationen, vor allem die 8/2  $\text{Na}^+$ -Nachbarn (siehe unten), strukturell wichtiger als das Erreichen einer geschlossenen Elektronenschale wie in  $\text{Tl}_{13}^{11-}$  (*closo*- $\text{Tl}_{12}^{14-}$  plus ein  $\text{Tl}^{3+}$  im Zentrum). Der Cluster hat  $T_h$ -Symmetrie, und die Raumgruppe ist  $Im\bar{3}$ . Die Elementarzelle ist in Abbildung 7a dargestellt.

Die radialen Abstände im Anion sind gleich und mit 3.225 Å kurz, während auf der Oberfläche sechs kleinere Werte für die durch drei senkrecht zueinander stehende zweizählige Achsen halbierten Kanten (3.281 Å) und größere für die dazwischenliegenden Kanten (3.416 Å) ermittelt wurden. Das Elektronenloch in diesen Phasen ist offensichtlich lokalisiert, denn sie weisen Curie-Weiss-Paramagnetismus mit  $\mu_{\text{eff}}$ -Werten von 1.74 (Rb) und 1.90  $\mu_B$  (Cs) sowie  $g = 2.01$  auf. Die Einführung anderer interstitieller Elemente führt zu einer interessanten Gruppe aus oktaedrischen und ikosaedrischen Clustern bestehender Verbindungen in einer verwandten kubischen Struktur (siehe unten), die die feste und wirkungsvolle Packung von  $\text{Na}_4\text{A}_6\text{Tl}_{13}$  zum großen Teil beibehalten.

Der Cluster  $\text{Tl}_{13}^{11-}$  mit abgeschlossener Elektronenkonfiguration wurde bisher nur im stöchiometrischen rhomboedrischen  $\text{Na}_3\text{K}_8\text{Tl}_{13}$  gefunden (die Zelle ist in Abbildung 7b dargestellt). Die niedriger symmetrische Raumgruppe  $R\bar{3}m$  führt zu einem  $D_{3d}$ -symmetrischen  $\text{Tl}_{13}^{11-}$ -Clu-

ster mit zwei geringfügig unterschiedlichen radialen Abständen und drei unterschiedlichen Abständen auf der Oberfläche: 3.22 Å (für die zu den drei paarweise in  $\text{Tl}_{11}^{10-}$  vorliegenden *trans*-Bindungen äquivalenten), und zwei längere (3.42 und 3.58 Å). Diese Phase ist schwach Pauliparamagnetisch und ein mäßiger metallischer Leiter, ca. 70  $\mu\Omega\text{cm}$  bei 293 K, während die  $\text{Na}_4\text{A}_6\text{Tl}_{13}$ -Verbindungen schlechtere Metalle sind. Die beiden zuletzt genannten Eigenschaften, die für Trielphasen nicht ungewöhnlich sind, werden in Abschnitt 6 näher diskutiert. Die Phasenfelder, in denen die beiden stöchiometrischen Na-K-Tl-Clusterverbindungen  $\text{Na}_4\text{K}_6\text{Tl}_{13}$  und  $\text{Na}_3\text{K}_8\text{Tl}_{13}$  auftreten, sind klar voneinander getrennt und verschieden (siehe Lit. [103]). Über eine neuartige Variation der kubischen Struktur  $\text{A}_4(\text{A}')_6\text{Tl}_{13}$  wurde von Belin et al. für die Phase  $(\text{Na}_2\text{Cd}_2)_6\text{K}_6\text{Tl}_{12}\text{Cd}$  berichtet<sup>[104]</sup> (siehe auch Abschnitt 4.2). Nach alleinigem Einfügen von Cd in die  $\text{Tl}_{12}^{14-}$ -Cluster würden dem System immer noch vier Elektronen je Elementarzelle fehlen. Tatsächlich wird der Elektronenmangel durch ungeordnete Besetzung von ca. 50 % der vier  $\text{Na}^+$ -Positionen durch  $\text{Cd}^{2+}$  ( $Z = 2$ ) ausgegli-



Abbildung 6.  $\text{Tl}_{13}^{10-}$ -Cluster in  $\text{Na}_4\text{K}_6\text{Tl}_{13}$ .

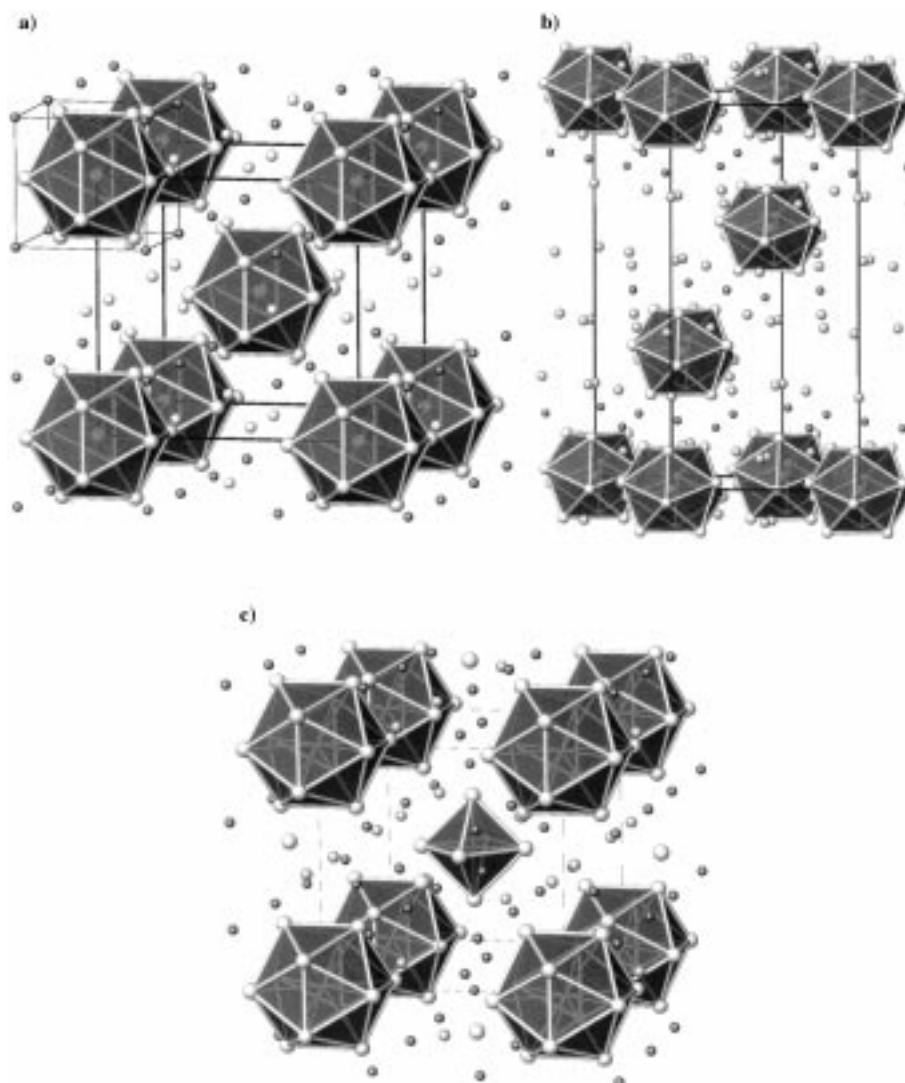


Abbildung 7. a) Zentrierte, kubische Elementarzelle von  $\text{Na}_4\text{K}_6\text{Tl}_{13}$  (die dunkler dargestellten isolierten Atome sind Natrium); b) rhomboedrische Zelle von  $\text{Na}_3\text{K}_8\text{Tl}_{13}$ ; c) kubisch-primitive Zelle von  $\text{Na}_{14}\text{K}_6(\text{Tl}_{12}\text{Na})(\text{Tl}_6\text{H})$ .

chen. Diese neuartige Anordnung wird nicht nur durch die kristallographische Verfeinerung, sondern auch durch die direkte Analyse von Einkristallen aus einer Synthese mit der entsprechenden Stöchiometrie gestützt. Obwohl an der Aussagekraft der Verfeinerung von p-Metallkationen in Alkalimetallpositionen (wegen der Gegenwart stark reduzierender Polyanionen) Zweifel geäußert wurden, stützen hier chemische Analysen und die Tatsache, dass das Produkt ein recht schwacher Halbleiter ist, den Befund und lassen die Struktur logisch erscheinen. Die  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen, die gleichmäßig auf innere  $\text{Na}^+$ -Positionen verteilt sind (siehe Abschnitt 4.1), bewirken, dass die „nicht-so-nackten“<sup>[104]</sup> Cluster untereinander stärker in Verbindung stehen.

Das Vorhandensein von etwas Wasserstoff hat in diesen Clustersystemen, wie bereits in vielen anderen Fällen, zu neuartigen Ergebnissen geführt. Eine Umsetzung mit der Stöchiometrie  $2\text{Na}:1\text{K}:3\text{Tl}$  führte zu einer verwandten Verbindung, die mehr als einen Clustertyp enthielt und eine geringfügig kleinere, primitive ( $Pm\bar{3}$ ) statt der kubisch innen-zentrierten Elementarzelle von  $\text{Na}_4\text{A}_6\text{Tl}_{13}$  aufwies. Die Strukturbestimmung ergab ein Thallium-Oktaeder im Zentrum eines einfachen Würfels aus  $\text{Tl}_{12}\text{Na}$ -Einheiten (Abbildung 7c) und die Schweratom-Zusammensetzung  $\text{Na}_{15}\text{K}_6\text{Tl}_{18}$ . Die Stöchiometrie mit ungerader Elektronenzahl erschien abwegig, da die Verbindung nicht Curie-Weiss-paramagnetisch war; basierend auf früheren Erfahrungen wurde daher sofort Wasserstoff in Form von  $\text{Tl}_6\text{H}^{7-}$  vermutet (nur 0.02 Gew.-% H werden benötigt).<sup>[83]</sup> Durch die üblichen Experimente konnte dies bestätigt werden: Das gewünschte Produkt wurde nicht erhalten, wenn der verschlossene Ta-Reaktionsbehälter unter Hochvakuum erhitzt wurde. Dagegen entstand es quantitativ, wenn entweder absichtlich kleine Mengen  $\text{H}_2$  hinzugefügt wurden oder eine verschlossene, den Ta-Behälter umhüllende Quarzglasampulle verwendet wurde (die beim Erhitzen langsam Wasser abgibt). Die wahrscheinliche Zusammensetzung lautet daher  $(\text{Na}^+)_{14}(\text{K}^+)_6(\text{Tl}_{12}\text{Na}^{13-})(\text{Tl}_6\text{H}^{7-})$ . (Man beachte, dass  $\text{H}^-$  allein in einem von Kationen gebildeten Hohlraum keine geeignete Erklärung wäre.) Die Struktur (Abbildung 7c) kann einfach von der zentrierten Zelle mit der Zusammensetzung  $(\text{Na}_4\text{K}_6\text{Tl}_{13})_2$  (Abbildung 7a) abgeleitet werden, indem die Hälfte des Kaliums durch Natrium (um das Oktaeder herum), ein  $\text{Tl}_{13}^{10-}$  durch  $\text{Tl}_6\text{H}^{7-}$  und das andere  $\text{Tl}_{13}^{10-}$  durch  $\text{Tl}_{12}\text{Na}^{13-}$  in der primitiven Zelle substituiert wird. Darüber hinaus ist der Einbau weiterer interstitieller Elemente in das ikosaedrische Fragment möglich, wobei eine Serie isotyper Verbindungen mit leeren Oktaedern und Ikosaedern, die durch ein zweiwertiges Metall zentriert sind, entsteht –  $(\text{Na}^+)_{14}(\text{K}^+)_6(\text{Tl}_{12}\text{M}^{12-})(\text{Tl}_6^{8-})$  mit  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$  oder  $\text{Hg}$  (aber nicht  $\text{Ca}, \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Ni}$ ). Konkurrenzexperimente ergaben, dass die Verbindungen mit zentrierten zweiwertigen Kationen und leeren Oktaedern stabiler sind als die mit zentrierten Natrium- und Wasserstoffatomen.

Eine originelle Weiterführung der Struktur in Abbildung 7c ergibt sich daraus, dass diese Struktur isotyp zu  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$  und  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$  ist, welche als  $\text{M}_{14}\text{M}'_6(\text{M}_{13})(\text{M}_6)$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ ;  $\text{M}' = \text{Mg}, \text{Na}$ ) formuliert werden können.<sup>[80]</sup> Eine klare Unterscheidung zwischen nominalen Kationen und Clusteranionen ist nicht mehr möglich, da Zink jetzt Brücken zwischen den Zinkpolyedern bildet, die die Thalliumcluster

ersetzen; dadurch liegen viel homogenere bindende Wechselwirkungen vor. Somit haben wir innerhalb eines Strukturtyps quasi die Zintl-Phasen-Grenze zwischen Anionenbildnern in salzhähnlichen Gittern und legierungsähnlichen Verbindungen überschritten. Einige Ähnlichkeiten sind nur geometrischer Natur, aber es gibt mit Sicherheit interessante verwandte Bindungsmerkmale, die bei  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$  und diversen Analoga abgeleitet werden können.

## 4. Kationeneffekte

### 4.1. Cluster-„Solvatation“

Die Erfahrung mit den Strukturen zahlreicher dieser Verbindungen, die charakteristischerweise polar oder „ionisch“ sind, gibt interessante Anhaltspunkte für die Relevanz von elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Ionen oder Gruppen entgegengesetzter Formalladung sowie dafür, wie „gute“ Strukturen diese Effekte maximieren, indem sie Raum effizient ausfüllen. „Die Natur verabscheut das Vakuum“ – in Salzen sowieso.

Die nähere Untersuchung der hier beschriebenen solvensfreien Strukturen ergab, dass um jedes Clusteranion herum erstaunlich spezifische und übertragbare Alkalimetall-Dispositionen auftreten. Die „Solvatations“-Hülle besteht immer aus Kationen, die mit zunehmendem Abstand vom Anion a) Clusterflächen überdachen, b) Clusterkanten überbrücken, c) an den Spitzen exo-positioniert (nach außen weisend) sind. Obwohl die hier auftretenden Clusteranionen stark polarisierbar sein sollten und daher auch kovalente Wechselwirkungen mit den Kationen eingehen dürften, dominiert wohl der elektrostatische Anteil. Innerhalb der durch die Kation-Kation-Abstoßung definierten Grenzen bestehen sicherlich die stärksten Wechselwirkungen mit den näher liegenden flächenüberdachenden Kationenpositionen. Im Folgenden werde ich mich auf die ersten ein, zwei Kationen-Koordinationssphären konzentrieren, da die „solvatisierten“ Clusteranionen wirklich die die Struktur festlegenden Bausteine sind. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Kationen normalerweise spezifische Wechselwirkungen mit zwei oder mehr Clustern aufweisen, wobei sie brückenbildend dazu dienen, die Polyanionen voneinander zu trennen, da diese vermutlich kondensieren oder direkt Brücken bilden würden, wenn sie miteinander in Berührung kämen. Die gesamte Gruppe solvensfreier Clusterstrukturen weist eine große Vielfalt an Polyanionen auf, um die sehr regelmäßige Alkalimetallkationen-Verteilungen beobachtet werden können, was bedeutende Verallgemeinerungen erlaubt. Die Regelmäßigkeiten scheinen überraschend; möglicherweise mangelte es bei früheren Vergleichen dieser „Solvatation“ durch Kationen aber einfach an der Vielfalt großer Anionen.

Die bisherigen Tabellen zeigen einige spezifische Kationentrends. Trielcluster müssen stärker negativ geladen sein als entsprechende Tetrelcluster gleichen Typs, und alle solvensfreien klassischen (den Wade-Regeln gehorchenden) Trielcluster mit mehr als einer negativen Formalladung je Atom enthalten entweder Natrium oder höher geladene Kationen (siehe Tabelle 4). Dies ist besonders bemerkenswert bei den

tetraedrischen  $\text{Tr}_4^{8-}$ -Cluster mit hoher Formalladung, bei denen der kleinere Krümmungsradius die Annäherung einer relativ großen Zahl von Kationen ermöglicht (siehe unten). Dagegen mögen größere Kationen für viele hypoelektronische (oder andere) Cluster (Tabelle 5) ausreichend sein, deren Formalladung je Atom weniger oder gleich eins ist. Einige Phasen mit ungerader Elektronenzahl können vorläufig mit solchen „Packungseffekten“ erklärt werden, vor allem das bemerkenswerte paramagnetische  $\text{Ti}_{13}^{10-}$  in  $\text{Na}_4\text{A}_6\text{Ti}_{13}$  (das keinen Raum für das elfte Kation hat; siehe Abschnitt 4.2) und die metallischen  $\text{A}_8\text{Tr}_{11}$ -Phasen. Einige andere Elektride sind weniger einfach zu erklären, aber vermutlich ähnlich zu verstehen, darunter  $(\text{K}^+)_{10}(\text{Ti}_7^{7-})(\text{e}^-)_3$  und  $(\text{K}^+)_{18}(\text{Ti}_{11}^{7-})(\text{Ti}_9\text{Au}_9^{9-})(\text{Au}^-)\text{e}^-$ . Letzteres ist nicht ohne Gold zu erhalten, und da zusätzliches Gold das überzählige Elektron nicht bindet, ist die Existenz eines geeigneten Hohlraums für  $\text{Au}^-$  wahrscheinlich entscheidend. Dieses und andere Mittel zur Bindung überzähliger Elektronen, z. B. durch Halogene, wurden bisher noch nicht erschöpfend untersucht.

## 4.2. Gemischte Kationen – ein Weg zu höherer Vielfalt

Es ist offensichtlich, dass viel mehr Trielidcluster mit gemischten Kationen isoliert werden können, was eine neue und wertvolle Methode zur Synthese einer größeren Vielfalt an Clustern bietet. Die Wechselwirkungen in binären Systemen sind selbstbeschränkend, da alle Kationen gleich sind. So lassen sich nur diejenigen Anionen isolieren, für die gute Packungsmuster der einfachen „Solvate“ erreicht werden. Tabelle 6 listet eine Reihe von Phasen mit gemischten Kationen und ihren Clustern auf, die mit Thallium und (weniger erforscht) Indium gewonnen wurden. Alle enthalten zumindest Natrium und Kalium. Tatsächlich sind alle Trielidcluster außer  $\text{Tr}_4^{8-}$ ,  $\text{Ti}_6^{6-}$ ,  $\text{Ti}_7^{7-}$  und  $\text{Tr}_{11}^{7-}$  bisher nur aus Verbindungen mit gemischten Alkalimetall-Ionen (oder Kationenkomponenten mit höherer Ladung) bekannt. Die Ausdehnung auf Erdalkalimetalle und Lithium müsste zu weiteren Varianten führen, obwohl dem im Fall von Lithium möglicherweise Grenzen der Röntgendiffraktometrie und sogar besondere Polyolithium-Bindungszustände<sup>[10]</sup> entgegenstehen könnten. Dies wurde bei Ti-Netzwerkstrukturen bisher kaum erforscht, aber eine Reihe von Kationenmischungen hat zu vielen neuen Ga- und In-Netzwerken geführt.<sup>[107, 108]</sup> Allgemein kann man vermuten, dass eine große Vielfalt potentieller Cluster aus dem ursprünglichen Legierungs „brei“ gewonnen werden kann und dass die Bildung von einem oder mehreren Clustern vom Vorhandensein eines geeigneten Hohlraums in einer „guten“ Struktur abhängt. Neutronenbeugungsuntersuchungen an binären Alkalimetall-p-Metall-Schmelzen beweisen, dass Polyanionen im flüssigen Zustand vorhanden sind. Weitere Indikatoren sind thermodynamische Eigenschaften, Widerstände usw. als Funktion der Zusammensetzung. In Beugungsspektren von K-Ti- und Cs-Ti-Schmelzen treten außerdem überraschende Vorpeaks auf, die auf eine gewisse Ordnung der Cluster hinweisen.<sup>[109, 110]</sup>

Tabelle 6. Stabilisierung neuer Phasen und neuer Trielidcluster durch den Einsatz von gemischten Kationen.<sup>[a]</sup>

Formel	Cluster
$\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Ti}_{19}$	$\text{Ti}_5^{7-}$ , $\text{Ti}_9^{9-}$
$\text{Na}_3\text{K}_8\text{Ti}_{13}$	$\text{Ti}_{13}^{11-}$
$\text{Na}_4\text{A}_6\text{Ti}_{13}$ (A = K – Cs)	$\text{Ti}_{13}^{10-}$
$\text{Na}_9\text{K}_{16}\text{Ti}_{18}\text{Cd}_3$	$\text{Ti}_8\text{Cd}_3^{10-}$ , $\text{Ti}_5^{7-}$
$\text{Na}_{12}\text{K}_{38}\text{Ti}_{48}\text{Au}_2$	$\text{Ti}_7^{7-}$ , $\text{Ti}_9^{9-}$
$\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{M}$ , M = Mg, Zn, Cd, Hg	$\text{Ti}_6^{8-}$ , $\text{Ti}_{12}\text{M}^{12-}$
$\text{Na}_{15}\text{K}_6\text{Ti}_{18}\text{H}$	$\text{Ti}_6\text{H}^{7-}$ , $\text{Ti}_{12}\text{Na}^{13-}$
$\text{Na}_{23}\text{K}_9\text{Ti}_{15,3}$	$\text{Ti}_4^{8-}$ , $\text{Ti}_5^{7-}$ ( $\text{Ti}_3^{7-}$ , $\text{Ti}_5^{5-}$ )
$\text{Na}_{26}\text{A}_3\text{In}_{48}$ , A = K – Cs	Netzwerk aus <i>closo</i> - und <i>arachno</i> - $\text{In}_{12}^{105}$
$\text{Na}_{4,8}\text{K}_{18,2}\text{In}_{39}$	Netzwerk aus <i>closo</i> - $\text{In}_{12}$ und offenem $\text{In}_{15}^{106}$

[a] Die Literaturangaben zu den ersten acht Beispielen finden sich in den Tabellen 4 und 5.

Im Folgenden werden die weitgehend unveröffentlichten Belege für die Spezifität und Variabilität von Kationenumgebungen einiger Cluster erläutert. Abbildung 8 zeigt vier

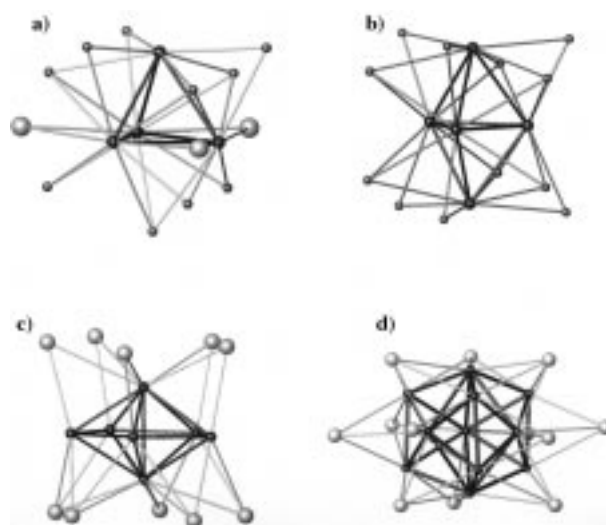


Abbildung 8. Kationenumgebung einiger Clusteranionen (schwarz) mit Natrium als kleineren, hellen Kugeln: die Einheiten a)  $\text{Na}_{10}\text{K}_3\text{Ti}_4$  und b)  $\text{Na}_{12}\text{Ti}_5$  in  $\text{Na}_{23}\text{K}_9\text{Ti}_{15,3}$ ; c) die  $\text{K}_{10}\text{Ti}_7^{3+}$ -Einheit in  $\text{K}_{10}\text{Ti}_7$ ; d) der  $\text{K}_{12}\text{Ti}_{11}$ -Cluster in  $\text{K}_8\text{Ti}_{11}$ .

Beispiele. Besonders auffällig ist die Besetzung flächenüberdachender Positionen durch Natriumkationen, während deren Konkurrenz mit den größeren Ionen Kalium (Rubidium und Caesium) an anderen Positionen weniger einfach zu erklären ist, aber ebenfalls mit Kationenproportionen, Raumerfüllung, Kation-Kation-Abständen usw. zusammenhängen muss. Allerdings sind Natriumkationen wohl zu effizient bei der Verknüpfung von Clustern, da alle binären Na-In- und Na-Ti-Phasen, außer den beiden  $\text{Na}_8\text{Tr}_4$ -Verbindungen, Netzwerkstrukturen aufweisen, in denen Tr-Tr-Bindungen für gewöhnlich (häufig sehr komplex) Cluster verknüpfen (siehe unten). Es folgen einige Beispiele für Clustersolvatation.

$\text{Tr}_4^{8-}$ : In den isostrukturellen Verbindungen  $\text{Na}_2\text{In}$  und  $\text{Na}_2\text{Ti}$  gilt: Mit zunehmendem Abstand vom Zentrum des  $\text{Tr}_4^{8-}$ -Clusters überdecken die nächsten Nachbar-Ionen alle Flächen, überbrücken alle Kanten (außer einer) und sind an den Tetraederspitzen exo-ständig. Dies entspricht einer nicht ganz regelmäßigen Packung in dieser orthorhombischen

Struktur. Darüber hinaus bilden die fünf kristallographisch unabhängigen Natriumatome Brücken zwischen zwei oder drei Clustern aus.<sup>[68]</sup> Die höher symmetrische  $\text{Ti}_4^{8-}$ -Komponente in  $\text{Na}_{23}\text{K}_9\text{Ti}_{15.3}$  (Abbildung 8a) ist von zehn Natriumatomen mit ähnlichem Motiv über allen Flächen und Kanten umgeben; zusätzlich bilden drei Kaliumatome Brücken um die Grundfläche, und drei Kaliumatome koordinieren exo-ständig an jeder Spitze (nicht abgebildet).

$\text{Ti}_5^{7-}$ : In der gleichen Verbindung  $\text{Na}_{23}\text{K}_9\text{Ti}_{15.3}$  sind alle sechs Flächen und Kanten der  $\text{Ti}_5^{7-}$ -Einheit an Natriumatome gebunden, nicht jedoch die äquatorialen Kanten (Abbildung 8b). Darüber hinaus liegen drei Kaliumatome exo-ständig über den dreifach gebundenen apikalen Thalliumatomen und zwei exo-ständig über den weniger negativen äquatorialen Thalliumatomen mit höherer Bindungsordnung (nicht abgebildet). Im relativ natriumarmen  $\text{Na}_9\text{K}_{16}(\text{Ti}_8\text{Cd}_3)(\text{Ti}_5)_2$  dagegen werden in einer Hälfte der trigonalen Bipyramide die Flächen von Natriumatomen überdacht und die Kanten von Kaliumatomen überbrückt, und in der anderen Hälfte ist es genau umgekehrt. Um den Äquator herum liegen ausschließlich exo-ständige Kaliumatompaaire. Diese Anordnung ist viel einheitlicher als die um  $\text{Ti}_5^{7-}$  im natriumarmen  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Ti}_{19}$ , in dem das essentielle Natriumatom nur tetraedrisch an eine kurze Kante des  $\text{Ti}_9^{9-}$ -Clusters und an eine lange Äquatorkante des verzerrten  $\text{Ti}_5^{7-}$ -Clusters gebunden ist.

$\text{Ti}_7^{7-}$ : Die Kationennachbarn und demzufolge auch die anzunehmenden relativen Stabilitäten der pentagonal-bipyramidalen Anionen sind in  $\text{K}_{10}\text{Ti}_7$  und  $\text{Na}_{12}\text{K}_{38}\text{Ti}_{48}\text{Au}_2$  grundlegend verschieden:  $\text{K}_{10}\text{Ti}_7^{3+}$  bzw.  $\text{Na}_4\text{K}_6\text{Ti}_7^{3+}$  in der ersten Koordinationssphäre. In der binären Phase (Abbildung 8c) überbrückt Kalium die Kanten eines pentagonalen Prismas und überdacht die Flächen des anderen (entsprechend weisen nicht gezeigte, den Äquator überbrückende Funktionen etwas aus der Äquatorebene heraus), während sich in der quaternären Phase die Kationen in der flächenüberdachenden Rolle in der Reihenfolge K-Na-K-Na-K abwechseln.

$\text{Ti}_{11}^{7-}$ : Die Cluster der rhomboedrischen  $\text{A}_8\text{Ti}_{11}$ -Familie (Abbildung 8d, in der die dreizählige Achse vertikal ist) sind von zwei unabhängigen Kationentypen umgeben. Alle sechs äquatorialen Dreiecksflächen (sich paarweise die Prismenkanten teilend) sind durch Kationen des A2-Typs überdacht. Jedes dieser Kationen liegt auf einer parallelen dreizähligen Achse und hat daher in drei benachbarten Clustern dieselbe Funktion. Um jede axiale Kappe des trigonalen Prismas überdachen dreimal so viele Kationen des A1-Typs (kleiner dargestellt) alle konvexen Vierecksflächen (die durch Bindungen zwischen überdachenden Gerüstatomen geteilt werden), überbrücken alle Kanten der trigonalen Pyramide und liegen exo-ständig über den drei benachbarten Atomen, die das trigonale Prisma bilden. (Letztere wurden in Abbildung 8d weggelassen.) Dieselben A1-Kationen teilen diese Funktionen auch in benachbarten Clustern. Dieselbe Kationenhülle wurde für den  $\text{Ti}_{11}^{7-}$ -Cluster im hexagonalen  $\text{K}_{18}\text{Ti}_{20}\text{Au}_3$  gefunden.

$\text{Ti}_{10}\text{Zn}^{8-}$ : Bei diesem  $\sim D_{4d}$ -Polyeder (siehe Abbildung 5b) hat ein einziger Typ von Kaliumatomen drei Funktionen: Sie überdachen acht Dreiecksflächen in der Äquatorebene des Clusters, überbrücken acht von der Kappe zum Antiprisma führende Kanten im angrenzenden Cluster und bilden außer-

dem exo-ständige Bindungen zu den acht Thalliumatomen im Antiprisma eines dritten Clusters. Die apikalen Atome haben damit Brücken an den vier benachbarten Kanten, aber kein exo-ständiges Atom; dies entspricht den Verhältnissen bei  $\text{Ti}_{11}^{8-}$ , dessen Spitzen ebenfalls weniger zugänglich zu sein scheinen.

$\text{Ti}_{13}^{10-}$ : Die drei kubischen oder rhomboedrischen Strukturen von Salzen mit zentrierten Ikosaedern (siehe Abbildung 7) bieten den besten Einblick in die „Solvatation“ und die Rolle der Kationen. Abbildung 9 zeigt die Kationen-

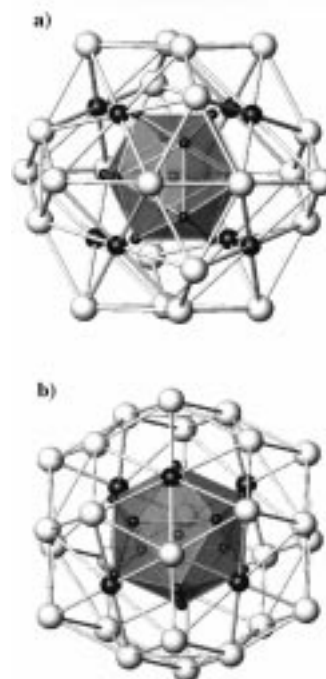


Abbildung 9. a)  $\text{Ti}_{13}^{10-}$ -Clusterpolyeder in  $\text{Na}_4\text{K}_6\text{Ti}_{13}$  mit der umgebenden „Solvationshülle“ aus 8 Na (schwarz) und 24 K (größer und weiß dargestellt); b) dieselbe Darstellung für  $\text{Ti}_{13}^{11-}$  mit  $\text{Na}_6\text{K}_{26}$ -Nachbarn ( $D_{3d}$ ).

umgebungen von  $\text{Ti}_{13}^{10-}$  und  $\text{Ti}_{13}^{11-}$ , wie sie in den Raumgruppen  $Im\bar{3}$  bzw.  $R\bar{3}m$  (Anmerkung:  $R\bar{3}m$  ist Standard) auftreten; dabei sind die Cluster als schattierte Polyeder dargestellt. Die gesamte Serie zeigt sehr spezifische Kationenhüllen um die Ikosaeder: Jede Fläche (20) und Spitze (12) ist durch ein Kation überdacht, was für jedes Ikosaeder eine starre Solvationshülle aus 32 Kationen ergibt. An bestimmten Positionen sind Natriumatome unabdingbar notwendig, und ihre Zahl und Positionierung bestimmen die Struktur. Die 8 flächenüberdachenden Natriumatome (schwarz) in  $\text{Na}_4\text{A}_6\text{Ti}_{13}$  (Abbildung 9a) bilden einen regelmäßigen Würfel um die Cluster (auf den Zellendiagonalen), während die übrigen 24 A-Atome als leicht verzerrtes Oktaeder mit abgeschnittenen Ecken beschrieben werden können. In  $\text{Na}_3\text{K}_8\text{Ti}_{13}$  (Abbildung 9b) bilden die Natriumatome ein trigonales Antiprisma (Projektion entlang der dreizähligen Achse). In beiden Fällen befinden sich die Natriumatome im Zentrum sesselartig gewellter Sechsecke aus Kaliumatomen und gehören zudem zu benachbarten Clustern. (Die eingezeichneten Linien dienen nur der besseren Visualisierung; sie sollen selbstverständlich keine A-A-Bindungen implizieren.)



In beiden Strukturen überdacht jedes Natriumatom Dreiecksflächen sowohl des dargestellten Clusters als auch eines benachbarten, symmetrisch äquivalenten Clusters: Davon gibt es acht im Fall von  $\text{Na}_4\text{A}_6\text{Ti}_{13}$  und sechs im Fall von  $\text{Na}_3\text{K}_8\text{Ti}_{13}$ . Die resultierenden  $\text{Ti}_3\text{-Na-Ti}_3$ -Motive sind trigonal antiprismatisch und für alle anderen Alkalimetallatome zu klein. Der Verlust eines solchen Alkalimetallatoms in  $\text{Na}_3\text{K}_8\text{Ti}_{13}$  ordnet jedem Kation mehr Thalliumatome zu, so dass die Hohlräume in  $\text{Na}_4\text{A}_6\text{Ti}_{13}$  größer sind und daher sogar Rubidium oder Cesium eingefügt werden kann. Die Verbindungen verfügen jedoch nicht über genügend Platz, um ein elftes Kation in  $\text{Na}_4\text{K}_6\text{Ti}_{13}$  unterzubringen: Der größte Hohlraum ist ein Tetraeder mit drei kationischen Ecken und einem Radius von 2.48 Å. Die Bildung eines Elektronenlochs im HOMO, was zu  $\text{Ti}_{13}^{10-}$  führt, muss offenbar energetisch günstiger sein als die Zerstörung der gut gepackten Struktur. Mit anderen Worten, eine gute Packung erfordert in beiden Strukturen unterschiedlich große Alkalimetall-Ionen in definierten Verhältnissen; dadurch treten die Phasen als deutlich unterscheidbare stöchiometrische Verbindungen auf. Die Vorhersage struktureller Alternativen ist schwierig (wenn nicht unmöglich), aber aus den bisherigen Erkenntnissen lässt sich ableiten, dass für keines der bekannten  $\text{Ti}_{12}$ -Anionen gute Strukturen mit Kationen gleicher Größe erreicht werden können.

**$\text{Ti}_6\text{Z}$ .** Der Ersatz des innenzentrierten Clusters in  $\text{Na}_4\text{K}_6\text{Ti}_{13}$  durch ein  $\text{Ti}_6$ -Oktaeder, um das kubisch-primitive  $(\text{Na}^+)_{14}(\text{K}^+)_{6}(\text{Ti}_{12}\text{Na}^{13-})(\text{Ti}_6\text{H}^{7-})$  (und Analoga) zu erhalten (siehe Abbildung 7c), geht mit dem Austausch von sechs Kalium- gegen Natrium-Nachbarn um den kleineren zentralen Cluster und eine Abnahme der Gitterdimensionen um etwa 0.9 Å

einher. Ansonsten ist die Kationenverteilung in beiden Verbindungen sehr ähnlich. Die nur aus Natriumatomen bestehende Umgebung des Oktaeders ist in Abbildung 10 dargestellt. Unter den drei unabhängigen Natriumatomtypen liegen die  $\text{Na}_2$ -Atome noch immer auf den Raumdiagonalen der Zelle und überdachen alle Oktaederflächen sowie 40 % der Flächen der  $\text{Ti}_{12}\text{Na}$ -Einheiten, die sich in den Zellenecken befinden.

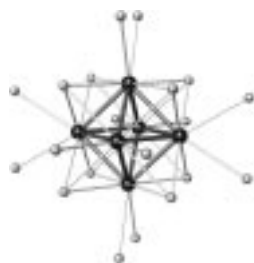


Abbildung 10. Die  $\text{Na}^+$ -Ionen um  $\text{Ti}_6^{8-}$  in  $\text{Na}_{15}\text{K}_6\text{Ti}_{18}$ .

Entsprechend befinden sich die  $\text{Na}_3$ -Atome paarweise exoständig über allen oktaedrischen Spitzen und besetzen damit paarweise pseudo-tetraedrische Positionen auf allen Flächen der Zelle (beispielsweise bei  $0, \frac{1}{2}, z$ ;  $0, \frac{1}{2}, \bar{z}$ ), wobei sie Brücken zwischen  $\text{Ti}_6\text{H}^{7-}$ -Clustern in benachbarten Zellen und Positionen darunter- und darüberliegender benachbarter  $\text{Ti}_{12}\text{Na}^{13-}$ -Cluster bilden. Beide Polyeder und die Raumgruppe verfügen über eine einmalig geeignete Symmetrie für diese Anordnung. Selbstverständlich gelten alle diese Merkmale, besonders die Notwendigkeit gemischter Kationen, für die gesamte Familie isotypen Verbindungen  $\text{Na}_{14}\text{K}_6(\text{Ti}_{12}\text{M})(\text{Ti}_6)$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}, \dots$ ), in denen die jetzt leeren Oktaeder etwas größer sind, während die größeren Ikosaeder durch das Einfügen formal zweifach geladener Kationen kontrahiert sind.

Die besondere Stabilität der  $\text{Na}_4\text{K}_6\text{Ti}_{13}$ -Packung (siehe Abbildung 7a) wird durch die bereits erwähnte Entdeckung des isostrukturellen  $(\text{Na}_2\text{Cd}_2)\text{K}_6\text{Ti}_{12}\text{Cd}^{[104]}$  bestätigt. Die Einführung von Cd in  $\text{Ti}_{12}$  würde, wie bereits vom kubisch-primitiven  $\text{Na}_{14}\text{K}_6(\text{Ti}_{12}\text{Cd})(\text{Ti}_6)$  bekannt (Abschnitt 3.3), dem Cluster zwei Elektronen stehlen; dies wird jedoch durch den ungeordneten Ersatz einer Hälfte der  $\text{Na}^+$  durch  $\text{Cd}^{2+}$  in dem Cluster eng benachbarten Positionen ausgeglichen (siehe Abbildung 9a). Die Phase ist ein Halbleiter, wobei die außen liegenden  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen offenbar dazu dienen, die Valenzbandbreite durch Wechselwirkungen zwischen den Clustern zu vergrößern. Einführen eines vierwertigen Kations, z. B.  $\text{Zr}^{4+}$ , in das Ikosaeder könnte dagegen auch zu einem diamagnetischen Produkt führen.

### 4.3. Eine „gute“ Struktur

Bei der Beurteilung einer Struktur als „gut“ müssen viele Eigenschaften berücksichtigt werden, und einige der Beurteilungen resultieren einfach aus eigenen Erfahrungen. Abbildung 11 zeigt ein pädagogisch nützliches Beispiel, das aber

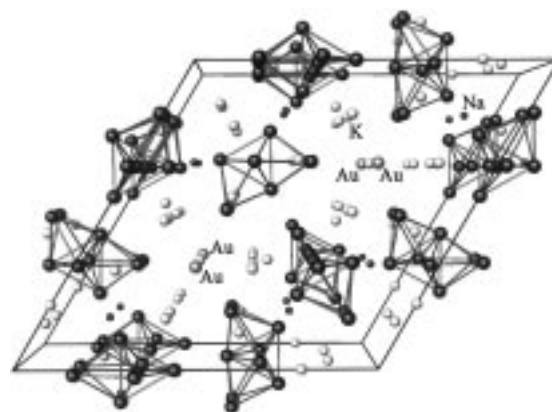


Abbildung 11. Die  $\text{Na}_{12}\text{K}_{38}\text{Ti}_{48}\text{Au}_2$ -Elementarzelle und ihre Umgebung, mit Hervorhebung der  $\text{Ti}_9^{9-}$ - und  $\text{Ti}_7^{7-}$ -Cluster. Die Symbole für die Alkalimetallatome sind gekennzeichnet; außerdem sind alle Goldatome markiert. (Dieses Bild ist als Vortitel in Farbe wiedergegeben.)

in keinsten Weise außergewöhnlich ist. Die Phase  $\text{Na}_{12}\text{K}_{38}\text{Ti}_{48}\text{Au}_2$  kristallisiert in der Raumgruppe  $P6_2/m$  mit  $(\text{Na}^+)_{12}(\text{K}^+)_{38}(\text{Ti}_7^{7-})_3(\text{Ti}_9^{9-})_3(\text{Au}^-)_2$  als unabhängiger Einheit (bezogen auf die Oxidationszustände); die Formel entspricht zugleich dem Inhalt der Zelle. Die Phase ist über einen großen Bereich des quaternären Systems hinweg stabil, und die vier Komponenten liegen offenbar in einem festen Verhältnis zueinander vor. Die Ionen, ihre Größe und Packungsweise müssen also etwas Besonderes haben. Die Cluster (schwarze Atome) liegen auf den Zellenflächen und weisen nur Spiegelebenen sowie zweizählige Achsen an den Flächenschnittlinien auf ( $mm2$  oder  $C_{2v}$ ). Die Kalium- und Natriumpositionen sind durch größere und kleinere offene Kugeln dargestellt. Nur die Goldatome (kleine gefüllte Kugeln) befinden sich auf speziellen Lagen (z. B.  $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0$  (Lagensymmetrie  $\bar{6}$ )). Aus der Abbildung allein kann nicht viel mehr

gefolgt werden, und die Darstellung von Kation-Cluster-Kontakten würde sie ziemlich unverständlich machen.

Für eine gute Beurteilung des Systems ist eine nähere Untersuchung der Abstände und lokalen Umgebungen notwendig. Allgemein betrachtet scheinen alle Abstände sinnvoll und normal. Alle Kationen bilden Brücken zwischen Clustern; Natrium ist hierbei besonders effektiv, indem es Flächen beider Clustertypen verbrückt, wobei die Verknüpfungen wegen der *mm*-Symmetrie der Cluster kettenartig sind. Es gibt vier bis acht Thalliumatome in typischen Abständen um jedes Kation (wobei die Abstände bei Kalium etwas größer sind) und sechs bis acht Kationen um jedes Thalliumatom, außer um das weniger exponierte, flächenzentrierte Atom in  $\text{Ti}_9^{9-}$  (das zentrale Atom im Stammluster  $\text{Ti}_{13}$ ; siehe Abbildung 3c). Die kürzesten  $\text{Ti-K-}$ ,  $\text{Ti-Na-}$  und  $\text{K-K-}$ Abstände treten an den Spitzen von  $\text{Ti}_7^{7-}$  auf. Die Natriumatome bilden ihre Kontakte zu den Thalliumatomen vor allem durch Überbrücken der vier Kanten an der Basis von  $\text{Ti}_9^{9-}$  und durch Überdachen der vier Flächen in  $\text{Ti}_7^{7-}$ . Die  $\text{K-Au-}$ Abstände innerhalb des trigonal-antiprismatischen  $\text{K}_6\text{Au}$  (3.50 Å) ähneln denen in anderen Clusterphasen mit isolierten Goldatomen und sind in Einklang mit dem achtmal in  $\text{CsAu}$  ( $\text{CsCl}$ -Struktur) vorkommenden  $\text{Cs-Au-}$ Abstand (3.69 Å). Die Aufgabe der beiden  $\text{Au}^-$ -Ionen ist offenbar, sowohl zwei zusätzliche Elektronen pro Formeleinheit zu binden als auch Abstoßungen innerhalb des Kationengitters, welches die Cluster umgibt, zu verringern. Die Verbindung wird ohne Gold nicht gebildet und nimmt auch nicht mehr Gold auf, obwohl ein weiterer  $\text{K}_6$ -Hohlraum mit einem Durchmesser von 3.30 Å an anderer Stelle vorhanden ist; der Grund hierfür ist vermutlich das Fehlen eines weiteren Elektrons. Andere Kandidaten für diese Aufgabe, z.B. die größeren Halogenide, wurden nicht untersucht.

Beide Cluster sind in diesem Fall hypoelektronisch ( $2n$ ). Es ist natürlich notwendig, dass die beiden Cluster und  $\text{Au}^-$  elektronische Strukturen und Valenzenergien haben, die eine gemeinsame Fermi-Energie zulassen. Zu der oben angenommenen „guten“, effizienten Packung und Bindung kommt außerdem die Forderung nach einer periodischen 3D-Struktur hinzu, was alles in allem das Ergebnis noch bemerkenswerter macht. Darüber hinaus ist der Ausgleich von Valenz- oder Oxidationszuständen in dieser Phase und in vielen anderen Clusterverbindungen beeindruckend und weitaus häufiger als die Bildung von Elektriden oder echten metallischen Phasen mit zusätzlichen Elektronen.

## 5. Netzwerkverbindungen als Zintl-Phasen

Das Konzept der Zintl-Phasen, das zu Beginn dieser Übersicht (Abschnitt 1) beschrieben wurde, benötigt ein paar Erweiterungen. Es wurde festgestellt, dass viele Netzwerkverbindungen ebenfalls Valenzverbindungen sind, sogar, wenn sie Elektronenmangelcluster enthalten;  $\text{CaB}_6$  ist hierfür ein klassisches Beispiel. Diese werden zweckmäßigerweise ebenfalls als Zintl-Phasen bezeichnet. Die Bezeichnung, ursprünglich von Laves eingeführt,<sup>[6]</sup> wird allgemein auf Verbindungen aus elektropositiven Metallen und p-Metallen angewendet, deren Bindungen elektronisch voll abgesättigt

zu sein scheinen – eine Bedingung, die häufig allein aus der Struktur abgeleitet wird.<sup>[111]</sup> Zintl wendete dieses Konzept ursprünglich auf die maximal reduzierten Monoanionen der Hauptgruppenelemente an. Später wurde es auf komplexere Verbindungen ausgeweitet, deren Bindungen noch durch die Oktettregeln beschrieben werden konnten und die möglicherweise isostrukturell und isoelektronisch zu einem späteren Element waren ( $\text{Si}_4^{4-}$ , As-Schichten usw.).<sup>[7, 8]</sup> Später wurden auch modernere Konzepte zu delokalisierten oder Elektronenmangelbindungen in Netzwerken, Clustern usw. einbezogen.<sup>[10]</sup> Fast alle bisher betrachteten solvensfreien Clusterverbindungen sind im allgemeinen Sinne Zintl-Phasen. In diesem Abschnitt beschäftigen wir uns jedoch nur mit denjenigen Phasen, die unendlich ausgedehnte Bindungen in ein, zwei oder drei Dimensionen aufweisen. Aus Galliumsystemen<sup>[108]</sup> sowie aus gemischten Trier-Tetrel- oder anderen p-Metall-Kombinationen<sup>[109]</sup> sind einige sehr komplexe Beispiele bekannt. Unsere Betrachtungen werden sich auf ein paar Netzwerk-Tetrel- und -Triele beschränken, die zu den bisherigen Ausführungen passen.

Offensichtlich spielen auch hier der Madelung-Anteil und die Struktur der Kationenhüllen der anionischen Netzwerke für die Phasenstabilität eine große Rolle (Abschnitt 4). Diese Aspekte sind in Netzwerken komplexer und wurden bisher nicht näher untersucht oder verallgemeinert. Das Problem der effizienten Raumerfüllung ist in einem 3D-gebundenen Netzwerk komplizierter als in isolierten Clustern, und abgeschlossene Valenzschalen können in einigen Fällen eventuell nur annähernd erreicht werden. Aber gerade die beträchtliche Komplexität vieler Strukturen spricht dafür, dass versucht wird, irgendwelchen Valenzregeln zu entsprechen.

Viele Tetrel-Netzwerke entstehen durch Kombination mit elektronenreicheren Pentelen, Chalkogenen usw. Dies entspricht jedoch eher der klassischen Zintl-Phasen-Chemie,<sup>[8, 9, 109]</sup> die nicht Thema dieser Übersicht ist. Das Hinzufügen von elektropositiven Kationen zu Tetrelen ergibt klassisch Strukturen, die mit denen späterer Elemente verwandt sind, z.B.  $\text{CaSi}_2$ , das unendlich ausgedehnte Schichten aus dreibindigem  $\text{Si}^-$  bildet, eine durch Kationen getrennte As-Struktur.<sup>[7]</sup> (Eine Kurzschreibweise, die meist von Schnering zugeschrieben wird,<sup>[122]</sup> –  $4b\text{-Tr}^-$  und  $4b\text{-Tt}^-$  – bietet sich an;  $4b$  bedeutet dabei, dass  $\text{Tr}^-$  bzw.  $\text{Tt}$  vierbindig vorliegt.) Packungsunterschiede in  $\text{SrSi}_2$  und  $\text{LiGe}$  führen zu analogen  $3b\text{-Tt}^-$ -Gittern mit einer Defekt-Diamantstruktur und Kationen in den Zwischenräumen, während die Zickzackketten vieler  $2b\text{-Tt}^{2-}$ -Verbindungen in 1:1-Erdalkalimetallsalzen mit  $\text{CrB}$ -Struktur auftreten.

### 5.1. Tetrelidnetzwerke

Kürzlich wurden einige neuartige Tetrel-Netzwerke charakterisiert, die unterschiedliche Verteilungen der Kationen realisieren. Eine Möglichkeit ist die Struktur des lange bekannten Clathrats I  $[\text{A}_{\leq 8}(\text{H}_2\text{O})_{46}]$ , ursprünglich dem die Zusammensetzung  $\text{A}_8\text{Tt}_{46}$  zugeschrieben wurde. Das führte jedoch zu Problemen, da das Netzwerk aus vierfach gebundenen Tetrelen mit Kationen in typischen Hohlräumen

offenbar keine von acht Alkalimetallatomen hinzugefügten Elektronen benötigt. Tatsächlich folgen die Verbindungen allerdings einfachen Valenzregeln, indem zwei der Tt-Positionen Leerstellen ( $\square$ ) sind, die wiederum von vier benachbarten Tt<sup>-</sup>-Positionen umgeben sind, die die acht Elektronen der Kationen aufnehmen –  $(A^+)_8(4b-Tt^0)_{36}(3b-Tt^-)_{8\square_2}$ .<sup>[112, 113]</sup> Es wurden zahlreiche isoelektronische, defektfreie und vollständig vierbindige Varianten hiervon durch Einbau von acht Trielatomen ins Netzwerk erzeugt –  $A_8Tr_8Tt_{38}$  ( $A = K - Cs$ ,

$Tr = Al - In$ ,  $Tt = Ge, Sn$ ),<sup>[114]</sup>

– sowie durch Verwendung anderer Kationen –

$A^{II}_8Tr_{16}Tt_{30}$  ( $A^{II} = Sr, Ba$ ;  $Tr = Al, Ga$ ,  $Tt = Si - Sn$ ).<sup>[115]</sup>

Andere Verhältnisse der beiden Elementgruppen und eine andere Möglichkeit der Kationenanordnung in einem vierfach gebundenen helicalen Netzwerk zeigen sich bei  $Na(GaSn_2)_2$ , das besser als  $^3[4b-Ga^-(4b-Sn^0)_2]$  beschrieben werden sollte (Abbildung 12).<sup>[116]</sup> Eine sehr ähnliche Struktur, allerdings mit anderer Raumgruppe, wurde bei  $NaInSn_2$

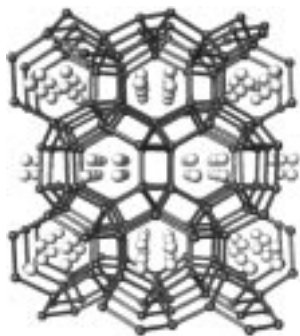


Abbildung 12. Die Struktur von  $NaGaSn_2$  mit den Natrium-Ionen (hellere Kugeln) in den zickzackförmigen helicalen Ketten von  $^3[GaSn_2^-]$ . Die Ga- und Sn-Atome sind fehlgeordnet.

gefunden.<sup>[117]</sup> Anionisches Zinn ist bekannt für sein Bestreben, Anionen oder Netzwerke mit geschlossener Elektronenkonfiguration in Valenzverbindungen zu bilden, und für die Vielfalt der dabei entstehenden Strukturen. Dies wird z. B. anhand der Mischung von Zinn-Monomer- und -Oligomeranionen in  $Ca_{31}Sn_{20}$  [ $\hat{=}(Ca^{2+})_{31}(Sn^{4-})_5(Sn_2^{6-})_5(Sn_5^{12-})$ ] deutlich, wobei alle Zinnatome der Oktettregel folgen.<sup>[118]</sup> Selbiges gilt für das komplexe Netzwerk in  $Na_5Sn_{13}$ , das genau die je Formeleinheit erwarteten fünf  $3b-Sn^-$  enthält.<sup>[119]</sup> Weitere Varianten mit formal dreibindigem Tt<sup>-</sup> wurden gefunden. Den Phasendiagrammen nach zu urteilen, existieren noch viele weitere binäre Alkalimetall-Tetrel-Verbindungen;<sup>[120]</sup> deren genaue Zusammensetzungen und Strukturen sind jedoch unbekannt und grundsätzlich nicht vorherzusehen.

## 5.2. Trielidnetzwerke

Den Trieliden ist ein höherer Grad an Verknüpfung und Kondensation zu eigen sowie, in vielen Fällen, die Integration elektronenarmer Cluster, was zu einem gewissen Teil aber durch das Hinzufügen von Kationen ausgeglichen werden kann. Es besteht jedoch keine Möglichkeit, diese häufig komplizierten Strukturen vorherzusagen.

Bei der Gestaltung anionischer, vierfach gebundener Trielidgerüste gibt es viele Möglichkeiten. Das bekannteste Gerüst ist die mit der kubischen Diamantstruktur und den Strukturen der Elemente Silicium und graues Zinn isostere Zintl-Phase  $NaTi$ <sup>[121]</sup> (Abbildung 13). Das bestehende Strukturproblem hängt mit der Kationenintegration zusammen. Im Falle von  $NaTi$  (sowie von  $NaIn$  und  $LiTr$  ( $Tr = Al - In$ )) ist die

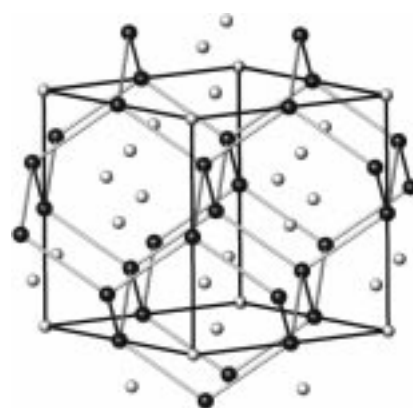


Abbildung 13. Die kubische Elementarzelle von  $NaTi$  mit besonderer Hervorhebung des Ti<sup>-</sup>-(Diamant-)Gitters.

zwei sich durchdringende Diamantgitter enthaltende Struktur ( $NaTi$ -Typ) geeignet, die Kationen alternierend in tetraedrische Positionen des Gitters einzulagern. Detaillierte theoretische Studien und Untersuchungen der Eigenschaften sprechen ebenfalls für substantielle Ladungsübertragung und gerichtete Ti-Ti-Bindungen.<sup>[123]</sup> Für  $KTi$  und  $CsTi$  dagegen ist diese Anordnung, vermutlich wegen der Größe der Kationen, nicht geeignet; stattdessen liegen sie als  $(A^+)_6Ti_6^{6-}$ -Kombination vor (siehe Tabelle 5).

Eine andere Variation, die elektronisch sehr einfach beschrieben werden kann, tritt in den Schichtstrukturen von  $Cs_2In_3$ ,  $Rb_2In_3$ <sup>[124]</sup> und  $K_2Ga_3$ <sup>[96]</sup> auf. Die  $K_2Ga_3$ -Variante ist in Abbildung 14 dargestellt. Die Ableitung beginnt mit einem

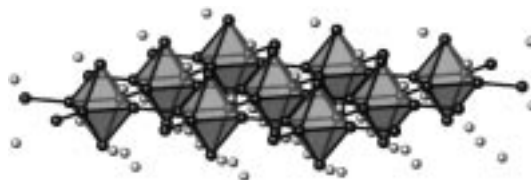


Abbildung 14. Ausschnitt aus einer Schicht miteinander verbundener Oktaeder in  $K_2Ga_3$ .

idealen  $Ga_6^{8-}$ -Oktaeder mit  $2n+2=14$  Gerüstelektronen in Cluster-MOs und sechs tieferliegenden  $4s^2$ -Elektronenpaaren. Verringerung der Clusterladung und Schichtenbildung können durch Einelektronenoxidation von vier äquatorialen  $4s^2$ -Paaren herbeigeführt werden, was zu einem Tetraradikalion  $Ga_6^{4-}$  führte. Die anschließende Kondensation zur planaren Anordnung ergibt die dargestellte Struktur, wobei die Zweielektronen-Zweizentren-Verknüpfungen zwischen den Clustern charakteristisch kürzer sind als die elektronenarmen Ga-Ga-„Bindungen“ (Kanten) innerhalb der Cluster.  $K_2Ga_3$  ist somit, verglichen mit dem dreidimensional verknüpften Netzwerk in  $CaB_6$ , um  $1 e^- mol^{-1}$  ( $2 e^-$  pro Cluster) reduziert.

Sowohl Varianten der bekannten isolierten Trielidcluster (siehe Tabelle 5) als auch neue Typen treten in Verbindungen mit Netzwerkstrukturen auf. Die Galliumsysteme sind hierbei besonders ergiebig.<sup>[72, 107]</sup> Zu den faszinierenderen gehören die leeren *closo*- $Ga_{12}$ -Analoge der bereits beschriebenen

gefüllten  $\text{Ti}_{12}\text{M}$ -Cluster. Ein gutes Beispiel hierfür ist  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$ ,<sup>[125]</sup> bei dem leere  $12b\text{-Ga}_{12}^{2-}$ -Cluster direkt und durch  $\text{Ga}_2^{2-}$ -Brücken verbunden sind (Abbildung 15a). Erstere

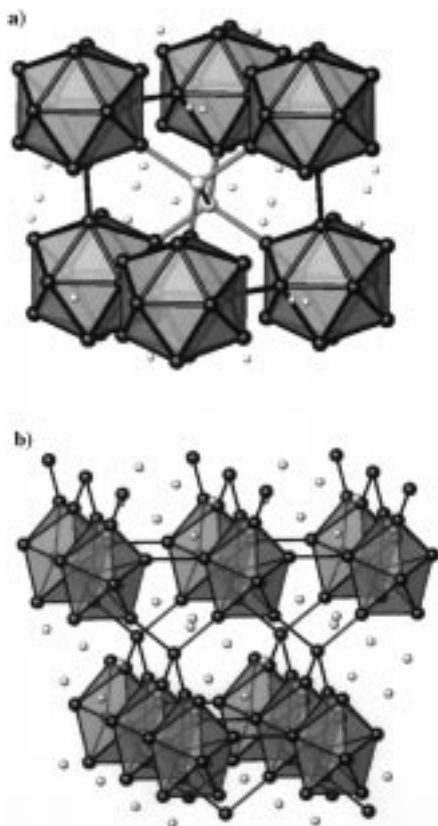


Abbildung 15. a) Ein Ausschnitt der  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$ -Struktur mit isolierten, dimeren  $6b\text{-Ga}_2^{2-}$ -Einheiten, die Schichten verbrückter  $\text{Ga}_{12}$ -Ikosaeder verknüpfen. b) Die tetragonale Struktur von  $\text{KGa}_3$  mit Ketten aus verknüpften Dodekaedern, die durch  $4b\text{-Ga}^-$ -Atome verbunden sind.

treten auch in  $\text{K}_3\text{Ga}_{13}$  auf.<sup>[126]</sup> Abbildung 15b zeigt, wie eine neue und kleinere Clustervariante, das *closo*- $\text{Ga}_8^{2-}$ -Dodekaeder, in Schichten eingebunden wird und diese in  $\text{AGa}_3$ ,  $\text{A} = \text{K} - \text{Cs}$ , durch isolierte Galliumatome verbrückt werden.<sup>[127]</sup> Eine andere neuartige Phase,  $\text{Na}_{10}\text{Ga}_6\text{Sn}_3$ , enthält  $\text{Ga}_{12}$ -Ikosaeder, die exo an endständige und verbrückende Zinnatome gebunden sind und so Ketten bilden.<sup>[128]</sup> Bei herkömmlicher Formulierung dieses Netzwerks fehlt der Struktur ein Elektron je Formeleinheit. Es war jedoch unmöglich, die Verbindung (besonders im Natriumfall) in hoher Ausbeute zu synthetisieren, um dann die aus der kristallographischen Untersuchung abgeleitete Stöchiometrie zu bestätigen. Eine zweite Phase in diesem System,  $\text{Na}_3\text{Ga}_6\text{Sn}_3$ , enthält Schichten ähnlich miteinander verknüpfter  $\text{Ga}_{12}$ -Ikosaeder, die mit gewellten, fehlgeordneten  $\text{Ga}_2\text{Sn}_3$ -Schichten verbunden sind. Den kristallographischen Daten zufolge handelt es sich hierbei um eine Valenzverbindung.<sup>[129]</sup> Leere, verbrückte  $\text{In}_{12}$ -Cluster wurden zusammen mit anderen Spezies in  $\text{A}_3\text{Na}_{26}\text{In}_{48}$ ,<sup>[105]</sup>  $\text{K}_{18,2}\text{Na}_{4,8}\text{In}_{39}$ <sup>[106]</sup> und anderen Phasen gefunden. Weitere komplexe Strukturen wurden beschrieben und diskutiert;<sup>[72, 108, 109]</sup>  $\text{K}_{34}\text{Zn}_{20}\text{In}_{85}$ <sup>[130]</sup> und  $\text{Na}_8\text{K}_{23}\text{Cd}_{12}\text{In}_{48}$ <sup>[131]</sup> sind neuere Beispiele.

Ein weiteres kondensiertes Produkt,  $\text{Na}_7\text{In}_{11,76}$ <sup>[132]</sup> (Abbildung 16), gibt Aufschluss über neue Cluster, Bindungsverhältnisse und eine Valenzverbindung in einer recht komple-

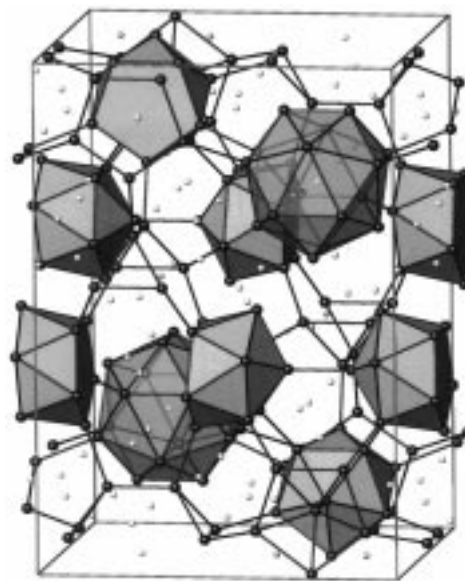


Abbildung 16. Die tetragonale Elementarzelle und umgebende Atome in  $\text{Na}_7\text{In}_{11,76}$ . Man beachte die miteinander verbundenen *closo*- $\text{In}_{16}$ -Cluster, die *nido*- $\text{In}_{11}$ -Clusterdimere und die  $\text{In}_3$ -Einheiten.

xen Anordnung. In dieser Verbindung sind aus Ikosaedern abgeleitete *nido*-Cluster ( $\sim C_{5v}\text{-In}_{11}$ ) an den Spitzen verknüpft und zudem an jeder Ecke exo-ständig über ein Brückenatom mit zehn weiteren Clustern verbunden, was bedeutet, dass der nominal isolierte *nido*- $\text{In}_{11}^{15-}$ -Cluster ( $2n+4$ ) zu  $\text{In}_{11}^{5-}$  wurde. (Die nicht ganzzahlige Zusammensetzung resultiert aus  $\frac{3}{8}$  Leerstellen an den Spitzen dieser Cluster.) Der zweite Baustein dieser Struktur ist ein neues Polyeder, ein elongiertes (Na-zentriertes) *closo*- $\text{In}_{16}$ , das nach Extended-Hückel-MO-Rechnungen isoliert  $2n+4$  Gerüstelektronen benötigt. Diese Polyeder sind ebenfalls durch Bildung von Interclusterbindungen an acht Spitzen oxidiert, wobei es sich teilweise um gewöhnliche  $3b\text{-In}^{2-}$ -Brücken handelt. Schließlich weisen MO-Rechnungen darauf hin, dass zwischen bestimmten Paaren nichtbindender Elektronenpaare an den exo-Positionen benachbarter Cluster Interclusterabstoßung auftritt. Die unter Einbeziehung all dieser Faktoren und Komplexitäten berechnete Gesamtelektronenzahl beträgt 99,4% der nach der verfeinerten Zusammensetzung verfügbaren Elektronenzahl. Ein bemerkenswertes gutes Ergebnis, das wohl innerhalb der experimentellen Ungenauigkeiten liegt. Das Streben nach der Bildung abgeschlossener Valenzschalen ist offenkundig.

Einer der neueren Strukturtypen von Thallium ist die Säulenstruktur in  $\text{Cs}_5\text{Cd}_2\text{Tl}_{11}$ <sup>[133]</sup> (ein Ausschnitt ist in Abbildung 17 dargestellt). Diese besteht aus flächenverknüpften, Cd-zentrierten pentagonalen  $\text{Tl}_{10}$ -Antiprismen (alternativ kondensierten, Cd-zentrierten und -überdachten  $\text{Tl}$ -Ikosaedern), die an einer Seite vierfach gebundene Thallium-„Flossen“ aufweisen. Die asymmetrischen Säulen sind hexagonal gepackt und werden durch Cesium voneinander separiert. Die Phase scheint nach Hückel-Bandstrukturbe-



Abbildung 17. Ein Ausschnitt aus den unendlich ausgedehnten Ketten aus kondensierten, Cd-zentrierten  $\text{Tl}_{10}$ -Antiprismen in  $\text{Cs}_5\text{Cd}_2\text{Tl}_{11}$ .

rechnungen ein Halbleiter mit einer Bandlücke nahe null zu sein.

Schließlich muss als „Großvater“ aller kondensierten Trielcluster heute wohl der in einigen komplexen Indium-„Fulleranen“ gefundene gelten. Der  $\text{In}_{74}$ -Baustein und die umgebende Koordinationssphäre aus Natrium im einfacheren  $\text{Na}_{96}\text{In}_{97}\text{Z}_2$  ( $\text{Z} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ )<sup>[134]</sup> sind in Abbildung 18 darge-



Abbildung 18. Der Fulleran-ähnliche  $\text{In}_{74}$ -Cluster und die endohedrale  $\text{Na}_{39}$ -Kugel (weiße Kugeln) in  $\text{Na}_{96}\text{In}_{97}\text{Ni}_2$ . Der  $\text{In}_{10}\text{Ni}$ -Kern ist nicht dargestellt.

stellt. Dies ist tatsächlich der äußere Teil einer mehrfach endohedraalen Einheit, die sich als  $\text{Ni}@\text{In}_{10}@\text{Na}_{39}@\text{In}_{74}$  formulieren lässt. Es sei darauf hingewiesen, dass die zentrale  $\text{In}_{10}\text{Ni}^{10-}$ -Einheit (wegen Fehlordnung hier nicht gezeigt) bereits bei der Besprechung isolierter Cluster erwähnt wurde (siehe Tabelle 5) und dass der äußere  $\text{In}_{74}$ -Käfig die gleiche Konformation wie das reguläre Fulleren  $\text{C}_{74}$  hat (nicht jedoch dessen  $\pi$ -Bindungen). Angesichts der erläuterten Kationeneffekte (Abschnitt 4.1) ist es nicht überraschend, dass die komplementäre  $\text{Na}_{39}$ -Komponente eine Dualität aufweist, wobei unter jeder Fläche der  $\text{In}_{74}$ -Einheit ein Natriumkation liegt. (Eine zweite, ähnliche Sphäre liegt auf der Außenseite.) Die komplizierte Frage, auf die hier nicht näher eingegangen wird, ist, wie dieser „gefüllte Buckyball“ in einen dreidimensionalen Festkörper integriert wird. Jedes Oberflächen-Indiumatom gewinnt einen vierten Nachbarn und ein Elektronenoktett, entweder über Kondensation der  $\text{In}_{74}$ -Einheiten in dichtgepackte Schichten, indem sie die sechs äquatorialen pentagonalen Flächen teilen, oder über zusätzliche  $\text{In}_3$ - und  $\text{In}_6$ -„Verzierungen“ nahe den Polen. Weitere Kationen liegen zwischen den Schichten; einige definieren dabei verwandte  $\text{Ni}@\text{In}_{10}@\text{Na}_{32}@\text{In}_{48}\text{Na}_{12}$ -Einheiten. Das Verhältnis zwischen diesem komplexen  $\text{Na}_{96}\text{In}_{97}\text{Z}_2$  und  $\text{C}_{74}$  ist dasselbe wie zwischen  $\text{NaIn}$  („gefüllte Diamantstruktur“) und Diamant. Außerdem unterscheidet es sich nur geringfügig von der Zusammensetzung  $\text{NaIn}$ , hauptsächlich durch die Integration sehr weniger Nickel-, Palladium- oder Platin-Gerüstatome.

Eine zweite, komplexere Phase,  $\text{Na}_{172}\text{In}_{192}\text{Z}_2$ ,<sup>[135]</sup> weist weitgehend dieselben allgemeinen Merkmale auf. Zwei Makrocluster,  $\text{Ni}@\text{In}_{10}@\text{Na}_{37}@\text{In}_{70}$  und  $\text{Na}@\text{In}_{16}@\text{Na}_{39}\text{In}_2@\text{In}_{76}$ , sind wie zuvor zu gewellten Schichten kokondensiert. Alle Flächen beider Fullerane sind auf der Innen- und Außenseite durch Natriumatome überdacht; nur in der vorletzten Sphäre der zweiten Einheit sind es zwei Indiumatome. Diese beiden Indiumatome befinden sich nahe einer offenen Position von  $\text{In}_{76}$  und dienen als „Halteriemen“, an denen die innerste  $\text{In}_{16}(\text{Na})$ -Käfigeinheit aufgehängt ist! Ist Chemie nicht fantastisch!

## 6. Eigenschaften und Konzepte

Implizit bei der Annahme geschlossener Valenzschalen für die Identifizierung von Zintl-Phasen ist, dass diese Verbindungen diamagnetische Halbleiter sein sollten, obwohl dieses Merkmal im allgemeinen kaum untersucht wurde. Wie bereits erläutert,<sup>[16]</sup> sind die Eigenschaften vieler Trielidclusterphasen nicht so einfach zu verstehen, was jedoch für das Verständnis ihrer Chemie nicht immer von großer Bedeutung ist. Ein wichtiger Nutzen des Zintl-Konzepts ist, dass es erlaubt zu testen, ob eine neue Verbindung, ihre Struktur und die sich daraus ergebende Elektronenverteilung sinnvoll sind, ob wichtige Merkmale (z.B. Verunreinigungen) übersehen wurden, wenn die Verbindung neue Bindungsverhältnisse aufweist, oder ob die Verbindung metallisch ist. Selbst die letzte Eigenschaft ist für unsere einfachen Versuche, Clusterbindungen zu verstehen und zu klassifizieren, nicht unbedingt eine Katastrophe.

Eine Untersuchung der elektrischen Widerstände und/oder magnetischen Suszeptibilitäten einiger dieser Tetrelid- und Trielidphasen<sup>[16]</sup> ergab, dass nur wenige Widerstände mit angemessen negativen Temperaturkoeffizienten aufweisen (z.B.  $\text{Rb}_2\text{In}_3$ ,  $\text{K}_8\text{Sn}_{44}$ ), während die Widerstände bei den meisten im Bereich zwischen 200 und 800  $\mu\Omega\text{ cm}$  mit positiven Temperaturkoeffizienten liegen. Aber nichtsdestotrotz ist eine Vielzahl der Phasen, selbst nach Korrektur der Orbitalbeiträge (Langevin), diamagnetisch (und nicht Pauli-paramagnetisch), z.B.  $\text{Na}_2\text{Tr}$ ,  $\text{KTl}$ ,  $\text{CsTl}$ ,  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ ,  $\text{K}_{10}\text{In}_{10}\text{Ni}$ ,  $\text{K}_8\text{Tr}_{10}\text{Zn}$  und  $\text{Na}_{96}\text{In}_{97}\text{Ni}_2$ . Es gibt aber auch viele strukturell verständliche, die tatsächlich Pauli-paramagnetisch sind, z.B.  $\text{Na}_{23}\text{K}_9\text{Tl}_{15,3}$ ,  $\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Tl}_{18}\text{Mg}$  und  $\text{Na}_{12}\text{K}_{38}\text{Tl}_{48}\text{Au}_2$ . So weist  $\text{Na}_3\text{K}_8\text{Tl}_{13}$  einen positiven, nahezu temperaturunabhängigen Paramagnetismus (ca.  $20 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$ ) und einen Widerstand von etwa 70  $\mu\Omega\text{ cm}$  auf, was darauf hinweist, dass es sich um ein schlechtes Metall handelt. Keine dieser Phasen wurde gut genug charakterisiert, um halbmetallische Eigenschaften (indirekte Bandlücke) zu bestätigen oder auszuschließen, ein Umstand, der dem Zintl-Konzept in keinsten Weise widersprechen würde. Wenn man aus magnetischen Daten Schlüsse zieht, ist immer zu bedenken, dass viele der Metalle in dieser Region aufgrund nichttraditioneller Orbital- und Bandeigenschaften selbst diamagnetisch sind.<sup>[2]</sup>

Es sei angemerkt, dass nahezu alle hier betrachteten Phasen Merkmale aufweisen, die den Zintl-Phasen zugeschrieben werden, z.B. salzhähnliche Sprödigkeit, stöchiometrische Zusammensetzung und Schmelzpunkte, die über

denen der Metallkomponenten liegen. Die magnetischen Eigenschaften weisen jedoch darauf hin, dass wir uns auch dem Bereich intermetallischer Phasen nähern.<sup>[3, 10, 66]</sup> Nichtsdestotrotz ist ein wichtiger Punkt für das chemische Verständnis, dass das, was wir in einer Struktur „sehen“, durch die am festesten gebundenen Valenzelektronen (gegebenenfalls über den  $ns^2$ -Rümpfen) vorhersagbar bestimmt wird, während die häufig auftretenden moderaten elektrischen Widerstände und Pauli-magnetischen Eigenschaften von einer sehr kleinen Zahl der am schwächsten gebundenen Elektronen nahe der Fermi-Energie herrühren, beispielsweise wenn die Dispersion der Bänder die Bandlücke in einer nahezu halbleitenden Verbindung geschlossen hat. Es gibt deutliche Hinweise darauf, dass ersteres bei den Betrachtungen wichtiger ist; zum Beispiel können  $A_8Tr_{11}$ ,  $K_{18}Ti_{20}Au_3$  usw. mit „zusätzlichen“ Elektronen sinnvoll als „metallische Zintl-Phasen“ klassifiziert werden, in denen die Bindungsanforderungen für die Cluster recht klar sind. In einem anderen Sinne ist  $La_3In_5$  (Abschnitt 3.1) eine „metallische Zintl-Phase“, in der offenbar die bindenden Cluster-MOs gefüllt sind, jedoch auch nicht adäquate Clusterkontakte auftreten. In der Tat bleiben die quadratischen Pyramiden bestehen, wenn das System in den isotypen  $La_3TrTt_4$ - und  $La_3Tt_5$ -Analoga elektronenreicher wird; die inneren Clusterdimensionen ändern sich dabei nur wenig und so, wie man es aufgrund von Wechselwirkungen der LUMO-Clusterorbitale mit dem Leitungsband erwartet.<sup>[136]</sup> Es sei darauf hingewiesen, dass diese metallischen Clustersysteme bei Reduktion nicht wie erwartet unter Aufbrechen der M-M-Bindungen reagieren; stattdessen bleiben viele der Bindungscharakteristika in intermetallischen Verbindungen bestehen.

Nesper hat diese Situation treffend mit der Untersuchung eines Kontinents durch einen Ozean aus Leitungselektronen verglichen, wobei es die Strukturen der ersteren sind, für die man sich interessiert.<sup>[10]</sup> In ähnlicher Weise können Metalleigenschaften auftreten, wenn Elektronen oder Anionen mit der nominal höchsten Energie delokalisiert sind, z. B. die des weitgehend reduzierten, isolierten formalen  $Tr^{5-}$ -Atoms in  $Y_5Ga_3$  ( $Mn_5Si_3$ -Typ) und  $La_3InC$  (Anti-Perovskitstruktur)<sup>[16]</sup> sowie in den hypoelektronischen Verbindungen  $Ca_3Ga_5$ <sup>[137, 138]</sup> und  $Sr_3In_5$ .<sup>[139]</sup> Ähnlich scheint die Situation bei den  $\pi^*$ -Elektronen der Dimere in einigen Verbindungen des  $Cr_2B_3$ -Typs zu sein, die andernfalls einfach (naiverweise) als geschlossenschalige Einheiten wie in  $(Ca^{2+})_5(Sn_2^{6-})Sn^{4-}$  formuliert werden könnten. Tatsächlich scheinen sie nach der Delokalisierung der  $\pi^*$ -Elektronen mehrfach gebundenen Dimeren näher zu stehen.<sup>[140]</sup>

## 7. Trends und Ausblick

Aus den vorausgegangenen, „evolutionären“ Ausführungen sind einige Trends klar ersichtlich. Es wird allgemein anerkannt, dass der Übergang von Bor zu Thallium wesentliche Änderungen in der Chemie mit sich bringt, vor allem von festen und gerichteten Bindungen zu diffuseren Orbitalen, eher metallähnlichem Verhalten und längeren, schwächeren Bindungen. Die beträchtliche strukturelle Komplexität in Verbindungen mit elektropositiven Metallen scheint ein

gemeinsames Merkmal zu sein. Der erste Schritt, ein Al-Ga-Vergleich, wurde bei den metallreichen Systemen weitgehend ignoriert, da es wenig Vergleichbares gibt. Wichtige Unterschiede in grundlegenden Eigenschaften werden hierfür häufig verantwortlich gemacht (Ionisierungsenergien, Ionenradien und metallische Radien, Elektronegativitäten, Bildungsenthalpien usw.) und dem Einschub der 3d-Elemente direkt vor Gallium und der daraus resultierenden geringeren Abschirmung seiner Valenzelektronen zugeschrieben.<sup>[141]</sup> Die beträchtlichen Unterschiede in den Elementeeigenschaften von Aluminium und Gallium sagen nichts über entsprechende Unterschiede in den chemischen Eigenschaften aus.<sup>[3, 66]</sup> Aluminium ist sicherlich chemisch „härter“ und weniger elektronegativer; Aluminide sind im allgemeinen höher schmelzend, und ihre Verbindungen mit anderen Metallen werden für gewöhnlich als intermetallische Phasen klassifiziert. Zugleich sind Aluminide aber in der Nähe der Zintl-Grenze angesiedelt und weisen ausgeprägte homoatomare Bindungen auf, wobei die Überlappungs-gewichtete Bindungspopulation der Al-Gerüstbindungen normalerweise maximal ist, ohne dass eine Bandlücke entsteht. So belegt das komplexe zweidimensionale Aluminiumgerüst in  $Ca_{13}Al_{14}$ ,<sup>[142]</sup> dass gerichtete Al-Al-Bindungen noch sehr effektiv und wichtig sind und dass Merkmale des Zintl-Klemm-Konzepts, vor allem starke homoatomare Bindungen, nur langsam verschwinden.<sup>[66, 143]</sup>

Die Galliumclusterchemie wurde hier kaum beschrieben, da, mit wenigen Ausnahmen, komplexe Netzwerke vorliegen, die kaum Parallelen zum Verhalten der übrigen Gruppe aufweisen.<sup>[72, 108]</sup> mit den Worten des Hauptautors Belin:<sup>[144]</sup> „Atom defections, atom substitutions, disorder, or nonstoichiometry often obscure the understanding of electronic and bonding requirements [in these networks]“. Die theoretischen Grundlagen, um die auftretenden kondensierten Cluster zu erklären, sind häufig noch problematischer.<sup>[145]</sup> Beim Wechsel von Gallium zu Thallium wird die Stabilität isolierter Cluster zwar beträchtlich erhöht, jedoch nicht so, dass ausschließlich isolierte Cluster vorlägen. Für Indium und Thallium treten nach wie vor einige weitgehend nicht verwandte Netzwerke auf (so weit, dass die Untersuchungen zu beiden Elementen vergleichbar sind), es dominiert jedoch eine Vielfalt an Clusteranionen. Beim Übergang von Gallium zu Thallium scheinen mehrere wichtige Trends zusammenzuwirken – die offenkundige Zunahme der relativen Stabilität des  $ns^2$ -Elektronenpaars und die erwartete parallele Abnahme der Bindungsstärke der Tr-Tr-Bindungen (die Enthalpien für die Bildung von  $Tr(g)$  nehmen um 36 % ab). Da der Prozess, den man sich für die Bildung von Netzwerken aus Clustern vorstellt, die Oxidation der  $ns^2$ -Elektronenpaare oder äquivalenter Hybridorbitale an den Spitzen, gefolgt von der Bildung normaler Zweielektronen-Zweizentren-Bindungen zwischen den Clustern ist, begünstigen die beschriebenen Trends bei jedem Schritt die Bildung von Netzwerken im Fall von Gallium und die Bildung von Clustern im Fall von Thallium.

Es wird häufig gefragt, warum die *anionischen* Oxidationsstufen der frühen p-Metalle so stabil sind. Nach unserem Wissen wurde diese Eigenschaft nie vorhergesagt oder erklärt, abgesehen von allgemeinen Hinweisen auf den Elektronenmangel dieser Elemente und ihrer Verbindungen. Ein nützlicher, allerdings recht einfacher Vergleich hat mit



den energetischen Trends im Vergleich zu den festen Elementen zu tun, d. h. mit der Energie, die zur Disproportionierung dieser Verbindungen in Alkali- und Trielmetall notwendig ist, wenn alle Änderungen der Bindungsenergie in ersteren vernachlässigt werden. Da der gasförmige Zustand sowohl in der Natrium- als auch in der Galliumfamilie für seine relativ geringe Kondensationsenthalpie bekannt ist, wird bei der Zersetzung weniger gewonnen, oder es wird weniger benötigt, um die Bindungen innerhalb der Cluster aufzuwiegen.

Wie geht es weiter? Die Faszination explorativer Synthesen liegt vor allem im Entdecken des nicht Vorhersagbaren und nicht Vorstellbaren. Doch ergeben sich auch einige einfache Vorhersagen allein aus einem Blick auf das Periodensystem und in die Literatur. Schon ein oberflächlicher Blick auf die Strukturen der Alkalimetallverbindungen von Zink und Cadmium enthüllt zahlreiche Beispiele, die als stark kondensierte Versionen der hier beschriebenen clusterähnlichen Strukturtypen gedeutet werden können – ein Ergebnis, das der niedrigeren Elektronenzahl entspricht. Es muss eine Chemie zwischen der dieser Verbindungen und der der Triele geben. Darüber hinaus ist es zu einfach anzunehmen, dass die Aluminiumchemie der Chemie der Elemente der Galliumfamilie in etwa entspricht – sie unterscheidet sich vielmehr, wie bereits deutlich wurde, in wesentlichen und nicht erwarteten Punkten.

Diese Übersicht betont das Konzept, dass eine beträchtliche Zahl homoatomarer (und anderer) Bindungstypen in anionischen Zuständen der p-Metalle gefunden werden und dass viele dieser Spezies hinsichtlich Stöchiometrie, Geometrie und Elektronenzahl durch einfache Anwendung der Zintl-Klemm-Konzepte zusammen mit den Kernaussagen der Wade-Regeln (beim Vorliegen von Elektronenmangel-Deltaedern) erklärt werden können. Es besteht noch viel Raum für weitere Forschungen, die explorative Synthesen und Untersuchungen von Eigenschaften der beträchtlichen Vielfalt neuer und bisher unbekannter Materialien sowie theoretische Erklärungsversuche umfassen. Die größten experimentellen Schwierigkeiten bei Eigenschaftsuntersuchungen liegen sicherlich im Umgang mit diesen sehr empfindlichen Phasen, die stark reduzierend sind und leicht zu den p-Metallen oxidiert werden. Große Aufmerksamkeit sollte den genauen elektronischen Strukturen und Bindungsverhältnissen dieser ungewöhnlichen Verbindungen gewidmet werden. Zum Beispiel erfordert die Erklärung unterschiedlicher Bindungslängen in diesen Verbindungen detaillierte Berechnungen, und bisher haben nur wenige Untersuchungen von Stabilitätsfaktoren die offenkundig wichtigen Madelung-Energiebeiträge berücksichtigt. Auch sind noch viele Studien notwendig, um die Abgrenzungen dieser Verbindungen gegen metallische und intermetallische Verbindungen zu charakterisieren, zu erklären und zu verstehen.

Zusammenfassend lassen sich die vorgestellten mehr oder weniger neuen, vielfältigen und wichtigen Möglichkeiten zur Stabilisierung elektronenarmer Cluster so beschreiben: 1) Verzerrung konventioneller Cluster, woraus neue Bindungsverhältnisse resultieren, 2) Zentrierung von Clustern im Wesentlichen durch Hauptgruppenelemente, 3) Clusteroxidation und Bildung von Clusternetzwerken, 4) Nutzung be-

trächtlicher Gewinne an Madelung-Energie im solvensfreien Festkörper durch geladene Kationen, die engen Kontakt zu anionischen Clustern oder Netzwerken haben, und 5) glückliche Platzierung besonders geeigneter Ionen und Cluster, um sehr stabile dreidimensionale Strukturen zu erhalten – derzeit kann dies nur empirisch durch Synthesversuche realisiert werden. Es gibt viel zu tun!

*Mein Dank gilt besonders den hervorragenden Doktoranden und Postdoktoranden, die wesentlich zu den hier beschriebenen Forschungsergebnissen beigetragen haben und im Literaturverzeichnis erwähnt sind, sowie den Kollegen, die noch unveröffentlichte Ergebnisse zur Verfügung gestellt haben. Die hier beschriebenen eigenen Forschungsergebnisse wurden vom Office of the Basic Energy Sciences, Materials Sciences Division, US Department of Energy gefördert. Das Ames Laboratory wird von der Iowa State University unter der Vertragsnummer W-7405-Eng-82 für das DOE betrieben.*

Eingegangen am 30. August 1999 [A 360]  
Übersetzt von Dr. Stefan Kaskel, Ames

- [1] A. Simon, *Struct. Bonding (Berlin)* **1979**, 36, 81; A. Simon, *Chem. Unserer Zeit* **1988**, 22, 1.
- [2] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 2. Aufl., Wiley, New York, NY, **1956**, S. 293.
- [3] G. J. Miller in Lit. [11], Kap. 1.
- [4] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 1.
- [5] J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 198.
- [6] F. Laves, *Naturwissenschaften* **1941**, 29, 244.
- [7] W. Klemm, E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 319, 297.
- [8] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 694.
- [9] Übersicht: H. Schäfer, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1985**, 15, 1.
- [10] R. Nesper, *Prog. Solid State Chem.* **1990**, 20, 1.
- [11] *Chemistry, Structure and Bonding of Zintl Phases and Ions* (Hrsg.: S. M. Kauzlarich), VCH, New York, NY, **1996**.
- [12] J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 383.
- [13] H.-D. Hardt, *Die periodischen Eigenschaften der chemischen Elemente*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1987**, S. 129.
- [14] E. Zintl, *Angew. Chem.* **1939**, 52, 1.
- [15] D. G. Adolphson, J. D. Corbett, D. J. Merryman, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7234.
- [16] J. D. Corbett in Lit. [11], Kap. 3, S. 170.
- [17] L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, J. Strähle, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 3404.
- [18] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 770.
- [19] A. Cisar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2482.
- [20] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3286.
- [21] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 979.
- [22] L. Xu, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9245.
- [23] P. A. Edwards, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 903.
- [24] J. Campbell, G. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4078.
- [25] C. Downie, Z. Tang, A. M. Guloy, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [26] C. H. E. Belin, J. D. Corbett, A. Cisar, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7163.
- [27] V. Angilella, C. H. E. Belin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 203.
- [28] T. F. Fässler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5380.
- [29] T. F. Fässler, U. Schütz, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1866.
- [30] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5715.
- [31] T. F. Fässler, M. Hunziker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 837.
- [32] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3313.
- [33] R. C. Burns, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1489.
- [34] J. Campbell, D. A. Dixon, H. P. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5798.

- [35] R. C. Burns, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2804.
- [36] C. H. E. Belin, H. Mercier, V. Angilella, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 931.
- [37] D. M. P. Mingos, D. J. Wales, *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, **1990**.
- [38] T. F. Fässler, M. Hunziker, M. E. Spahr, H. Lueken, H. Schilder, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [39] a) T. F. Fässler, R. Hoffmann, *Chimia* **1998**, *52*, 158; b) T. F. Fässler, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 526; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 543; c) T. F. Fässler, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3339.
- [40] D. J. Prince, J. D. Corbett, B. Garbisch, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2731.
- [41] T. W. Couch, D. A. Lokken, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 357.
- [42] J. D. Corbett, *Prog. Inorg. Chem.* **1976**, *21*, 129.
- [43] B. Krebs, M. Mummert, C. Brendel, *J. Less-Common Met.* **1986**, *116*, 159.
- [44] B. Krebs, M. Hücke, C. J. Brendel, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 445.
- [45] R. M. Friedman, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1134.
- [46] G. Cardinal, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, J. E. Vekris, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 765.
- [47] M. E. O'Neill, K. Wade, *J. Mol. Struct.* **1983**, *103*, 259.
- [48] H. Schäfer, K. H. Janzon, A. Weiss, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 393.
- [49] B. Huang, J. D. Corbett, *Solid State Sci.* **1999**, *1*, 555.
- [50] W. Blase, G. Cordier, *Z. Kristallogr.* **1990**, *193*, 319.
- [51] V. Quéneau, E. Todorov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3263.
- [52] V. Quéneau, E. Todorov, S. Sevov, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [53] V. Quéneau, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1842; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1754.
- [54] E. Todorov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3889.
- [55] V. Quéneau, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1358.
- [56] M. Klem, J. D. Corbett, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [57] V. Quéneau, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8109.
- [58] E. Todorov, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1892; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1775.
- [59] A. Hershaft, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 979.
- [60] M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, E. M. Peters, K. Peters, H.-G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1915.
- [61] H.-G. von Schnering, M. Bartinger, U. Bolle, W. Carrello-Cabrera, J. Curda, Y. Grin, F. Heinemann, J. Llanos, K. Peters, A. Schmeding, M. Somer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1037.
- [62] E. Todorov, S. C. Sevov, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [63] R. C. Burns, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2627.
- [64] U. Zachwieja, J. Müller, J. Włodarski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 853.
- [65] D.-P. Huang, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5007.
- [66] R. Nesper, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 789.
- [67] J. F. Smith, D. A. Hansen, *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 836.
- [68] S. C. Sevov, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1993**, *103*, 114.
- [69] S. C. Sevov, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4875.
- [70] W. Blase, G. Cordier, M. Somer, *Z. Kristallogr.* **1991**, *194*, 150.
- [71] W. Blase, G. Cordier, V. Müller, U. Häussermann, R. Nesper, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 754.
- [72] Übersicht: C. H. E. Belin, M. Tillard-Charbonnel, *Prog. Solid State Chem.* **1993**, *22*, 59.
- [73] a) U. Frank-Cordier, G. Cordier, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 119; b) F. Cordier, G. Cordier, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 127.
- [74] C. H. E. Belin, R. G. Ling, *J. Solid State Chem.* **1983**, *48*, 40.
- [75] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3107.
- [76] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3429.
- [77] D.-P. Huang, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 316.
- [78] J.-T. Zhao, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 378.
- [79] R. Henning, E. A. Leon-Escamilla, J.-T. Zhao, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1282.
- [80] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1073; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1006.
- [81] M. L. Fornasini, M. Pani, *J. Alloys Compd.* **1994**, *205*, 179.
- [82] B. Huang, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1892.
- [83] E. A. Leon-Escamilla, J. D. Corbett, *J. Alloys Compd.* **1998**, *265*, 104.
- [84] J. D. Corbett, *J. Alloys Compd.* **1995**, *229*, 10.
- [85] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11299.
- [86] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2301.
- [87] D.-P. Huang, Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5881.
- [88] S. Kaskel, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, im Druck.
- [89] R. W. Henning, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6045.
- [90] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *J. Cluster Sci.* **1995**, *6*, 187.
- [91] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1444.
- [92] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5042.
- [93] S. C. Sevov, J. D. Corbett, J. E. Ostenson, *J. Alloys Compd.* **1993**, *202*, 289.
- [94] S. C. Sevov, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1059.
- [95] Z.-C. Dong, R. Henning, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3559.
- [96] R. W. Henning, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3883.
- [97] S. C. Sevov, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9089.
- [98] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [99] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6447.
- [100] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5709.
- [101] H.-J. Meyer, R. Hoffmann, *J. Solid State Chem.* **1991**, *95*, 14.
- [102] Y. Tiang, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 400.
- [103] G. Cordier, V. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 935.
- [104] M. M. Tillard-Charbonnel, C. H. E. Belin, A. P. Manteghetti, D. M. Flot, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2583.
- [105] S. C. Sevov, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1612.
- [106] W. Carrillo-Cabrera, N. Caroca-Canales, H.-G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 247.
- [107] C. H. E. Belin, M. Tillard-Charbonnel, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180*, 529.
- [108] B. Eisenmann, G. Cordier in Lit. [11], Abschnitt 2.09.
- [109] W. van der Lugt in Lit. [11], Kap. 4.
- [110] S. A. van der Aart, P. Verkerk, Y. S. Dadyai, W. van der Lugt, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9214.
- [111] T. Hughbanks in *Inorganometallic Chemistry* (Hrsg.: T. Fehner), Plenum, New York, NY, **1992**, S. 291.
- [112] H.-G. von Schnering, *Nova Acta Leopold.* **1985**, *59*, 168.
- [113] J.-T. Zhao, J. Corbett, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5721.
- [114] a) R. Kröner, K. Peters, H.-G. von Schnering, R. Nesper, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **1998**, *213*, 667; b) R. Kröner, K. Peters, H.-G. von Schnering, R. Nesper, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **1998**, *213*, 669; c) R. Kröner, K. Peters, H.-G. von Schnering, R. Nesper, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **1998**, *213*, 671; d) R. Kröner, K. Peters, H.-G. von Schnering, R. Nesper, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **1998**, *213*, 675.
- [115] B. Eisenmann, H. Schäfer, R. Zagler, *J. Less-Common Met.* **1996**, *118*, 43.
- [116] J. T. Vaughney, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12103.
- [117] W. Blase, G. Cordier, R. Kniep, R. Schmidt, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 505.
- [118] A. K. Ganguli, A. M. Guloy, E. A. Leon-Escamilla, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1351.
- [119] J. T. Vaughney, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4316.
- [120] *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2. Aufl. (Hrsg.: T. B. Massalski), ASM International, Materials Park, OH, **1990**.
- [121] E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem.* **1932**, *16B*, 183.
- [122] H.-G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 33.
- [123] P. C. Schmidt, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, *65*, 91.
- [124] S. C. Sevov, J. D. Corbett, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 128.
- [125] M. Tillard-Charbonnel, C. H. E. Belin, J. L. Soubeyrou, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1990**, *27*, 759.
- [126] C. H. E. Belin, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 1339.
- [127] R. G. Ling, C. H. E. Belin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *480*, 1981.
- [128] W. Blase, G. Cordier, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 479.
- [129] W. Blase, G. Cordier, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1011.
- [130] G. Cordier, V. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 23.
- [131] D. M. Flot, M. M. Tillard-Charbonnel, C. H. E. Belin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5229.
- [132] S. C. Sevov, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1895.
- [133] S. Kaskel, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [134] S. C. Sevov, J. D. Corbett, *Science* **1993**, *262*, 880.
- [135] S. C. Sevov, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1996**, *123*, 344.
- [136] J. T. Vaughney, J. G. Harp, J. D. Corbett, unveröffentlichte Ergebnisse.

- [137] G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 539, 33.  
 [138] R. Nesper, persönliche Mitteilung.  
 [139] D.-K. Seo, J. D. Corbett, unveröffentlichte Ergebnisse.  
 [140] E. A. Leon-Escamilla, J. D. Corbett, unveröffentlichte Ergebnisse.  
 [141] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2. Aufl., Butterworth-Heinemann, Oxford, Großbritannien, **1997**, S. 222;  
 N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1988**, S. 276.  
 [142] B. Huang, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5827.  
 [143] K. J. Nordell, G. J. Miller, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 579.  
 [144] M. Tillard-Charbonnel, A. Chahine, C. H. E. Belin, R. Rousseau, E. Canadell, *Eur. J. Chem.* **1997**, 3, 799.  
 [145] J. K. Burdett, E. Canadell, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1991.

### Zitieren von Zeitschriften

Im Literaturverzeichnis von Beiträgen in der *Angewandten Chemie* soll der Name einer Zeitschrift nicht durch „*ibid.*“ ersetzt werden, wenn sie mehrmals hintereinander zitiert wird, da in elektronischen Datenbanken eine Suche nach „*ibid.*“ nicht sinnvoll ist und für die Zukunft geplante Hyperlinks zu zitierten Beiträgen der *Angewandten Chemie* bei der elektronischen Version der Zeitschrift nicht möglich sind, wenn die Abkürzung „*ibid.*“ verwendet wird. Deshalb sollen *immer* die nach dem Chemical Abstracts Service Source Index abgekürzten Namen einer Zeitschrift aufgeführt werden. Entsprechend sollten stets alle Autoren angegeben werden, wenn mehrere Beiträge derselben Autoren hintereinander zitiert werden. Beispiele:

- [1] a) J. Guo, K. J. Duffy, K. L. Stevens, P. I. Dalko, R. M. Roth, M. M. Hayward, Y. Kishi, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 198–202; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 187–190; b) M. M. Hayward, R. M. Roth, K. J. Duffy, P. I. Dalko, K. L. Stevens, J. Guo, Y. Kishi, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 202–206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 190–196.  
 [2] a) R. Mokaya, W. Jones, *Chem. Commun.* **1996**, 981–982; b) R. Mokaya, W. Jones, *Chem. Commun.* **1996**, 983–984.