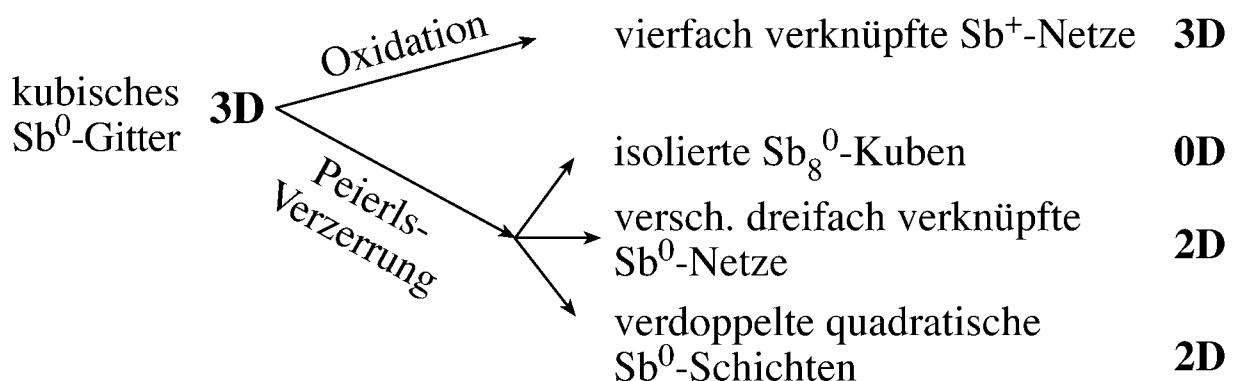
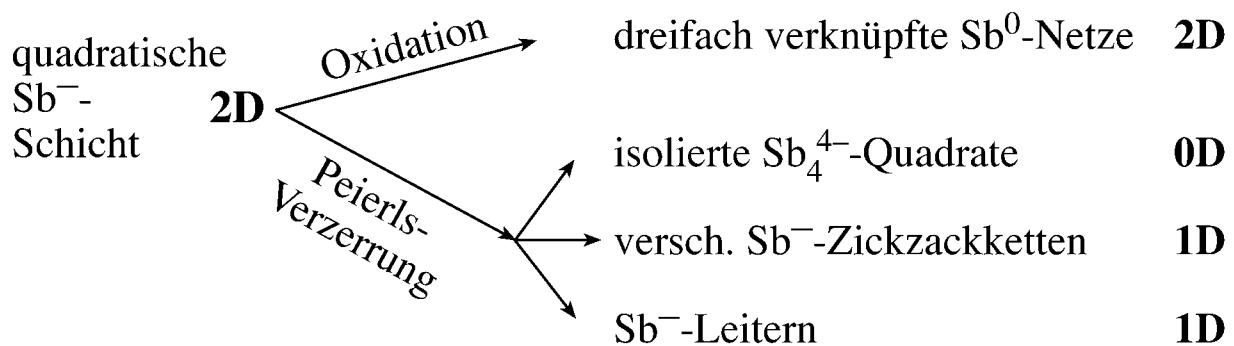
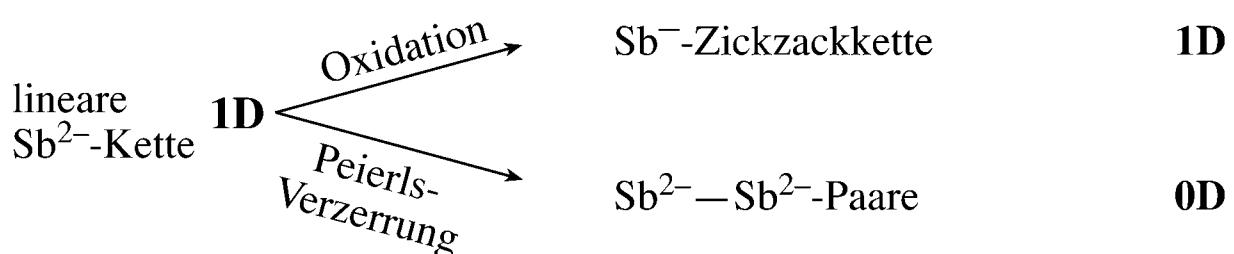


Beispiele



Hypervalenzbindung in einer, zwei und drei Dimensionen: Erweiterung des Zintl-Klemm-Konzepts auf nichtklassische elektronenreiche Netze

Garegin A. Papoian und Roald Hoffmann*

Wir stellen eine Theorie zur Beschreibung elektronenreicher polyanionischer Netze in intermetallischen Verbindungen der schweren, späten Hauptgruppenelemente auf, wobei wir Bindungsmodi verwenden, die mit den gut verstandenen hypervalenten Bindungsverhältnissen kleiner Moleküle wie XeF_4 , XeF_2 und I_3^- in Verbindung stehen. Vom Ansatz her ist dies der Analogie der Zintl-Klemm-Beschreibung klassischer polyanionischer Netze und der für Moleküle geltenden Oktettregel ähnlich. Wir zeigen, dass die optimale Elektronenzahl für ein Atom eines schweren Hauptgruppenelementes in einer linearen Kette sieben ist, für eines in einem quadratischen Gitter sechs und fünf für ein Atom eines einfachen kubischen Gitters. Postulate, denen zufolge diese Elektronenzahlen angemessen sind, gibt es bereits. Wir leiten weiterhin die Elektronenzahlen für komplexere Topologien ab, wie eindimensionale Leitern sowie eindimensionale streifenförmige Ausschnitte aus quadratischen Gittern, und behandeln Paarungsverzerrungen (Peierls-Verzerrungen) dieser Idealgeometrien sowie andere Deformationen. Das

Vorhandensein (oder die Abwesenheit) von s-p-Orbitalmischungen spielt für die Paarungsneigung und ganz allgemein für die Bestimmung der geometrischen und elektronischen Strukturen dieser Phasen eine entscheidende Rolle. Eine Hypervalenzbindung geht mit dem Fehlen beträchtlicher s-p-Wechselwirkungen einher; die gesamte Bandbreite derartiger s-p-Mischungen ist realisiert, es gibt aber auch beträchtliche Unterschiede zwischen den Elementen der zweiten Periode und den schwereren Elementen. Wir schreiben die Existenz unverzerrter metallischer Netze der schweren Elemente weniger stark ausgeprägten s-p-Mischungen zu, was an der Kontraktion der innerhalb einer Gruppe von oben nach unten gegenüber den p-Orbitalen zunehmend weniger gut abgeschirmten s-Orbitalen liegt. Die Elektronenzahl in den polyanionischen Netzen kann experimentell verändert werden. Aus unseren theoretischen Untersuchungen ergibt sich ein bedeutendes allgemeines Prinzip: Durch Oxidieren geht eine hypervalente Struktur in eine klassische mit derselben Gitterdimensionalität über, während sich eine hypervalente Struk-

tur durch eine Peierls-Verzerrung in eine klassische mit verminderter Gitterdimensionalität umwandelt. Dutzende von Kristallstrukturtypen, die nichts miteinander zu tun zu haben scheinen, können unter Verwendung dieses vereinenden Ansatzes des Mehr-Elektronen-mehr-Zentren-Bindungsmodus verstanden werden. Antimonide, die in der vorliegenden Arbeit sehr detailliert beschrieben werden, fügen sich besonders gut in die Elektronenzählregeln für elektronenreiche, nichtklassische Netze ein. Bei Stanniden und Telluriden gibt es Abweichungen von der idealen Elektronenzahl nach oben und unten. Auch die Bindungsverhältnisse in wesentlich komplizierteren Legierungen – etwa $\text{La}_{12}\text{Mn}_2\text{Sb}_{30}$ und Ti_4SnTe_3 – werden so verständlich. Das in dieser Arbeit vorgestellte Zählschema für Hypervalenzelektronen sowie die klassischen Zintl-Klemm-Abzählregeln liefern ein einfaches, qualitatives Verständnis der Bindungsverhältnisse in vielen intermetallischen Verbindungen der schweren Hauptgruppenelemente.

Stichwörter: Bindungstheorien • Festkörperstrukturen • Hypervalenz

1. Einleitung

Außerordentlich viele Verbindungen des reichhaltigen und bedeutenden Mosaiks aus intermetallischen Phasen

[*] Prof. Dr. R. Hoffmann, Dr. G. A. Papoian
Department of Chemistry and Chemical Biology
and Materials Science Center
Cornell University, Ithaca NY 14853-1301 (USA)
Fax: (+1) 607-255-5707
E-mail: rh34@cornell.edu

enthalten späte, schwere Hauptgruppenelemente. Die Zintl-Klemm-Elektronenzählregeln, die zu den bedeutendsten und nützlichsten Paradigmen der Festkörperchemie gehören, lassen sich auf die meisten dieser Netze anwenden.^[1-3] Allerdings weisen viele dieser aus Hauptgruppenelementen aufgebauten Netze ungewöhnliche, nichtklassische lokale Koordinationsmodi auf, etwa dreiecksförmige (in Polyedern) oder lineare wie in eindimensionalen Ketten und zweidimensionalen quadratischen Schichten. Mit den ungewöhnlichen Geometrien treten häufig interessante

physikalische Eigenschaften wie metallische Leitfähigkeit auf.

Einige intermetallische Systeme sind Elektronenmangelverbindungen. So bilden Elemente der 1. bis 3. Hauptgruppe Netze,^[4] in denen häufig Dreiecksflächen vorkommen. Dies wurde im Rahmen einer Theorie der Momente erklärt, der zufolge ein starkes und energiekontrollierendes drittes Moment den Elektronenmangel bedingt.^[5, 6] Bei bestimmten Gruppen von Festkörper-Elektronenmangelverbindungen können die Bindungsverhältnisse durch Anwendung der Wade-Mingos-Regeln verständlich gemacht werden, wobei einigen gewöhnlichen Polyedern magische Elektronenzahlen zugewiesen werden.^[7–10] Eine wichtige Übersicht über die Bindungsverhältnisse in intermetallischen Elektronenmangelverbindungen stammt von Nesper.^[11]

Bei den späten Hauptgruppenelementen (rechte Seite des Periodensystems) sind die Bindungsverhältnisse in intermetallischen Phasen sehr unterschiedlich. Diese elektronenreichen Verbindungen weisen häufig lokal „lineare“ nichtklassische Geometrien auf, zweidimensionale quadratische Schichten sowie einige faszinierende aus diesen abgeleitete Strukturen.

Elektronenzählregeln für diese ungewöhnlichen elektronenreichen Strukturen stehen im Vordergrund dieser Arbeit und Antimon dient uns als Einstieg. Als oft genutztes Beispiel – mithin als Arbeitspferd – wählten wir dieses Element wegen seiner reichhaltigen Strukturchemie. Unsere Konzepte sind allerdings auch auf viele andere Strukturen anderer später Hauptgruppenelemente übertragbar, und einige davon werden wir beschreiben.

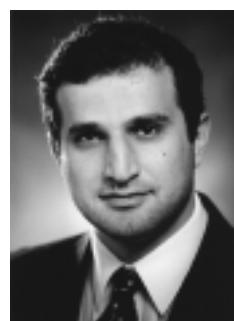
Vorschläge zum richtigen Elektronenzählen bei nichtklassischen Geometrien in der bemerkenswert reichhaltigen Chemie des Antimons basieren auf experimentellen Unter-

suchungen. So postulierten beispielsweise Jeitschko und Mitarbeiter,^[12, 13] dass lange Bindungen in der eindimensionalen (1D-) Antimonkette von U_3TiSb_5 und in der quadratischen 2D-Antimonschicht von $CeAgSb_2$ als je ein Elektron gezählt werden sollen. Nesper^[14] schlug vor, ein Elektron pro Bindung bei den linearen 1D-Ketten in Li_2Sb ^[15] zu veranschlagen, und stützte sich damit ebenfalls auf die experimentell bestimmte große Bindungslänge. Auch wies er darauf hin, dass die quadratische Bismutschicht in LiBi wegen der durch relativistische Effekte bedingten Kontraktionen der s-Orbitale stabil ist, d.h., dass an den Bindungen demnach nur p-Orbitale beteiligt sind.^[14] Ein ähnliches, etwas allgemeineres Argument hinsichtlich der von oben nach unten innerhalb einer Gruppe zunehmenden (relativistischen und nichtrelativistischen) Kontraktion der s-Orbitale ist einer der Eckpfeiler unserer Analyse.

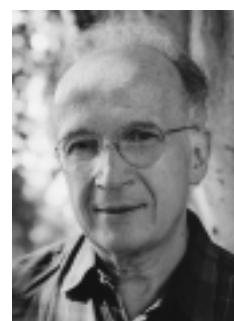
Sind die oben aufgeführten Elektronenzahlen als allgemeingültig und für alle späten Hauptgruppenelemente charakteristisch anzusehen und, falls ja, warum ist dies so? Unsere theoretische Erklärung beruht auf zwei Ansätzen: der konventionellen Molekülorbital(MO)-Theorie^[16] und der Bandstrukturanalyse.^[17] So können wir die optimalen Elektronenzahlen für einfache kubische 3D-Gitter, für aus quadratischen Gittern ausgeschnittene 1D-Streifen und für einige andere nichtklassische Gerüste angeben. Darüber hinaus stellen wir ein Aufbauprinzip vor, das an Beispielen veranschaulicht wird und mit dem jedes hypervalente Netz analysiert werden kann.

Im theoretischen Teil erklären wir einen Umstand, der im Vergleich mit den oben aufgeführten ungewöhnlichen Geometrien zunächst recht zusammenhanglos erscheint – die ausgeprägte Neigung der schwereren späten Hauptgruppenelemente metallisch zu bleiben, während die leichteren

Garegin A. Papoian, geboren 1973 in Jerewan (Armenien), studierte vier Jahre Chemie an der Russischen Akademie der Wissenschaften, wo er unter der Leitung von Prof. Alexander Pasynskii forschte. Nach dem M.Sc.-Abschluss 1995 an der University of Kansas beschäftigte er sich in der Gruppe von Roald Hoffmann an der Cornell University mit unterschiedlichen Problemen der Festkörperchemie und der Heterogenen Katalyse und promovierte dort 1999. Seit 1999 ist er Postdoktorand in der Forschungsgruppe von Prof. Michael Klein an der University of Pennsylvania. Seine derzeitigen Forschungsinteressen sind die Anwendung von quantenmechanischen Methoden und von Verfahren der statistischen Mechanik zur Untersuchung chemischer und physikalischer Eigenschaften von Festkörpern z. B. in der Oberflächenkatalyse und in biokatalytischen Systemen.



G. A. Papoian



R. Hoffmann

Roald Hoffmann, geboren 1937 in Zloczow (Polen), kam 1949 in die Vereinigten Staaten und studierte Chemie an der Columbia University sowie an der Harvard University (Promotion 1962). Seit 1965 arbeitet er an der Cornell University, derzeit als Frank-H.-T.-Rhodes-Professor of Humane Letters. Zu seinen vielen Ehrungen zählt vor allem der Nobelpreis für Chemie (1981, zusammen mit Kenichi Fukui). „Angewandte Theoretische Chemie“ ist die Bezeichnung, die Roald Hoffmann gerne zur Charakterisierung seiner besonderen Kombination von Rechnungen auf der Grundlage experimenteller Ergebnisse und allgemeinen Modellen als Leitlinien für ein weitergehendes Verständnis wählt. Neben vielen wichtigen Beiträgen zur Chemie stammen aus seiner Feder Gedichte, Essays, populärwissenschaftliche Bücher und Theaterstücke.

Elemente Peierls-Verzerrungen^[18] eingehen und so zu Halbleitern oder Isolatoren werden. Wir betrachten auch unterschiedliche, zu Peierls-Verzerrungen führende Umwandlungen bei vielen nichtklassischen Bindungsgeometrien, besonders bei quadratischen Netzen. Dies wurde bereits von uns^[19] sowie von Lee und Mitarbeitern untersucht.^[20-24] Schließlich werden wir die Nützlichkeit des für einfache Netze mit elektronenreichen Mehrzentrenbindungen entwickelten Elektronenzählschemas anhand einer Analyse recht komplizierter anionischer Teilgitter wie der, die in den intermetallischen Phasen $\text{La}_{12}\text{Mn}_2\text{Sb}_{30}$ und Tl_4SnTe_3 enthalten sind, veranschaulichen.

2. Übersicht

Mit Blick auf die Lesbarkeit dieser Arbeit geben wir hier zunächst eine Kurzbeschreibung der nachfolgenden Abschnitte:

- Abschnitt 3: Aus der Beschreibung einer Vielzahl von klassischen und hypervalenten Antimonnetzen wird ein allgemeines Elektronenzählschema für hypervalente Netze entwickelt, das auf alle uns bekannten Antimonphasen angewendet werden kann.
- Abschnitte 4–8: Hier erläutern wir die wesentlichen Annahmen unseres theoretischen Modells. Wir entwickeln eine Theorie, mit der die Elektronenzahlen in hypervalenten Netzen erklärt werden können. Die Neigung schwererer Elemente, metallische Gerüste zu bilden, sowie die Reaktionspfade, nach denen hypervalente Netze verzerrt werden, werden untersucht. Die wechselseitige Beziehung zwischen Elektronenzahl, Dimensionalität sowie Peierls-Verzerrung wird hervorgehoben.
- Abschnitt 9: Die in den Abschnitten 4–8 entwickelte Theorie wird auf die kompliziert anmutende Legierung $\text{La}_{12}\text{Mn}_2\text{Sb}_{30}$ angewendet. Eine retrotheoretische Analyse wird als effizientes Mittel zur Analyse von Festkörpern mit mehreren Teilgittern eingeführt.
- Abschnitt 10: Wir untersuchen lineare Ketten und davon abgeleitete Netze, die aus anderen Hauptgruppenelementen als Antimon bestehen.
- Abschnitt 11: Die Elektronenzahlen sowie die Stabilitäten vieler binärer, ternärer und quaternärer Phasen mit quadratischen Schichten aus Elementen der 4. Hauptgruppe werden detailliert beschrieben.
- Abschnitt 12: Der obere Stabilitätsbereich der Elektronenzahlen von quadratischen Schichten von Chalcogenverbindungen wird untersucht. Die Verzerrungen dieser Schichten durch Ladungsdichtewellen (Charge Density Wave, CDW) werden beschrieben.
- Abschnitt 13: Schlussfolgerungen.

Jetzt können wir uns detailliert mit den Antimonnetzen unterschiedlichster Antimonphasen beschäftigen. Die Strukturen sind sowohl auffallend als auch komplex und „verlangen“ geradezu danach, gezeigt und erklärt zu werden.

3. Elektronenzahlen in einzelnen Strukturen

Die grundlegende Vorstellung des Zintl-Klemm-Konzepts ist der Transfer von Elektronen elektropositiver Elemente auf elektronegative Elemente, die auf diese Weise potentiell starke Bindungen untereinander bilden. Mit Alkali-, Erdalkali- und Seltenerdmetallen als Elektronendonoren greift dieses Konzept normalerweise gut. Nicht so einfach ist es mit Übergangsmetallen, bei denen mehrere Oxidationsstufen möglich sind und deren Elektronegativitäten denen einiger Hauptgruppenelemente ähneln oder diese sogar übertreffen. Unter den hunderten beschriebenen Antimonphasen haben wir jene ausgewählt, bei denen das Ausmaß der Elektronenübertragung auf das Antimonnetz eindeutig ist. Somit enthält Tabelle 1, in der eine Auswahl verschiedener Antimonphasen, die sich durch klassische und nichtklassische Strukturelemente auszeichnen, aufgeführt ist, viele Übergangsmetallantimonide nicht.

Einige Übergangsmetallphasen haben wir dennoch aus folgenden Gründen in unsere Untersuchungen einbezogen: Erstens wurden an einigen Manganverbindungen magnetische Messungen durchgeführt, was die zweifelsfreie Zuordnung formaler Ladungen für die Manganzentren ermöglicht. Zweitens weisen Übergangsmetalldiantimonide vom Marcasit(FeS_2)-Typ in Abhängigkeit vom Metall ein sehr interessantes Stapelmuster von Sb-Sb-Paaren zu 1D-Leitern auf. Derartige Streifen stehen mit einem der von uns analysierten geometrischen Muster in Beziehung. Auch Zirconiumphasen des Antimons enthalten 1D-Streifen, deren elektronische Eigenschaften interessant sind. Über diese berichten wir in Abschnitt 6.2.

In diesem Abschnitt wenden wir zunächst das Zintl-Klemm-Konzept des Elektronenzählschemas bei Antimonphasen mit klassischen Geometrien an. Wir zeigen, dass sich Antimon wie ein „ordentliches“ Zintl-Klemm-Element verhalten kann. Anschließend untersuchen wir Antimonphasen mit ungewöhnlichen linearen 1D-Ketten und quadratischen 2D-Schichten, wobei wir die zuvor angedeuteten Verallgemeinerungen zum Elektronenzählen einführen. Wir beenden diesen Abschnitt mit der Analyse der seitliche Verknüpfung von zwei linearen 1D-Ketten zu 1D-Leitern.

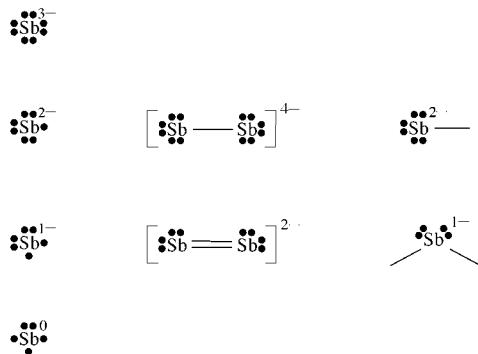
3.1. Klassische Geometrien: 0D-Sb₂-Paare und -Sb₄-Quadrate

Die am häufigsten vorkommende Antimonteilstruktur mit einer Sb-Sb-Bindung ist das Sb₂-Paar. Theoretisch kann jedes Atom dieses Paars sieben, sechs oder fünf Elektronen aufweisen, was formal Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen entspricht (Schema 1). Allerdings sind π -Wechselwirkungen bei schwereren Elementen schwach sowie selten, und normalerweise sind nur σ -gebundene Verbindungen bekannt. Die Bindungen von Sb₂-Fragmenten in derartigen Phasen sind typischerweise 2.80–2.90 Å lang. Zu Vergleichszwecken sei die Länge einer eindeutigen Einfachbindung in $(\text{CH}_3)_2\text{Sb}=\text{Sb}(\text{CH}_3)_2$ (2.87 Å) – einem molekularen Hydrazin-analogon – genannt. Über die erste Sb-Sb-Doppelbindung

Tabelle 1. Strukturen der Antimonteilnetze in verschiedenen Verbindungen.

Verb./Ref.	Strukturtyp	klassisch	Strukturmuster
Ba_5Sb_4 ^[245]	Sm_5Ge_4	0D-Paare, Atome	
$\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Sb}_4$ ^[246]	$\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Sb}_4$	0D-Paare, Atome	
Zn_4Sb_3 ^[247, 248]	Zn_4Sb_3	0D-Paare, Atome	
ZnSb ^[249]	CdSb	0D-Paare	
$\text{EuNi}_{1.51}\text{Sb}_2$ ^[250]	ThCr_2Si_2	0D-Paare	
CoSb_2 ^[74]	CoSb_2	0D-Paare	siehe Text
$\text{Ca}_{11}\text{Sb}_{10}$ ^[251]	$\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$	0D-Quadrat, Paare, Atome	
CoSb_3 ^[33]	CoAs_3	0D-Quadrat	
$\text{REM}_4\text{Sb}_{12}$ ^{[a][30, 31]}	CoAs_3	0D-Quadrat	
Ba_2Sb_3 , ^[36] Eu_2Sb_3 , ^[37] Sr_2Sb_3 , ^[38]	Sr_2Sb_3	0D-Sb ₆ -Zickzackeinheiten	
KSb ^[39]	LiAs	1D-Helixketten	
RbSb ^[252]	NaP	1D-Helixketten	
CaSb_2 , ^[253] EuSb_2 , ^[40]	CaSb_2	1D-Zickzackketten	
KSb_2 , ^[254]	KSb_2	1D-Band; kantenverknüpfte Sb ₆ -Oktaeder	
BaSb_3 , ^[43]	BaP_3	2D-2,3-verknüpfte Netze	
Sb ^[44]	As	2D-3-fach verknüpfte Netze	
$\text{Eu}_{14}\text{MnSb}_{11}$, ^[49]	$\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$	0D-Atome	lineare 0D-Sb ₃ -Einheiten
CrSb_2 , ^[255] FeSb_2 , ^[72] CoSb_2 , ^[256] NiSb_2 , ^[257]	FeS_2	0D-Paare	siehe Text
Li_2Sb ^[15]	Li_2Sb	0D-Paare	lineare 1D-Ketten
U_3MSb_5 ($\text{M} = \text{Ti, V, Cr, Mn}$), ^[12]	„Anti“-Hf ₃ Sn ₃ Cu	0D-Atome	lineare 1D-Ketten
La_3MSb_5 ($\text{M} = \text{Zr, Hf}$), ^[58]	„Anti“-Hf ₃ Sn ₃ Cu	0D-Atome	lineare 1D-Ketten
LaSb_2 , CeSb_2 , SmSb_2 , ^[62, 258-260]	SmSb_2	0D-Paare	quadratische 2D-Schichten
LaCrSb_3 , ^[58] CeCrSb_3 , ^[261]	CeCrSb_3	0D-Paare, Atome	quadratische 2D-Schichten
BaCu_2Sb_2 , ^[262]	BaCu_2Sb_2	0D-Paare, Atome	quadratische 2D-Schichten
EuCu_2Sb_2 , ^[262] $\text{LaNi}_{1.51}\text{Sb}_2$, ^[250]	CaBe_2Ge_2	0D-Atome	quadratische 2D-Schichten
REM_xSb_2 ^{[b][13, 64-70]}	ZrCuSi_2	0D-Atome	quadratische 2D-Schichten
YbSb_2 , ^[61]	ZrSi_2	1D-Zickzackketten	quadratische 2D-Schichten
$\text{M}_6\text{M}'\text{Sb}_{15}$ ($\text{M} = \text{La, Ce}; \text{M}' = \text{Mn, Cu, Zn}$), ^[71]	$\text{La}_6\text{MnSb}_{15}$	0D-Atome, 1D-Sb ₃ -Streifen, 3D-Sb ₁₀ -Netz	quadratische 2D-Schichten
ZrSb_2 , ^[105]	Co_2Si	1D-Sb ₄ -Streifen	
ZrSb_2 , ^[106]	ZrSb_2	1D-Sb ₆ -Streifen	

[a] RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu; M = Fe, Ru. [b] RE = Seltenerdelement; M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pt, Pd, Cd, Ag, Au.



Schema 1.

(2.64 Å) in einer Molekülverbindung wurde ebenfalls berichtet.^[25]

Die überwiegende Mehrheit der Antimonphasen, die lediglich Sb-Sb-Paare und Sb-Atome enthalten, erfüllen die Zintl-Klemm-Regeln. Liegt also ein Elektronenoktett vor, so sollte ein isoliertes Sb-Atom und eins eines Paares drei- bzw. zweifach negativ geladen sein. Wir betrachten nun Ba_5Sb_4 (Nr. 1 in Tabelle 1). Die Struktur ist nicht gezeigt, sie enthält vier Sb-Atome pro Formeleinheit, von denen zwei isoliert und zwei als Paar vorliegen. Die Ladungen in Ba_5Sb_4 können folgendermaßen zugeordnet werden: $(\text{Ba}_5)^{10+}(\text{Sb}_2^{\text{Atom}})^6-(\text{Sb}_2^{\text{Paar}})^4-$. Der Sb-Sb-Abstand im Paar beträgt 2.89 Å und liegt damit im für Einfachbindungen üblichen Bereich. Im Folgenden verwenden wir die Bezeich-

nung „Atom“ für ein isoliertes oder einzelnes Atom in einer Struktur. Ähnlich können die formalen Ladungen bei $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Sb}_4$ (Nr. 2 in Tabelle 1) basierend auf den Multiplizitäten der Sb-Lagen in der Kristallstruktur zugeordnet werden: $(\text{Li}_4)^{4+}(\text{Sr}_3)^{6+}(\text{Sb}_2^{\text{Atom}})^6-(\text{Sb}_2^{\text{Paar}})^4-$. Bei diesen einfachen Zuordnungen werden Kenntnisse über die Struktur der Phase vorausgesetzt, die somit Bestandteil eines typischen (und produktiven) in sich nahezu geschlossenen Erklärungsansatzes sind.^[26]

Auch isolierte Sb₄-Quadrat treten bei Antimonphasen recht häufig auf. Vervollständigt man die Elektronen an jedem Sb-Atom eines Sb₄-Quadrats zu einem Oktett, erhält man eine formale Ladung von -1 für jedes Sb-Atom.^[27] Beispielsweise enthält $\text{Ca}_{11}\text{Sb}_{10}$ ein isoliertes Sb₄-Quadrat, vier Sb₂-Paare und acht Sb-Atome pro zwei Formeleinheiten (Abbildung 1). Wendet man die Zintl-Klemm-Regeln an, sollten diese molekularen Einheiten die Ladungen -1, -2 bzw. -3 aufweisen. Berücksichtigt man auch die Multiplizitäten der verschiedenen Atome in der Kristallstruktur, lässt sich eine einfache Ladungszuordnung durchführen: $(\text{Ca}_{22})^{44+}(\text{Sb}_4^{\text{Quadrat}})^4-(\text{Sb}_8^{\text{Paar}})^{16-}(\text{Sb}_8^{\text{Atom}})^{24-}$.

Übergangsmetallzentren führen zu komplizierteren Bindungsmustern bei Antimonphasen mit der recht populären und faszinierenden Skutterudit-Struktur^[28-31] (CoAs₃-Typ). Detaillierte Beschreibungen der Bindungsverhältnisse in diesen faszinierenden Festkörpern finden sich in den Originalarbeiten von Jung, Whangbo und Alvarez^[32] sowie von Jeitschko und Mitarbeitern.^[31]

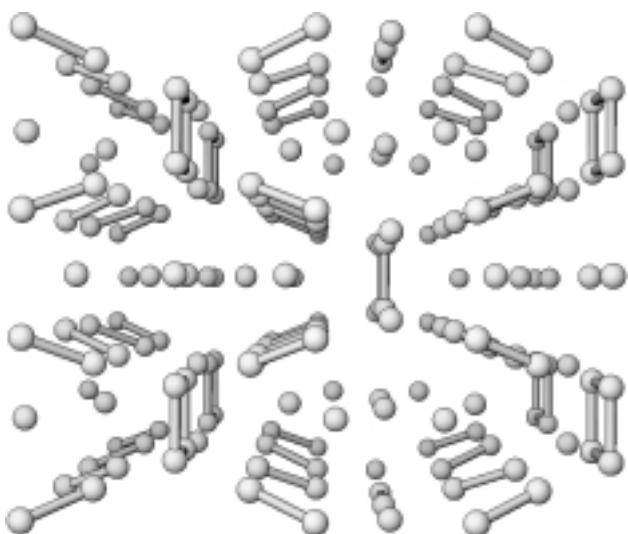
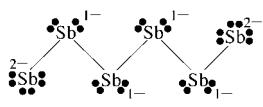


Abbildung 1. Perspektivische Ansicht des Antimonteilnetzes der $\text{Ca}_{11}\text{Sb}_{10}$ -Struktur.

Etwas einfacher sind die Bindungsverhältnisse bei CoSb_3 , einer binären Verbindung vom Skutterudit-Typ.^[33] Ordnet man den Antimonatomen in Quadraten die Ladung -1 zu (klassische, isolierte Sb_4^{4-} -Quadrat), so erhält das Cobaltatom in CoSb_3 die Wertigkeit $+3$.^[31, 32] Diese d^6 -Elektronenkonfiguration an einem oktaedrisch koordinierten Cobaltatom erfüllt die 18-Elektronen-Regel. Daher erwartet man für CoSb_3 Halbleitereigenschaften, die für die isoelektronischen Verbindungen CoP_3 , RhAs_3 , IrAs_3 , IrSb_3 und einige andere ternäre Skutterudite bereits nachgewiesen wurden.^[34, 35]

3.2. Klassische Geometrien: Zickzackketten

Die Kristallstrukturen von Ba_2Sb_3 ,^[36] Eu_2Sb_3 ,^[37] und Sr_2Sb_3 ^[38] enthalten isolierte Sb_6 -Zickzackketten (Schema 2). Die Sb-Sb-Bindungslängen liegen zwischen 2.86 und 3.00 Å.



Schema 2.

Geht man bei jedem Antimonatom der Kette von einem Elektronenoktett aus, lassen sich die Ladungen folgendermaßen zuordnen: $(\text{Ba}_2)^{4+}\text{Sb}^{2-}\text{Sb}^-\text{Sb}^-$. Diese Verbindung fügt sich demnach in das Zintl-Klemm-Konzept ein.

Im Unterschied zu diesen isolierten Sb_6 -Einheiten sind die Zickzackketten, die wir nun beschreiben, ausgedehnte 1D-Anordnungen. In Abbildung 2 ist eine perspektivische Ansicht des Antimonteilgitters von KSB gezeigt.^[39] Die Antimonatome bilden eine Helix mit Sb-Sb-Bindungen von 2.83 und 2.88 Å Länge. Nimmt man für die Kaliumatome die natürliche Ladung von $+1$ an, erhalten die Antimonatome die Ladung -1 . Sb^- -Zentren sind mit Te-Zentren isoelektronisch, und die Struktur dieses Elements enthält auch helicale Ketten. In RbSb (Tabelle 1) bilden die Sb^- -Zentren ebenfalls helicale Ketten, allerdings mit einer etwas anderen Konformation.

In CaSb_2 und EuSb_2 (Tabelle 1) sind die Sb-Zickzackketten anders als in KSB und RbSb planar. Eine perspektivische

Ansicht der Kristallstruktur von EuSb_2 ist in Abbildung 3 gezeigt. Der Sb-Sb-Abstand in diesen Ketten beträgt 2.93 Å. Auch diese Verbindungen sind klassisch, da die Kationen zweiwertig sind (dies wurde bei der Europiumverbindung durch magnetische Messungen nachgewiesen^[40]). Für die Sb-Zentren führt dies zu einer Ladung von -1 , was mit einer Zweifachkoordination in Einklang wäre. In Abbildung 3 ist zu sehen, dass die Sb-Ketten planar sind.

Warum sind derartige Sb-Ketten manchmal helical, manchmal hingen planar? Ein Hinweis ist der kürzeste Abstand zwischen den Ketten in der horizontalen Ebene von 3.54 Å (Abbildung 3), aus dem auf eine Sekundärwechselwirkung geschlossen werden kann^[41, 42] (die nahezu lineare Sb-Sb \cdots Sb-Anordnung stützt diese Vermutung). Wenn wir die Kristallstrukturen von YbSb_2 und SmSb_2 untersuchen, werden wir die Möglichkeit in Betracht ziehen, 1D-Zickzackketten zu quadratischen Gittern zu verknüpfen.

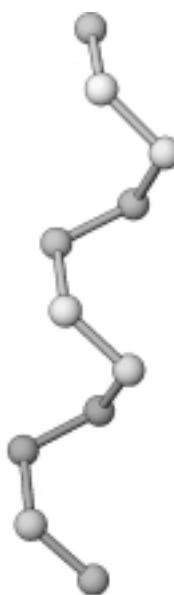


Abbildung 2. Perspektivische Ansicht des Antimonteilnetzes der KSB-Struktur.

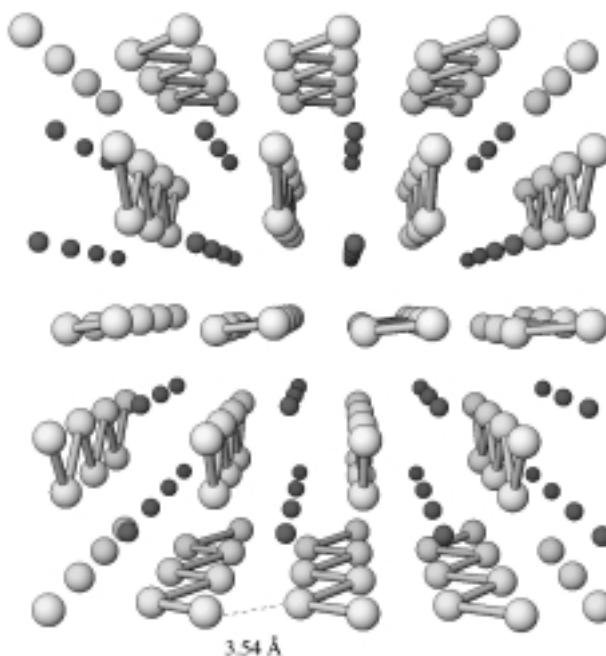


Abbildung 3. Perspektivische Ansicht der Struktur von kristallinem EuSb_2 . Eu = kleine, dunkle Kugeln; Sb = große, helle Kugeln.

3.3. Klassische Geometrien: 2D-Strukturen

In diesem Abschnitt beschreiben wir zwei Strukturen: die von BaSb_3 ^[43] und die von elementarem Antimon.^[44] In der Bariumverbindung ist ein 2,3-verknüpftes 2D-Antimonnetz enthalten (Abbildung 4). Wie im Fall der oben beschriebenen Bänder werden dreifach verknüpfte Antimonatome als neu-

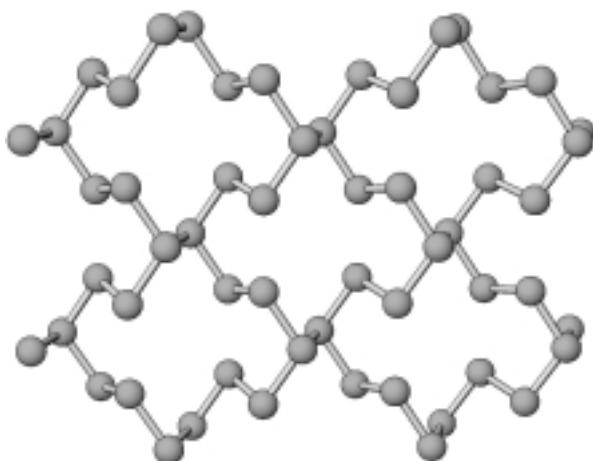


Abbildung 4. Perspektivische Ansicht der Antimonteilstruktur in kristallinem BaSb_3 .

trale und zweifach verknüpfte als einfach negativ geladene Zentren (Sb^-) gezählt. Berücksichtigt man die Multiplizitäten in der Kristallstruktur, so ergibt sich die Ladungsformel $\text{Ba}^{2+}\text{Sb}^0(\text{Sb}_2)^2-$. Die Sb-Sb-Bindungen sind im Kristall etwa 2.85 Å lang und weisen damit einen üblichen Wert auf. In dieser Verbindung ist Antimon ein Element, dass die Zintl-Klemm-Regeln in jeder Hinsicht gut erfüllt.

Die Kristallstruktur von elementarem Antimon, das im As-Typ vorliegt, ist leicht zu verstehen und weist einige interessante Merkmale auf (Abbildung 5). Ignoriert man einmal

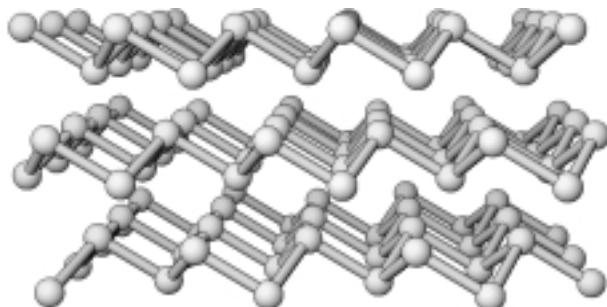


Abbildung 5. Perspektivische Ansicht der Struktur von elementarem Antimon.

den Sb-Sb-Abstand zwischen zwei Schichten (3.34 Å), kann man von neutralen, dreifach verknüpften Antimonatomen ausgehen, die eine 2D-Schicht bilden, wobei jedes Antimonatom pyramidal umgeben ist. Zwei Strukturdetails stören diese Vorstellung allerdings. Der Abstand zwischen zwei Antimonatomen benachbarter Schichten ist mit 3.34 Å beträchtlich kleiner als der $\text{Sb} \cdots \text{Sb}$ -van-der-Waals-Abstand. Innerhalb der Schichten fällt die leichte Vergrößerung des Sb-Sb-Abstandes auf 2.90 Å auf – in BaSb_3 sind die Antimonatome in den Schichten 2.85 Å voneinander entfernt. Diese Befunde weisen auf das Vorhandensein von Sekundärwechselwirkungen zwischen den Schichten hin, die etwas schwächere Bindungen in den Schichten bedingen. Wir wiesen bereits darauf hin, dass ähnliche Wechselwirkungen zwischen den Zickzackketten von CaSb_2 und EuSb_2 vorhanden sind. Unter hohem Druck (6–7.5 Gpa) geht elementares Antimon

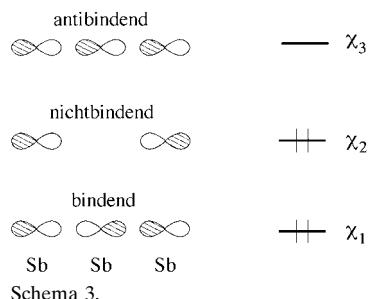
eine Phasenumwandlung^[45] zu einer einfachen kubischen Struktur ein (Po-Typ), was zu gleichen Sb-Sb-Abständen in und zwischen den Schichten führt (2.99 Å). Durch Abschrecken (Quenching) aus dem flüssigen und dem gasförmigen Zustand ist kubisches Antimon auch als metastabile Phase hergestellt worden.^[46] In dieser Phase sind die Sb-Sb-Bindungen 3.16 Å lang und damit länger als in der Hochdruckmodifikation. Man könnte davon sprechen, dass kubisches Antimon^[47] durch eine Peierls-Verzerrung in arsenartiges Antimon übergegangen ist.^[18] Diese Interpretation werden wir im theoretischen Teil (Abschnitt 6) wieder aufgreifen.

Die vorangegangenen Abschnitte machen die bemerkenswerte Häufigkeit der „normalen“ Zintl-Klemm-Bindungsverhältnisse in Antimonverbindungen deutlich. Allerdings sind Verbindungen dieses Elementes nicht auf klassische Strukturen beschränkt. Im Folgenden untersuchen wir die vielen Antimonphasen mit nichtklassischen Sb-Teilgittern.

3.4. Hypervalenzgeometrien: lineare Ketten

Als die einfachste nichtklassische Antimonteilstruktur könnte man die von $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$ ^[48] ansehen (siehe auch $\text{Eu}_{14}\text{MnSb}_{11}$ ^[49]), die lineare Sb_3 -Einheiten aufweist. Vernünftigerweise sieht man die Aluminiumatome als dreifach positiv geladen an, sodass die Kationenladung pro Formeleinheit +31 beträgt. Bei $\text{Eu}_{14}\text{MnSb}_{11}$ geht man von zweifach positiven Europium- und dreifach positiven Manganzentren aus. In beiden Strukturen sind acht isolierte Antimonatome enthalten, die 24 negative Ladungen zum Ausgleich beisteuern. Demzufolge sollten die Sb_3 -Gruppen eine Ladung von -7 aufweisen. Die Sb_3^{7-} -Einheit ist isoelektronisch mit I_3^- und XeF_2 , die klassische hypervalente oder elektronenreiche Vier-Elektronen-drei-Zentren-Bindungs-Spezies sind. Die Linearität der Sb_3 -Einheit sowie die langen Sb-Sb-Bindungen (3.20 Å in $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$, 3.26 Å in $\text{Eu}_{14}\text{MnSb}_{11}$) sind mit einer derartigen Beschreibung in Einklang. Kauzlarich, Fong und Gallup führten Pseudopotential-Planewave-Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen^[50] am strukturell analogen $\text{Ca}_{14}\text{GaAs}_{11}$ ^[51] durch. Die Ergebnisse dieser Rechnungen stimmten vollkommen mit dem Vorhandensein von hypervalenten As_3^{7-} -Einheiten überein.

An dieser Stelle ist es angebracht, ein Wort über den allgemeinen Gerüstaufbau von Hypervalenz- oder Vier-Elektronen-drei-Zentren-Bindungen zu verlieren. Mehrzentrenbindungen sind die natürliche Erweiterung des Konzepts der kovalenten Elektronenpaarbindungen auf elektronenarme und elektronenreiche Systeme. Im Zusammenhang mit den zuletzt genannten wurde dies erstmals von Rundle für I_3^- (sowie XeF_2) beschrieben.^[52–54] Der Leser sei auch auf die bedeutende Arbeit von Musher verwiesen.^[55] Sind nur die p-Orbitale der terminalen Atome (wie hier gezeigt wird) oder Hybridorbitale ähnlicher Symmetrie und nur ein p-Orbital des Zentralatoms beteiligt, so liegt der in Schema 3 gezeigte Satz von MOs vor. Im Vier-Elektronen-System (nur p-Orbitale vom σ -Typ werden berücksichtigt) sind die Niveaus χ_1 und χ_2 besetzt. Das Bindungsschema wird durch Hinzunahme eines s-Orbitals am Zentralatom leicht modifiziert. In diesem



Fall ist χ_2 wegen der phasenverschobenen Beimischung des zentralen s-Orbitals leicht antibindend.

Dieses Bindungsmuster könnte als einfache Beschreibung der axialen Bindungen in PF_5 , SF_4 und BrF_3 genutzt werden, obwohl die Hypervalenz in PF_5 von Häser angezweifelt wurde.^[56] Bei quadratisch-planaren Systemen (XeF_4 , TeBr_4^{2-}) gibt es zwei zueinander senkrechte Bindungen dieses Typs und im oktaedrischen oder verzerrt oktaedrischen XeF_6 (und in SbX_6^{3-}) gar drei.^[57] SF_6 und SbX_6^{3-} enthalten zwei Elektronen weniger; dennoch weisen diese Verbindungen ebenfalls ähnliche oktaedrische Umgebungen auf.^[57]

Manche lehnen die Bezeichnung hypervalent ab. Wir sehen sie als historische und heuristisch nützliche Kategorisierung von Bindungsverhältnissen in elektronenreichen Systemen an und verwenden sie gleichbedeutend mit der Bezeichnung elektronenreiche Mehrzentrenbindung. Derartige Bindungen liegen in Sb_3^{7-} vor und, wie wir sehen werden, auch in linearen Anordnungen sowie in quadratischen Netzen und kubischen Teilgittern von Antimoniden.

Wir kehren nun zu unserer Durchsicht von Bindungstypen bei Antimonverbindungen zurück. Ausgedehnte lineare Ketten aus Antimonatomen gibt es in Li_2Sb ,^[15] U_3MSb_5 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$),^[12] La_3MSb_5 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$)^[58] und anderen Antimonphasen. Eine perspektivische Ansicht der Struktur von Li_2Sb ist in Abbildung 6 gezeigt. In dieser Struktur sind zwei Sorten von Antimonatomen enthalten – Sb-Sb-Paare sowie

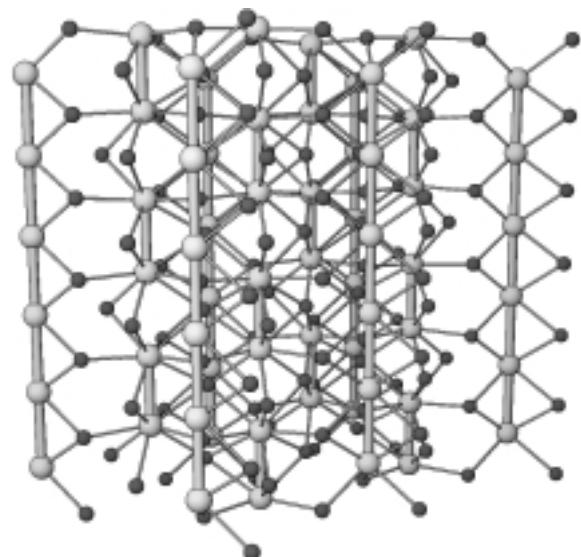


Abbildung 6. Perspektivische Ansicht der Struktur von kristallinem Li_2Sb . Li = kleine, dunkle Kugeln; Sb = große, helle Kugeln.

lineare 1D-Ketten – und beide sind mit gleicher Häufigkeit vorhanden. Die Sb-Sb-Paare sind auch zu einer Kette gestapelt, aber der Sb-Sb-Abstand zwischen den Paaren beträgt 3.56 Å, der Sb-Sb-Abstand im Sb_2 -Paar hingegen nur 2.97 Å. In den linearen Ketten sind alle Sb-Sb-Bindungen 3.26 Å lang. Im Vergleich zu einer Sb-Sb-Einfachbindung ist dies zwar ein großer Abstand, es handelt sich aber eindeutig um eine bindende Wechselwirkung. Ordnet man den Lithiumionen die Ladung +1 und den Antimonatomen in den Paaren die Ladung -2 zu, so muss auch für die Antimonatome in den Ketten die Ladung -2 vergeben werden.

Bevor wir diese Zuordnung im theoretischen Teil besprechen, sollten wir nochmals erwähnen, dass Jeitschko und Mitarbeiter,^[12, 13] Nesper^[14] sowie Mar und Mitarbeiter^[58] auf der Grundlage von empirischen Befunden postulierten, dass lange Sb-Sb-Bindungen als halbe Bindungen verstanden werden sollten (d.h. ein Elektron pro Bindung). Unter der impliziten Annahme dreier weiterer freier Elektronenpaare an jedem Sb-Zentrum erhielten diese Autoren die Ladung -2 für jedes Antimonatom einer linearen Kette, d.h. drei freie Elektronenpaare sowie ein bindendes Elektron pro Antimonatom. Wir werden später eine formalere theoretische Analyse dieses Postulats liefern.

Im theoretischen Teil werden wir ebenfalls die Bildung von Sb_2^{4-} -Paaren als Ergebnis einer Peierls-Verzerrung (Paa rungsverzerrung) in einer linearen 1D-Sb²⁻-Kette mit halb gefülltem Band berücksichtigen. Überraschend ist das Vor handensein von Peierls-verzerrten sowie unverzerrten Ketten im selben Kristall. Allein schon die geometrischen Details dieser faszinierenden Struktur legen nahe, dass die Potential hyperfläche der Peierls-Verzerrung von Sb-Netzen recht flach sein sollte.

1D-Antimonketten sind auch in U_3MSb_5 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$),^[12] und La_3MSb_5 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$)^[58] vorhanden. Die Sb-Sb-Bindungen in den linearen Ketten sind auch hier mit Werten um 3.17 Å bei den Uran- und mit 3.06 Å bei den Lanthanverbindungen recht lang. In Abbildung 7 ist eine perspektivische Ansicht der Struktur von La_3ZrSb_5 gezeigt. Bei zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle könnte man annehmen, dass die Kationen $6 \times (+3) + 2 \times (+4) = 26$ Elektronen an das anionische Gerüst abgeben. In der Kristallstruktur liegen zwei Arten von Antimonatomen vor: isolierte Atome, die den Antimonteil der Ketten aus flächenverknüpften ZrSb_3 -Okta

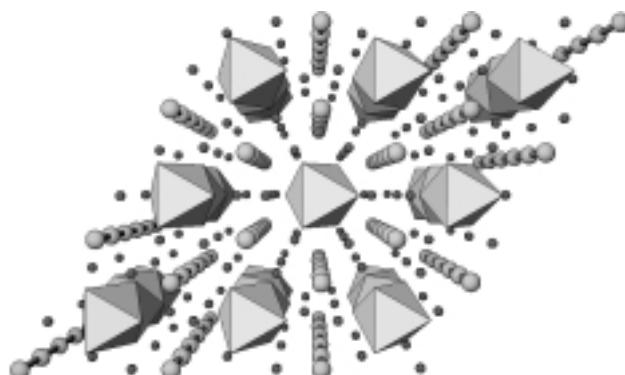


Abbildung 7. Perspektivische Ansicht der Struktur von kristallinem La_3ZrSb_5 . La = kleine, dunkle Kugeln; Sb = große, helle Kugeln; ZrSb₃-Oktaeder sind in Polyederdarstellung gezeigt.

edern bilden, sich auf einer sechszähligen Wyckoff-Lage befinden und so eine Ladung von $6 \times (-3) = -18$ zur Gesamtladungsbilanz beitragen, und die in den linearen Antimonketten, die sich auf vierzähligen Lagen befinden, sodass jedes dieser Antimonatome zwei negative Ladungen beisteuern sollte, um eine neutrale Elementarzelle zu erhalten.^[58]

Zwei negative Ladungen pro Antimonatom in derartigen linearen Ketten wurden auch für La_3MSb_5 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Hf}$)^[58] und U_3TiSb_5 postuliert.^[12] Eine eindeutige Zuordnung der Ladungen für das Mangananalogon von U_3TiSb_5 war nicht möglich.^[12] Die Sb-Sb-Bindungslängen der Antimonatome in linearen 1D-Ketten variieren von Verbindung zu Verbindung stark (z.B. 3.26 Å in Li_2Sb und 3.06 Å in La_3MSb_5 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$)).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass es einige Antimonphasen mit linearen Antimonanordnungen gibt. Eine Elektronenzahl von sieben pro Antimonatom in linearen 1D-Sb-Ketten scheint für diese Strukturen vernünftig. In diesen Ketten sind die Sb-Sb-Bindungen beträchtlich länger als eine Sb-Sb-Einfachbindung.

Zu den längeren Sb-Sb-Bindungen in den hier beschriebenen linearen Anordnungen und in den noch zu erwähnenden quadratischen Netzen eine abschließende Bemerkung: In diesen Bindungslängen spiegeln sich die Hypervalenzbindungen wider, die schwächer sind als gewöhnliche Elektronenpaarbindungen (man vergleiche beispielsweise den I-I-Abstand von 2.90 Å in I_3^- mit dem im zweiatomigen I_2 (2.76 Å)). Auch müssen Beziehungen zur Donor-Acceptor-Beschreibung der Bindungen und der „sekundären Wechselwirkungen“, wie sie in vielen Kristallstrukturen vorkommen, aufgestellt werden. Diese Bindungsverhältnisse sind Beispiele für Wechselwirkungen im Übergangsbereich zwischen kovalenten Bindungen und Wechselwirkungen zwischen geschlossenen Schalen. Dieses Thema wurde von uns^[59] und von anderen^[60] an anderer Stelle bereits detailliert behandelt.

3.5. Hypervalenzgeometrien: quadratische Netze

Für einen bequemen Einstieg in die Diskussion quadratischer Antimonnetze führen wir uns nochmals die Strukturen von CaSb_2 und EuSb_2 vor Augen (Tabelle 1). Wir erwogen bereits die Möglichkeit, dass die in Abbildung 3 gezeigten horizontalen Zackenketten eine quadratische Schicht bilden. Tatsächlich findet genau dies bei YbSb_2 statt (Abbildung 8).^[61] Genaugenommen sind die „quadratischen“ Schichten in YbSb_2 leicht gewellt, wobei die Sb-Sb-Sb-Winkel in der Schicht 93° und 86° betragen. Die Sb-Sb-Bindungen sind beträchtlich länger (3.12 Å) als die in den Zackenketten von kristallinem EuSb_2 (2.93 Å).

Die magnetischen Suszeptibilitäten der Ytterbiumatome in YbSb_2 stimmen mit dem Vorliegen von Yb^{2+} -Ionen überein; Yb^{3+} -Ionen sind nur zu einem geringen Teil vorhanden (2%). Ordnet man den Antimonatomen in den Zackenketten die Ladung -1 zu (Abbildung 8), so müssen auch die Antimonatome in den ungefähr quadratischen Schichten diese Ladung aufweisen (es sind genauso viele Antimonatome in den Ketten wie in den quadratischen Schichten vorhanden). Ähnlich wie lineare Sb^{2-} -Ketten eine Peierls-Verzerrung zu

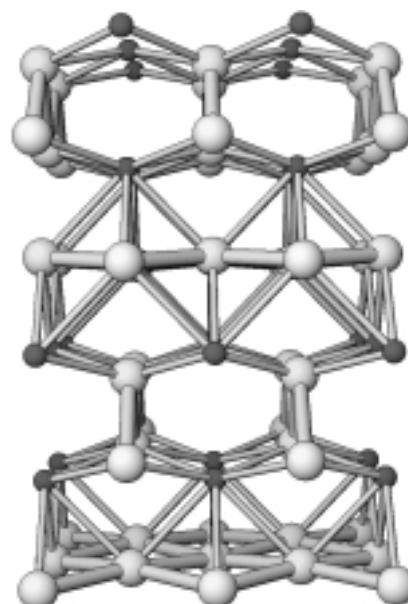


Abbildung 8. Perspektivische Ansicht der Struktur von kristallinem YbSb_2 . Yb = kleine, dunkle Kugeln; Sb = große, helle Kugeln.

relativ isolierten, klassischen Sb_2^{4-} -Paaren eingehen können (siehe die Beschreibung von Li_2Sb in Abschnitt 3.4) ist dies bei quadratischen Schichten aus Sb^- -Zentren möglich, die in klassische Zackenketten aus Sb^- -Zentren übergehen (zwischen denen immer noch Sekundärwechselwirkungen bestehen können). Dies geschieht bei YbSb_2 hingegen nicht. Tremel und Hoffmann wiesen bereits darauf hin, dass das Vorhandensein einer kleinen Menge Yb^{3+} -Ionen in YbSb_2 die Verzerrung zu einer Zackenkette verhindert.^[19] Um dies detailliert erklären zu können, müssen die elektrostatischen Wechselwirkungen im Gitter ebenfalls berücksichtigt werden.

Die Kristallstrukturen von EuSb_2 und YbSb_2 geben Anlass zu der Frage, was aus einem derartigen Antimonnetz wird, wenn man ein zweiwertiges Seltenerdmetallion (RE) durch ein dreiwertiges ersetzt. Geht man von der EuSb_2 -Struktur aus (Abbildung 3), so bieten sich zwei Möglichkeiten an. Durch die Reduktion mit einem Elektron auf zwei Antimonatome könnte eine der beiden Arten von Zackenketten zu isolierten Paaren aufbrechen ($\text{RE}^{3+}(\text{Sb}^{\text{Zack}})^-(\text{Sb}^{\text{Paar}})^{2-}$). Befinden sich die so gebildeten $(\text{Sb}_2^{\text{Paar}})^{4-}$ -Paare in geeigneten Anordnungen zueinander, könnten sie sich zu einer linearen Antimonkette verbinden. Alternativ könnte man mit der YbSb_2 -Struktur beginnen, die nahezu quadratische Schichten und Zackenketten aufweist. Vermutlich würden bei der Reduktion die schwächeren Hypervalenzbindungen in den quadratischen Schichten eher brechen als die klassischen Bindungen der Zackenketten. Demzufolge ist anzunehmen, dass die Hypervalenzbänder, die nur teilweise gefüllt sind, leichter zusätzliche Elektronen aufnehmen, als die energetisch wahrscheinlich hoch liegenden leeren antibindenden Orbitale der klassischen Zackenketten.

Weder die eine noch die andere Alternative liegt in der Kristallstruktur von SmSb_2 vor (Abbildung 9)! Den Ergebnissen magnetischer Messungen an der isostrukturellen Cerverbindung CeSb_2 zufolge liegen dreiwertige Seltenerdionen vor.^[62] Auch von anderen Seltenerdmetallen nimmt

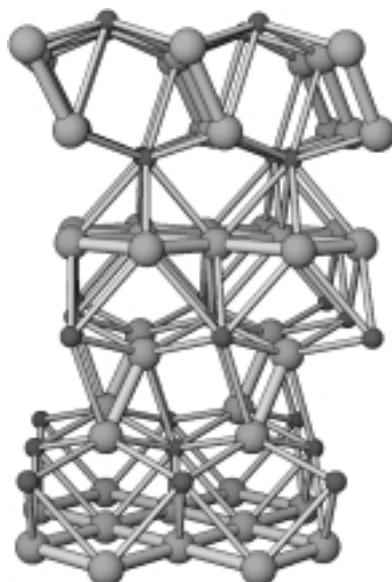


Abbildung 9. Perspektivische Ansicht der Struktur von kristallinem SmSb_2 . Sm = große, dunkle Kugeln; Sb = kleine, helle Kugeln.

man an, dass sie in ihren Diantimoniden in Form dreiwertiger Zentren vorliegen (Lanthan bildet ebenfalls eine isostrukturelle Phase). Die SmSb_2 -Struktur lässt sich gut von der YbSb_2 -Struktur durch Brechen der Zickzackketten zu isolierten Paaren ableiten. Das etwa quadratische Gitter von YbSb_2 ist in SmSb_2 nahezu ideal (die Sb-Sb-Abstände in den Schichten betragen 3.03 und 3.09 Å). Der Sb-Sb-Abstand von 2.79 Å in den Sb₂-Paaren liegt im für Sb-Sb-Einfachbindungen gewohnten Bereich. Auch hier stimmt die Elektronenzahl mit der Ladung –1 für die Antimonatome in den „quadratischen“ Schichten überein ($\text{Sm}^{3+}(\text{Sb}^{\text{Schicht}})^-(\text{Sb}^{\text{Paar}})^{2-}$).

Ideale quadratische Antimonschichten liegen in kristallinem BaZnSb_2 ^[63] von (Abbildung 10). Die Zinkatome sind

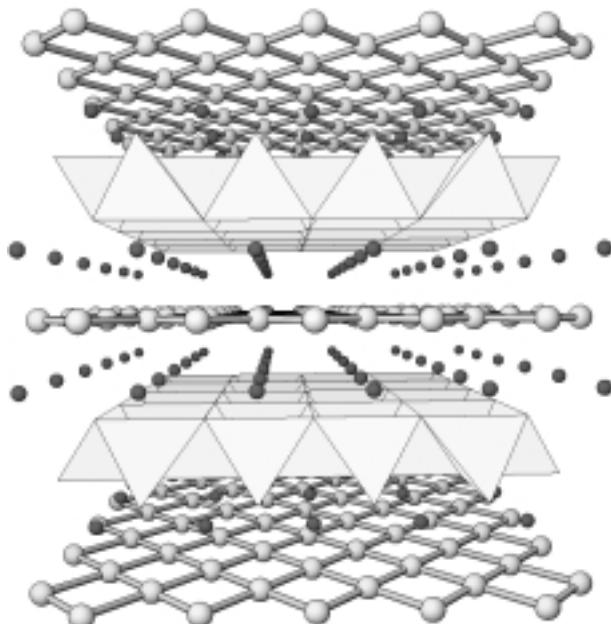


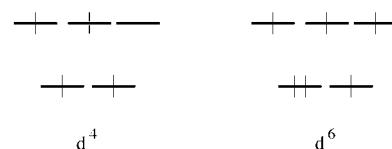
Abbildung 10. Perspektivische Ansicht der Struktur von kristallinem BaZnSb_2 . Ba = kleine, dunkle Kugeln; Sb = große, helle Kugeln; ZnSb₄-Tetraeder sind in Polyederdarstellung gezeigt.

von isolierten Antimonatomen tetraedrisch umgeben. Der kürzeste Sb-Sb-Abstand zwischen isolierten Antimonatomen beträgt 4.49 Å, was eindeutig als nichtbindend einzuordnen ist. Die Sb-Sb-Bindungen in den quadratischen Schichten sind recht lang (3.24 Å), was mit dem bei anderen quadratischen Schichten aufgefallenen Trend in Einklang ist. Ausgehend von zweiwertigen Barium- und Zinkzentren sollte wiederum eine negative Ladung auf jedes Antimonatom in den quadratischen Schichten entfallen, sodass folgende Ladungsverteilung anzunehmen ist: $\text{Ba}^{2+}\text{Zn}^{2+}(\text{Sb}^{\text{Schicht}})^-(\text{Sb}^{\text{Atom}})^{3-}$.

In vielen anderen Antimoniden sind ideale quadratische Schichten vorhanden. Die meisten dieser Verbindungen^[13, 64–70] weisen die Stöchiometrie REM_xSb_2 auf, wobei RE für ein Seltenerdelement und M für ein Übergangsmetall (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pt, Pd, Cd, Ag, Au) stehen und x normalerweise kleiner oder gleich eins ist. Diese Struktur ist eine Variation der oben erläuterten BaZnSb_2 -Struktur. Die formale Ladung der Seltenerdionen beträgt +3.^[67, 68, 70, 71] Da diese Ladung durch eine Ladung von –3 an den isolierten Antimonatomen ausgeglichen wird (eines der Antimonatome befindet sich in der quadratischen Schicht, eines liegt isoliert vor), werden die formalen Ladungen der Antimonatome in den quadratischen Schichten ausschließlich von der Ladung des M_x -Teils bestimmt. Nimmt man eine negative Ladung am Antimonatom der quadratischen Schicht an – was sich in anderen Fällen als sinnvoll erwiesen hat –, so erhält man ein einfach geladenes Metallion für x nahe eins. Die Strukturen, bei denen dies plausibel ist, sind $\text{LaCu}_{0.82-0.87}\text{Sb}_2$,^[64] REAgSb_2 ,^[67] LaAuSb_2 ^[69] und andere. Liegt x hingegen nahe 0.5, so sollte das Metallion zweifach positiv geladen sein. Für $\text{LaZn}_{0.52}\text{Sb}_2$ scheint dies recht vernünftig zu sein.^[64]

Bei Verbindungen dieser Gruppe mit anderen Übergangsmetallen werden derartige Ladungszuordnungen uneindeutig. Wir beschreiben dies hier am Fall von Manganverbindungen, von denen gute Magnetosuszeptibilitätsdaten vorliegen.^[68, 70] Der x-Wert liegt bei diesen Manganverbindungen zwischen 0.65 und 0.90. Ein magnetisches Moment von $4.3 \mu_B$, das etwa vier ungepaarten Elektronen entspricht, wurde für die Manganatome in $\text{CeMn}_{0.9}\text{Sb}_2$ berechnet (zusätzlich zum magnetischen Moment der Ce^{3+} -Ionen), woraus die Ladung des Manganions zu +3 abgeleitet wurde (d⁴-Konfiguration). Daraus ergibt sich die große negative Ladung von –2.7 für jedes in einer Schicht befindliche Antimonatom. Damit lassen sich die recht kurzen Sb-Sb-Abstände in den Schichten (3.10 Å) allerdings nicht erklären, denn es gibt kaum eine Möglichkeit, $\text{Sb}^{2.7-}$ -Zentren zusammenzuhalten.

Die Manganionen befinden sich in tetraedrischer Umgebung, in der die High-spin-d⁶-Konfiguration ebenfalls zu vier ungepaarten Elektronen führt (Schema 4). Unserer Meinung nach lassen es sowohl die Ergebnisse der magnetischen Messungen als auch die innere Konsistenz der Strukturinformationen über $\text{CeMn}_{0.9}\text{Sb}_2$ zu, den Manganzentren in



Schema 4.

diesen Verbindungen die Oxidationsstufe +1 zuzuordnen. Zugegeben, für Manganionen ist dies keine übliche Oxidationsstufe.

Viele Antimonidstrukturen mit quadratischen und nahezu quadratischen Antimonschichten ergeben also eine – im Sinne der Zintl-Klemm-Regeln – in sich konsistente Ladungsverteilung, wenn man eine einfach negative Ladung jedem Antimonatom einer quadratischen Schicht zuordnet. Dies ist keine unbedingt erforderliche Bedingung, denn den an der eben beschriebenen CeMn_xSb_2 -Phase erhaltenen Ergebnissen zufolge ist der recht große x -Wertebereich (0.65–0.9) ein Hinweis auf teilweise gefüllte Bänder in diesen quadratischen Schichten. Und bei der Behandlung anderer Hauptgruppenelemente werden wir sehen, dass es ähnliche Bereiche für die möglichen Elektronenzahlen gibt. Die pro Antimonatom gezählten sechs Elektronen sind wahrscheinlich nur ein Idealwert, sodass davon auszugehen ist, dass Abweichungen auftreten, wobei zu hoffen ist, dass diese nicht allzu groß sind.

3.6. Andere Geometrien: Verbindungen vom Marcasit- und vom Arsenopyrit-Typ

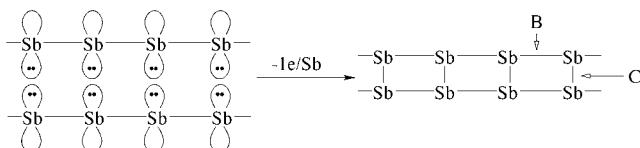
Hybride aus klassischen und hypervalenten Antimonteilnetzen sind in Übergangsmetaldipnictiden mit Marcasit- (FeS_2)-Struktur vorhanden. In Abbildung 11 ist eine perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von FeSb_2 gezeigt.^[72] Man kann das Antimonteilnetz als aus regelmäßigen zu einer 1D-Leiter gestapelten Sb-Sb-Paaren aufgebaut (2.88 Å) interpretieren, wobei die Sb-Sb-Abstände zwischen zwei Paaren 3.18 Å betragen. Alternativ (und vielleicht konventioneller) könnte man die Sb-Sb-Paare als nicht miteinander wechselwirkende Einheiten ansehen. In diesem Fall werden zwei negative Ladungen benötigt, um an jedem Antimonatom

ein Oktett zu bilden, was für die Metallzentren eine Ladung von +4 ergibt. Da die Elektronegativität von Antimon nicht sehr groß ist, fällt die Rechtfertigung einer derart hohen Oxidationsstufe des Übergangsmetallzentrums schwer, zumindest für einige der in Tabelle 2 aufgeführten Metalle. Auch die recht kurzen Sb-Sb-Abstände zwischen zwei Paaren lassen an dieser Erklärung zweifeln.

Tabelle 2. Strukturdaten der Übergangsmetallantimonide vom Marcasit-Typ.

Verb.	CrSb_2 ^[255]	FeSb_2 ^[72]	CoSb_2 ^[256]	NiSb_2 ^[257]
Sb-Sb-Abstand im Paar [Å]	2.85	2.88	2.82	2.88
Sb-Sb-Abstand zwischen Paaren [Å]	3.27	3.19	3.37	3.84

Alternativ kann das Antimonteilnetz in FeSb_2 ausgehend von einer linearen Antimonkette (Sb-Sb 3.19 Å) konstruiert werden. Wie schon in Abschnitt 3.4 postuliert wurde und wie im theoretischen Teil (Abschnitt 4) belegt werden wird, sollte jedes Antimonatom sieben Elektronen aufweisen. Im nächsten Schritt müssen zwei lineare Ketten paarweise zu Leitern verknüpft werden. Dies würde zu starken Abstoßungen zwischen freien Elektronenpaaren führen (Schema 5). Um Sb-Sb-Bindungen zwischen den Ketten bilden zu können, sollte ein Elektron von jedem Antimonatom entfernt werden. Bei diesem Erklärungsansatz würde jedes Antimonatom die Ladung –1 erhalten, was zweifach positive Eisenzentren zur Folge hat. Die entstehenden d^6 -Elektronenkonfigurationen an den oktaedrisch koordinierten Eisenzentren ist mit der 18-Elektronen-Regel in Einklang.



Schema 5.

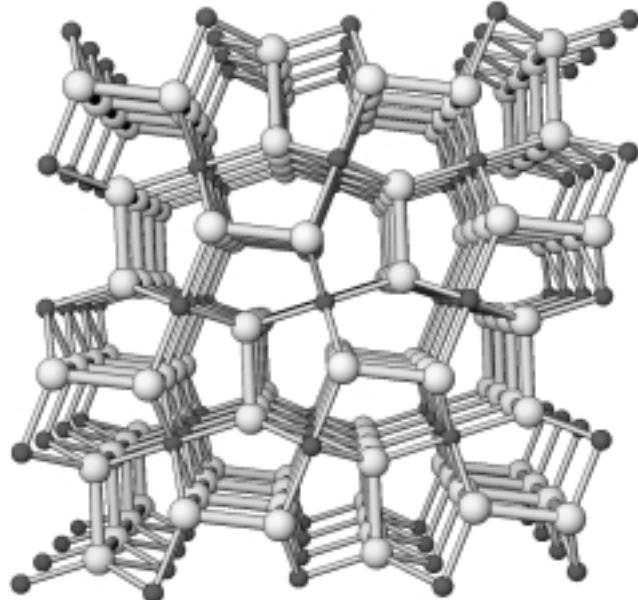
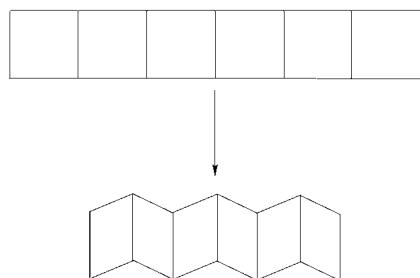


Abbildung 11. Perspektivische Ansicht der Struktur von kristallinem FeSb_2 . Fe = kleine, dunkle Kugeln; Sb = große, helle Kugeln.

Bei Verbindungen mit den anderen in Tabelle 2 aufgeführten Metallen ist die Analyse weniger eindeutig. Der Sb-Sb-Abstand innerhalb eines Paares (Bindung C in Schema 5) variiert in der Reihe Chrom, Cobalt und Nickel. Im Fall der Nickelverbindung könnte die Annahme isolierter Paare gerechtfertigter erscheinen, obschon auch für Nickelionen die Oxidationsstufe +4 ungewöhnlich ist. Geht man hingegen von zweiwertigen Nickelzentren aus, so würde Sb_2^{2-} eine Sb-Sb-Doppelbindung aufweisen, was durch die Sb-Sb-Bindungslänge von 2.88 Å nicht gestützt wird. Experimentelle Hinweise auf die Oxidationsstufen der Metallzentren wären zur Klärung der Bindungsverhältnisse in den Antimonteilnetzen der Diantimonide vom Marcasit-Typ sehr hilfreich. Holseth und Kjekshus^[73] untersuchten die magnetischen Suszeptibilität von Dipnictiden vom Marcasit-Typ, konnten den Übergangsmetallzentren aber keine Oxidationsstufen zuordnen. Die Arsenopyrit-Marcasit-Phasenumwandlung von CoAs_2 und CoSb_2 wurde von Siegrist und Hulliger untersucht.^[74] Diese wiesen einen Phasenübergang nach, die Halbleiternatur dieses Übergangs konnte allerdings nicht

bestätigt werden. Man könnte wegen des teilweise gefüllten p_z -Bandes (wobei z die Kettenachse ist) in den in gleichen Abständen zueinander vorliegenden 1D-Leitern erwarten, dass die Marcasit-Struktur metallische Eigenschaften aufweist (Näheres ist der weiter unten folgenden Beschreibung zu entnehmen).

Zwischen den Strukturen vom Marcasit-Typ und den Zickzackleitern von Hauptgruppenelementen sowie denen von Hauptgruppenelement-Übergangsmetall-Verbindungen kann eine interessante Beziehung aufgestellt werden. Wäre eine lineare Leiter an jedem Antimonatom geknickt, so würde eine Zickzackleiter entstehen (Schema 6). Eine isolierte Zickzackleiter enthält dreifach verknüpfte, klassisch



Schema 6.

gebundene, pyramidalisierte Atome mit jeweils fünf Elektronen. Zickzackleitern könnten zu den charakteristischen vierfach verknüpften Netzen verknüpft werden, die in binären Verbindungen vom BaIn_2 ^[75] und in ternären Verbindungen vom TiNiSi -Typ^[76] vorliegen.

Im nächsten Abschnitt liefern wir theoretisch begründete Argumente für die vorgeschlagenen Elektronenzählregeln bei nichtklassischen hypervalenten Netzen.

4. Theorie: grundlegende Prinzipien

4.1. Annahmen zum Modell

Die Ergebnisse unserer Rechnungen, die in dieser Arbeit durchgängig zur Unterstützung qualitativer Beschreibungen der Bindungsverhältnisse verwendet werden, erhielten wir alle mit der Extended-Hückel(EH)-Methode, die eine Näherungs-MO-Methode ist.^[77–79] Die Parameter für die EH-Rechnungen sind im Anhang (Abschnitt 14) aufgeführt.

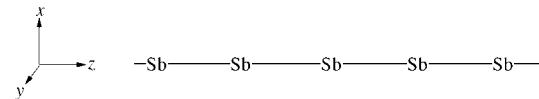
Der Schlüssel zu unserer Analyse ist die Annahme von schwachen π -Wechselwirkungen und einer schwachen, gleichwohl signifikanten s-p-Mischung. Die π -Bindungen zwischen schwereren Hauptgruppenelementen sind bekanntlich schwach, denn bei den E-E-Abständen, die durch die σ -Bindungen vorgegeben werden, können keine starken p-p- π -Bindungen gebildet werden. Demnach scheint die erste Annahme plausibel zu sein. Die s-p-Mischung ist wegen der innerhalb der Gruppen des Periodensystems von oben nach unten zunehmenden Kontraktionen der äußeren s-Orbitale relativ zu den p-Orbitalen schwach. Dies werden wir weiter ausführen (und dabei verstehen, welche Konsequenzen sich bei Berücksichtigung einer solchen Mischung ergeben), wenn

wir die *Instabilität* einer hypothetischen linearen N^{2-} -Kette gegenüber einer zur Paarung führenden Verzerrung analog zu der einer Sb^{2-} -Kette (wie beispielsweise in Li_2Sb) beschreiben. Bei den schwersten Elementen wird diese Kontraktion durch relativistische Effekte verstärkt, wie für diese besonderen Systeme von Lohr^[80] und Nesper^[14] beschrieben wurde. Dieses Thema werden wir in Abschnitt 4.6 weiter ausführen.

4.2. Die lineare 1D-Kette: ein einfacher MO-Ansatz

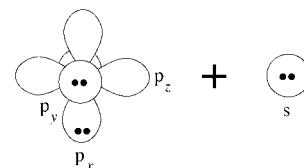
Es gibt mehrere Möglichkeiten, die optimale Elektronenzahl für eine lineare 1D-Antimonkette abzuleiten. Wir beginnen mit einem einfachen MO-Ansatz, für den keine Bandstrukturanalyse nötig ist.

Das Koordinatensystem der Kette ist in Schema 7 gezeigt. Nimmt man schwache π -Bindungen und Elektronen im Überschuss an, so handelt es sich bei den Orbitalen p_x und p_y der Kette im Wesentlichen um freie Elektronenpaare. Geht



Schema 7.

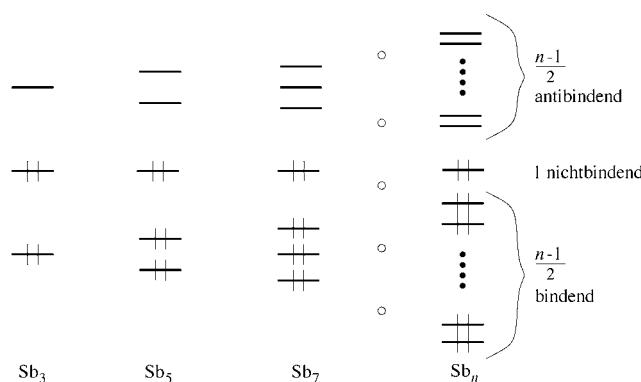
man weiterhin von einem geringen Grad an s-p-Mischung aus, können wir das s-Orbital einfach als ein mit einem freien Elektronenpaar besetztes Orbital beschreiben. Drei gefüllte Orbitale (Schema 8) entsprechen bereits sechs Elektronen pro Atom. Daher wird die Elektronenzahl letztlich von der Besetzung des noch verbliebenen p_z -Orbitals abhängen, das darüber hinaus bestimmt, ob in der Kette Bindungen vorhanden sind oder nicht.



Schema 8.

Betrachten wir zunächst die Oligomere, aus denen dieses Polymer entsteht. Für eine aus drei Atomen bestehende Kette sind die Molekülorbitale durch Analysen der hypervalenten Bindungsverhältnisse gut bekannt, etwa von I_3^- oder XeF_2 .^[52–54, 59] Die beiden niedrigsten Orbitale sind bindend bzw. nichtbindend und das höchste ist antibindend (siehe Schema 3). Allgemeinen Bindungsbetrachtungen^[16, 59] zufolge sollten alle nicht stark antibindenden Orbitale gefüllt werden. Bei unserem Beispiel führt dies zu vier Elektronen im p_z - σ -System und 18 Elektronen (neun freie Elektronenpaare) in den s-, p_x - und p_y -Orbitalen, d.h. zu einer Elektronenzahl von 22/3 Elektronen pro Atom im hypervalenten I_3^- (und auch im analogen XeF_2).

Jetzt betrachten wir eine lineare Kette aus fünf Atomen. Ihrer Art nach handelt es sich um σ -Orbitale, was ihre Phasenbeziehungen angeht, ähneln sie hingegen mehr einem Pentadienyl- π -System. Die Kette weist drei bindende und nichtbindende p_z -Molekülorbitale auf (Schema 9). Füllt man



Schema 9.

diese (und rechnet man die freien s -, p_x - und p_y -Elektronenpaare hinzu) erhält man eine Elektronenzahl von $(6+5 \times 6)/5=36/5$ Elektronen pro Atom. Folgende Extrapolation liegt nahe:^[81] Eine lineare Kette aus einer ungeraden Zahl n an Atomen weist $(n+1)/2$ bindende und nichtbindende p_z -Niveaus (siehe Schema 9) sowie $3n$ s -, p_x - und p_y -Elektronenpaare auf. Um in jedem Orbital außer in den antibindenden jeweils zwei Elektronen unterbringen zu können, werden $2(3n+(n+1)/2)=7n+1$ Elektronen benötigt, d.h. $7+1/n$ Elektronen pro Atom. Geht n gegen unendlich – wie bei einer linearen 1D-Kette – erhält man die für ein Atom postulierten sieben Elektronen.

Bevor wir dieses Ergebnis aus einer Bandstrukturanalyse ableiten, sollten wir die Stabilität einer linearen Kette mit dieser Elektronenzahl mit der einer gewinkelten Kette (Zickzackkette) vergleichen. Für den Fall einer dreiatomigen Kette wie in den Molekülen XeF_2 und SF_2 ist dieser Vergleich nichts Neues. XeF_2 weist eine hypervalente Elektronenzahl von $7+\frac{1}{3}$ Elektronen pro Atom auf und ist linear, während SF_2 eine klassische Elektronenzahl aufweist und gewinkelt ist. Die isoelektronischen Antimonspezies, die beide in Festkörpern auftreten, sind Sb_3^{7-} und Sb_3^{5-} .^[49, 71] Die siebenfach negativ geladene Einheit ist linear, die fünfach negativ geladene gewinkelt, was mit den molekularen Analoga in Einklang ist.

Ein Walsh-Diagramm für die Biegung einer Sb_3 -Einheit ist in Abbildung 12 gezeigt. Die 22 Elektronen enthaltende, hypervalente Verbindung bevorzugt tatsächlich eine lineare Struktur (Abbildung 12a), während die klassische, 20 Elektronen aufweisende Verbindung vorzugsweise gewinkelt vorliegt (Abbildung 12b). Dies ist eine Folge der Tatsache, dass die Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO; MO 11) beim Biegen ansteigt. Dieses MO wird beim Verbiegen dadurch beträchtlich destabilisiert, dass es mit dem

MO 9 – einem der entarteten π -Orbitale (siehe Schema 10, oben) – antibindend gemischt wird. Für die klassische Elektronenbesetzung sind die HOMOs die zweifach entarteten π -Orbitale (MO 9 und 10). Eines dieser Orbitale wird – nun auf bindende Weise – durch Mischen mit dem höher liegenden MO 11 stabilisiert (siehe Schema 10, unten).

Die energetischen Folgen einer Verbiegung sind enorm. So müssen für das Verbiegen von hypervalentem Sb_3^{7-} von 180° zu 110° 5.8 eV Energie aufgewendet werden (Abbildung 12b). Dieselbe Verbiegung führt bei klassischem Sb_3^{5-} zu einer Stabilisierung um 1.85 eV. Das Entfernen von zwei Elektronen von Sb_3^{7-} hat einen großen Einfluss auf dessen Geometrie. Wir betonen dies hier besonders, da dieselbe Beziehung zwischen lokal linearen und lokal gebogenen Strukturen auch bei unendlichen linearen und gewinkelten Ketten (Zickzackketten und Helices) vorliegt. Und die energetischen Konsequenzen (die wir untersucht haben, hier aber nicht detailliert beschreiben) sind ähnlich.

Eine noch einfachere Erklärung für die Vorzugsgeometrien kann unter Verwendung des VSEPR-Modells gegeben wer-

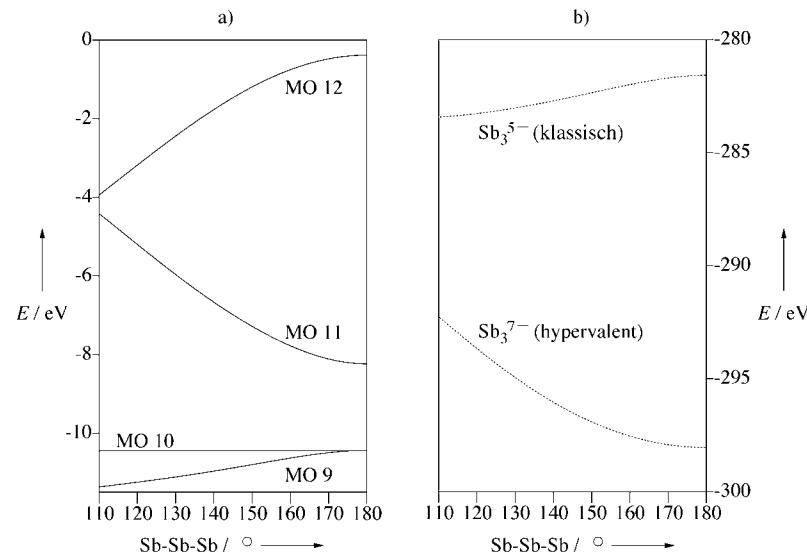
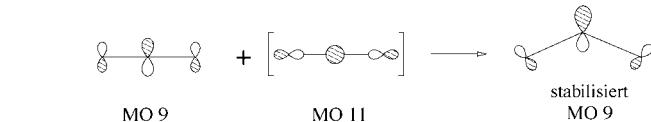
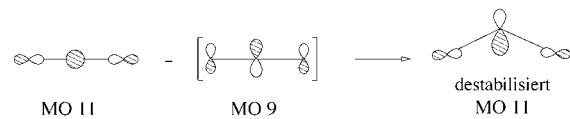
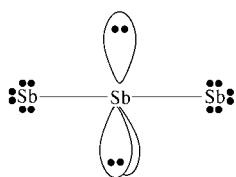


Abbildung 12. Walsh-Diagramme für die Verbiegung von Sb_3 -Molekülen. a) Individuelle Molekülorbitalenergien als Funktion des Bindungswinkels; b) Gesamtenergieänderung für hypervalentes Sb_3^{7-} und klassisches Sb_3^{5-} als Funktion des Bindungswinkels. Bei Sb_3^{7-} ist das MO 11 gefüllt.



Schema 10.

den.^[82] Die drei freien Elektronenpaare des zentralen Atoms von hypervalentem Sb_3^{7-} besetzen die äquatorialen Positionen einer trigonalen Bipyramide (Schema 11, links), während



Schema 11.

die beiden anderen Atome die axialen einnehmen und so mit dem Zentralatom eine lineare Anordnung bilden. Das entsprechende Polyeder für klassisches Sb_3^{5-} ist ein Tetraeder, in dem zwei einsame Elektronenpaare zwei Ecken besetzen, ebenso wie die beiden gebundenen Atome (Schema 11, rechts), sodass eine gebogene Sb-Sb-Sb-Anordnung entsteht. Das VSEPR-Bild ist nützlich, da es Bindungen und freie Elektronenpaare gleich behandelt.

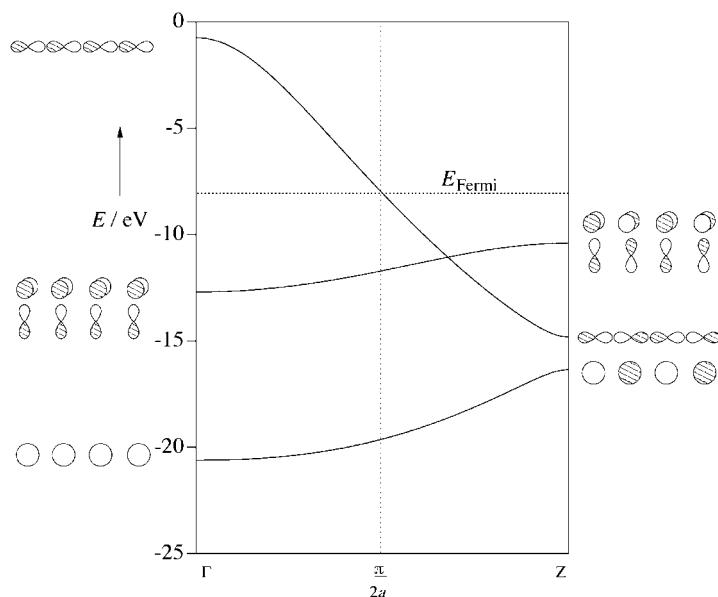
Geht man zu ausgedehnten Strukturen über, ändert sich die Situation nicht wesentlich. Bei Strukturen mit der klassischen Elektronenzahl von sechs Elektronen pro Atom liegen gewöhnlich Zickzack- oder Helixketten vor (das Element Tellur ist dafür ein gutes Beispiel;^[83] ein weiteres ist das Antimonteilgitter in KSb ^[39]). Dagegen liegen bei hypervalenten Verbindungen mit sieben Elektronen pro Atom lineare Ketten vor wie im Antimon,^[12, 15, 58] was bereits in Abschnitt 3.4 beschrieben wurde. Das sich nach dem MO-Modell ergebende Bild ähnelt den im Walsh-Diagramm (Abbildung 12) dargestellten Verhältnissen und der oben angeführten VSEPR-Beschreibung (Schema 11).

Unsere Analyse konzentriert sich hier auf die Biegeparameter in den Strukturen. Fragen bezüglich der Potentialhyperfläche für eine asymmetrische Streckverzerrung, speziell beim hypervalenten Sb_3^{7-} (zu Sb_2^{4-} und Sb^{3-}), werden nicht angesprochen. Diese Verzerrung tritt bei einigen analogen hypervalenten Verbindungen leicht ein (z.B. bei I_3^-), nicht aber bei anderen (PF_5). Und die Kriterien für eine Verzerrung ähneln denen, die entscheiden, ob Sb^{2-} -Ketten hypervalente lineare oder gepaarte, verzerrte Strukturen bilden.

4.3. Lineare 1D-Ketten: der Bandstrukturansatz

Man kann die Tatsache, dass sieben Elektronen pro Atom bei einer linearen Kette die ideale Elektronenzahl ist, nicht nur mit dem im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Ansatz erklären. Auch über den Bandstrukturformalismus gelangt man zu diesem Ergebnis.^[17]

Die berechnete Bandstruktur einer Antimonkette bei einem Sb-Sb-Abstand von 3.2 Å ist in Abbildung 13 gezeigt. Wenn wir die s-p-Mischung ignorieren (diese ist nicht sehr stark, wenngleich immer vorhanden, wie wir noch sehen werden), werden die Formen der erhaltenen Kristallorbitale ausschließlich von der Symmetrie und der Topologie der Orbitalwechselwirkungen bestimmt. Betrachten wir das s-Band (Abbildung 13): Bei Γ ist das Kristallorbital bindend, und bei Z ist es antibindend. Da das s-Band vollständig gefüllt ist, ist der Nettoeinfluss auf die Bindungsverhältnisse verschwindend klein (alle bindenden und antibindenden Sb-Sb-

Abbildung 13. Bandstruktur einer 1D- Sb^{2+} -Kette mit einem Sb-Sb-Abstand von 3.2 Å.

Kombinationen sind gefüllt) oder sogar schwach antibindend (da die Koeffizienten der antibindenden Orbitale größer sind als die der bindenden).

Die Energien der π -Wechselwirkungen eingehenden p_x - und p_y -Orbitale nehmen entlang der Γ -Z-Linie ebenso zu wie die des s-Bandes (Abbildung 13). Die Flachheit des π -Bandes ist bemerkenswert und in Einklang mit der von uns postulierten schwachen π -Bindung. Diese beiden Bänder sind ebenfalls vollständig gefüllt und tragen daher nicht zur Bindung bei. Es verbleibt ein Band vom σ -Typ, das aus den p_z -Orbitalen gebildet wird. Die Energie dieses Bandes nimmt entlang der Γ -Z-Linie ab. Auf halbem Weg zwischen Γ und Z (bei $k = \pm \pi/2a$) ist das p_z -Kristallorbital nichtbindend. Der obere Teil des p_z -Bandes ist stark antibindend. Müsste dieser Teil des p_z -Bandes gefüllt werden, würde man eine Destabilisierung erwarten. Eine günstige Elektronenzahl (ohne gefüllte σ -antibindende Orbitale) sollte daher bei halbgefülltem p_z -Band vorliegen. Mit vollständig gefüllten s-, p_x - und p_y -Bändern sowie halbgefülltem p_z -Band erhält man eine Elektronenzahl von sieben Elektronen pro Atom.

Man beachte, dass die Unterscheidung zwischen σ - und π -Bindung in diesem Teil des Periodensystems sehr wichtig ist, um die bevorzugte Elektronenzahl bei hypervalenten Netzen beizubehalten. Das π -Band liegt im gesamten Bereich unterhalb des Schwerpunkts des p_z - σ -Bandes, und die Verschiedenheit der $\sigma(p_z)$ - gegenüber den $\pi(p_x, p_y)$ -Bindungen ist bemerkenswert. Wäre dies anders, wie in linearen Kohlenstoffketten, würden klassische lineare Ketten bei viel kleineren Elektronenzahlen bevorzugt. Anstatt die σ -Kettenorbitale aus dem besetzten s- und dem „hypervalenten“ p_z -Orbital aufzubauen, wie in der linearen Sb^{2+} -Kette, geht man besser von zwei Kohlenstoff-sp-Hybridorbitalen aus, die sich zu einem Band entwickeln.^[84] Berücksichtigt man auch starke π -Bindungsanteile, so sollten lineare Kohlenstoffketten zwei Doppelbindungen pro Kohlenstoffatom sowie vier Elektro-

nen pro Atom aufweisen. Es ist vernünftig anzunehmen, dass relativ starke π -Bindungen die Linearität derartiger Ketten gewährleisten.

Mit sieben Elektronen pro Antimonatom ist die lineare Kette gegenüber einer Verzerrung durch Verkippung recht stabil. Entsprechende MO-Betrachtungen für das dreiatomige Oligomer Sb_3^{7-} wurden in Abschnitt 4.2 aufgestellt (Schema 10). Demgegenüber begünstigen sechs Elektronen pro Atom stark die Verkippung der linearen Kette zu einer Zickzackkette, ganz ähnlich wie bei molekularem Sb_3^{5-} .

Allerdings kann die lineare Sb^{2-} -Kette trotz geeigneter Elektronenzahl potentiell eine Paarbildung oder eine Peierls-Verzerrung eingehen – dieses Thema behandeln wir im nächsten Abschnitt. Ein gehendere Untersuchungen der Bindungsverhältnisse in unendlich ausgedehnten Ketten sind in Lit. [85–87] beschrieben.

4.4. Peierls-Verzerrung einer linearen 1D- Sb^{2-} -Kette

Li_2Sb ist, wie bereits angeführt, eine bemerkenswerte Verbindung, in deren Kristallen sowohl verzerrte (gepaarte) als auch unverzerrte lineare Antimonketten vorliegen (siehe Abbildung 6). Der Sb-Sb-Abstand beträgt bei den unverzerrten Ketten 3.26 Å und in den verzerrten (gepaarten) alterniert er zwischen 2.97 und 3.56 Å.

Stößt man auf Paarungen, ist man versucht, an Peierls-Verzerrungen zu denken. Eine Peierls-Verzerrung ist das auf ein ausgedehntes System erweiterte Analogon der Jahn-Teller-Verzerrung. Für eine gegebene Elektronenzahl gibt es eine spezifische optimale Kopp lung mit einer Gitterschwingung – einem Phonon –, die die Symmetrie des Gitters erniedrigt. Besonders bei einem halbgefüllten Band sollte dies zu einer Paarungsverzerrung führen.^[17, 47, 88–91]

Im vorigen Abschnitt haben wir bereits die Bandstruktur einer linearen Antimonkette beschrieben. Die in Abbildung 13 gezeigte Bandstruktur wurde für eine nur ein Antimonatom enthaltende Elementarzelle berechnet. Als Ausgangspunkt für eine Peierls-Verzerrung ist dies ungünstig, da in der verzerrten Kette die Elementarzelle verdoppelt wird. Daher beginnen wir unsere Analyse durch Verdoppeln der Elementarzelle einer idealen, linearen 1D-Antimonkette. Ohne Deformationen sollten sich weder die physikalischen noch die chemischen Verhältnisse durch diese hypothetische Verdopplung ändern, sodass dieselben Ergebnisse erwartet werden dürfen wie bei Verwendung der einfachen Elementarzelle.

Was passiert beim Verdoppeln der Elementarzelle mit der in Abbildung 13 dargestellten Bandstruktur? Die Längen der direkten und der reziproken Gittervektoren sind (in

orthogonalen Kristallsystemen) umgekehrt proportional zueinander. Durch Verdoppeln der Längen der direkten Gittervektoren halbieren wir die reziproke Elementarzelle. Da die Gesamtzahl an Kristallorbitalen erhalten bleiben muss, sollten in der neuen Brillouin-Zone doppelt so viele Bänder vorhanden sein, um die Verkleinerung zu kompensieren. Die für die verdoppelte Elementarzelle erhaltene Bandstruktur ist in Abbildung 14a gezeigt. Man kann sie von der einer normalen Zelle (Abbildung 13) durch Faltung entlang der vertikalen Linien bei $+\pi/2a$ und $-\pi/2a$ ableiten. Detailliertere Beschreibungen von Bandstrukturfaltungen sind in Lit. [17] sowie in den dort zitierten Arbeiten von Burdett und Whangbo zu finden.

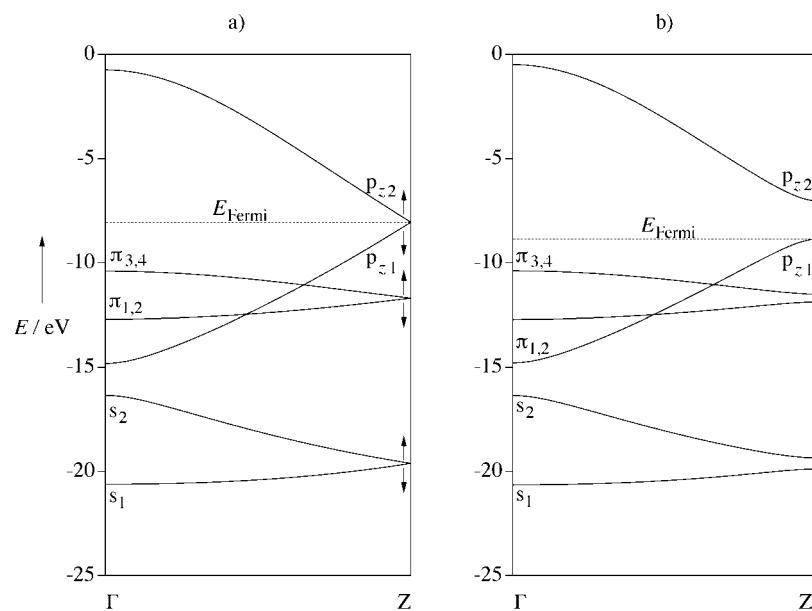
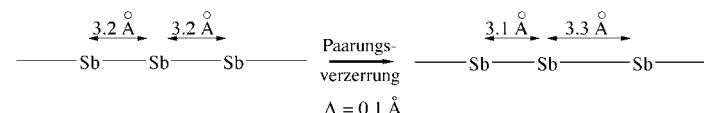


Abbildung 14. Bandstruktur einer 1D- Sb_2 -Kette mit a) gleichförmigen Sb-Sb-Abständen von 3.2 Å, b) alternierenden Sb-Sb-Abständen von 3.1 und 3.3 Å.

Als Nächstes untersuchen wir eine spezifische, durch Paarung bedingte Verzerrung einer idealen Kette ($\Delta = 0.1$ Å; zur Definition von Δ siehe Schema 12). Wegen der Faltung sind alle Bänder bei Z zweifach entartet. Die Paarungsverzerrung hebt diese Entartung auf, d.h., das niedriger liegende Band eines Paares wird stabilisiert, das höherliegende destabilisiert. In Abbildung 14b ist dies für drei Paare von Bändern gezeigt.



Schema 12.

Die Neigung zur Verzerrung durch Paarbildung hängt von der Elektronenzahl in der Kette ab. Wäre das ursprüngliche ungefaltete Band vollständig besetzt, würde eine Stabilisierung des unteren Zweigs des gefalteten Bandes die Destabilisierung des oberen Zweiges nicht völlig kompensieren. Ist

das ursprüngliche ungefaltete Band nur halb besetzt (wie bei Sb^{2-}), nimmt die Gesamtenergie eindeutig ab. Tatsächlich senkt eine Paarungsverzerrung in der Größenordnung $\Delta = 0.1 \text{ \AA}$ in einer idealen Sb^{2-} -Kette (Sb-Sb 3.2 Å) einer Extended-Hückel(EH)-Rechnung zufolge die Gesamtenergie um 0.16 eV pro verdoppelter Elementarzelle. In Abbildung 15 ist die potentielle Energie als Funktion des Verzerrungsparameters Δ aufgetragen. (In Abschnitt 4.5 wird die Situation bei einer N^{2-} -Kette diskutiert.)

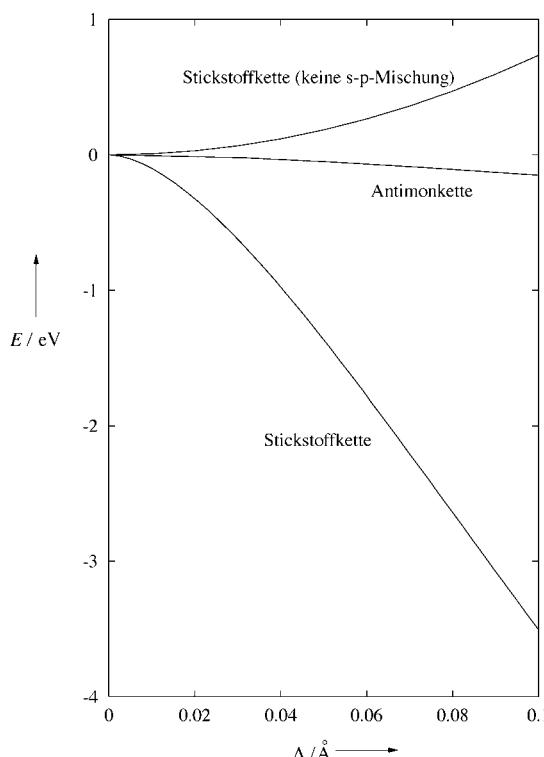


Abbildung 15. Gesamtenergie von Sb^{2-} - und N^{2-} -Ketten als Funktion des Verzerrungsparameters Δ (zur Definition von Δ siehe Schema 12).

Bislang haben wir bei unseren Überlegungen elektrostatische und andere in realen Kristallen auftretende Kräfte vernachlässigt. Das gleichzeitige Vorliegen von Peierls-verzerrten und unverzerrten linearen Ketten in Li_2Sb ist ein Hinweis darauf, dass andere Faktoren die Triebkraft der Peierls-Verzerrung überkompensieren können. Damit dies möglich wird, sollte die Potentialhyperfläche der Paarungsverzerrung flach sein. Wie Abbildung 15 entnommen werden kann, ist die Energieabnahme, die für die Paarungsverzerrung der Sb^{2-} -Kette berechnet wurde, nicht groß. Eine Verzerrung mit einem Δ -Wert von 0.1 Å führt zu einer Struktur mit nur 0.16 eV niedrigerer Energie.

Diese Argumentation hat wichtige Konsequenzen nicht nur für Antimon, sondern allgemein für die Elemente des Periodensystems. Verbindungen, die zu Peierls-Verzerrungen neigen, weisen teilweise gefüllte Bänder auf, weshalb sie häufig metallisch sind. Tritt die Verzerrung ein, so entsteht typischweise eine Bandlücke am Fermi-Niveau, und es

findet daneben ein Metall-Isolator-Übergang statt. Ist die Potentialhyperfläche für die Peierls-Verzerrung flach, könnte der „chemische Druck“ (dies ist eine Möglichkeit, Madelung- und Packungsenergien zu interpretieren) in Festkörpern^[23] die Verzerrung verhindern. In diesem Fall sollten auch Verbindungen der späten Hauptgruppenelemente metallische Eigenschaften aufweisen. Tatsächlich sind die allermeisten Antimonphasen mit linearen Ketten und quadratischen Schichten metallisch.

Häufig zieht man in diesem Bereich des Periodensystems eine „Diagonale“ und trennt so nichtmetallische und metallische Hauptgruppenelemente. Kann diese „Diagonale“ durch die Flachheit/Steilheit der Potentialhyperfläche für die Peierls-Verzerrung erklärt werden? Um diese Frage zu beantworten, betrachten wir im nächsten Abschnitt die Peierls-Verzerrung einer hypothetischen (und nicht existierenden) linearen N^{2-} -Kette.

4.5. Warum eine lineare 1D- N^{2-} -Kette nicht existiert

Die Bandstruktur einer linearen 1D- N^{2-} -Kette ist in Abbildung 16a gezeigt. Wir wählen einen N-N-Abstand von 1.50 Å, ein wenig mehr als die Länge einer Einfachbindung; es gibt keine bekannte Struktur, an der man sich orientieren könnte. Zwei Annahmen, die wir bei unserer qualitativen Beschreibung der Bandstruktur einer Antimonkette gemacht haben, sind hier nicht gültig. Erstens gibt es in diesem Fall starke π -Wechselwirkungen, die sich in der Breite des π -Bandes in Abbildung 16a widerspiegeln (ca. 5 eV), und zweitens fällt sofort die ungewöhnlich hohe Lage der zwei „ p_z “-Bänder auf.

Erinnern wir uns an die bei der linearen Antimonkette festgestellten Bindungseigenschaften des p_z -Bandes. In dem für eine einzelne Elementarzelle gültigen Bild war der niedriger liegende Teil des p_z -Bandes bindend (bei Z), der mittlere nahezu nichtbindend (bei $k = \pi/2a$) und der obere

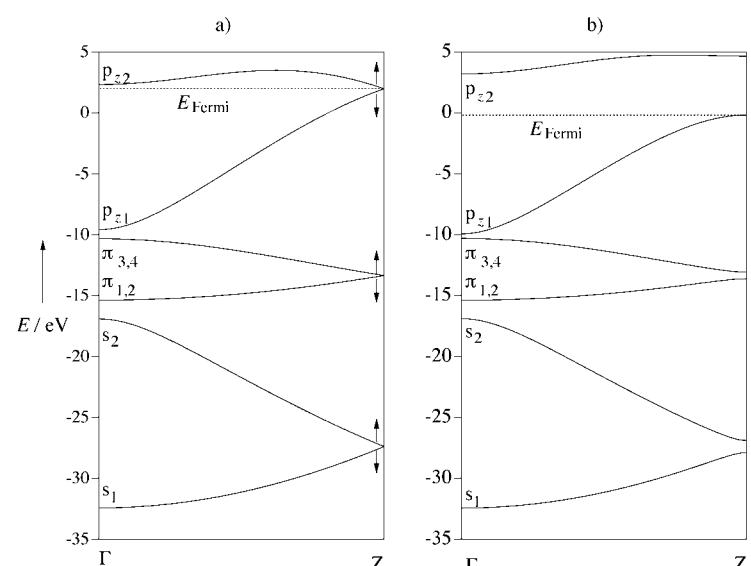


Abbildung 16. Bandstruktur einer 1D- N_2 -Kette mit a) gleichförmigen N-N-Abständen von 1.50 Å, b) alternierenden N-N-Abständen von 1.45 und 1.55 Å.

antibindend (bei Γ). Beim Falten werden diese Punkte zu den Punkten Γ , Z bzw. Γ in der verdoppelten Elementarzelle (halbierter Brillouin-Zone, siehe Abbildung 14a und 16a). Anhand der N-N-Kristallorbitalüberlappungsbesetzung (crystal orbital overlap population, COOP; Abbildung 17a) wird deutlich, dass die N-N-Wechselwirkung an den erwähnten drei Punkten (und sogar im ganzen p_z -Band) *antibindend* ist. Das einfache Bild, mit dem sich die Verhältnisse bei Antimon so gut erklären ließen, hat sich verändert.

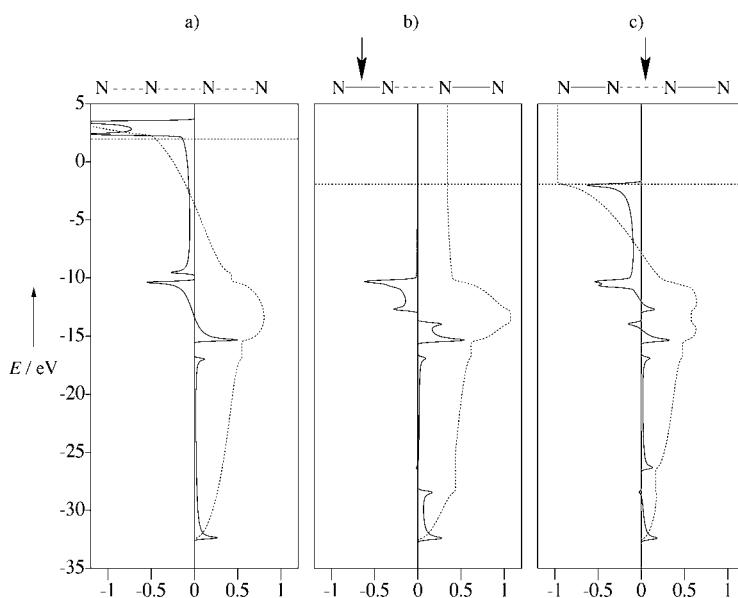


Abbildung 17. COOP-Kurven (durchgezogene Linien) und deren Integrale (gepunktete Linien) für die Wechselwirkung zwischen den nächstbenachbarten Stickstoffatomen in einer idealen Kette (a) sowie in einer verzerrten Kette beim kleineren (b) und beim größeren N-N-Abstand (c); die Größe Δ der Verzerrung beträgt 0.1 Å.

Bei der Ableitung der Bandstruktur einer linearen Antimonkette gingen wir davon aus, dass keine s-p-Mischungen vorliegen. Aber selbst unsere Rechnungen ergaben, dass sogar bei Antimon leichte Mischungen auftreten. Da dies aber nicht besonders ausgeprägt war, ließ es sich problemlos ignorieren. Bei Stickstoff ist dies nicht möglich. Die s-p-Mischung ist hier so groß, dass sich s- und p_z -Bänder verbotenerweise kreuzen. Das „ p_z “-Band weist reinen p_z -Charakter bei Γ und reinen s-Charakter bei Z auf.^[88] Der Beitrag des s-Bandes zum p_z -Band beträgt bei Stickstoff 30% (Mittelwert über die Brillouin-Zone), bei Antimon dagegen nur 18%.

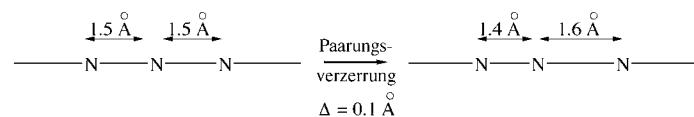
Als Ergebnis der starken s-p-Mischung ist das „ p_z “-Band über die ganze Brillouin-Zone stark destabilisiert, und es ist stark N-N-antibindend. Intuitiv würde man erwarten, dass ein höherenergetisches Band durch eine Peierls-Verzerrung stärker als ein niedriger liegendes stabilisiert wird, wenn die Überlappungen im Verlauf der Verzerrung gleichen Änderungen unterworfen sind. An anderer Stelle^[92] liefern wir unter Verwendung der Störungstheorie^[93, 94] eine formale Begründung für diese Annahme. Vorsicht ist allerdings angebracht: Obwohl die s-p-Mischung das „ p_z “-Band destabilisiert und damit günstige Bedingungen für die Peierls-

Verzerrung schafft, ist deren Triebkraft nicht die s-p-Mischung. Im Gegenteil, unseren Rechnungen zufolge wird das Ausmaß der s-p-Mischung bei der Verzerrung verringert.

Für eine ideale Stickstoffkette berechneten wir den Einfluss einer recht geringfügigen Paarungsverzerrung ($\Delta = 0.10$ Å; Schema 13). Die Bandstruktur einer unverzerrten Kette ist in Abbildung 16a gezeigt. In diesem Fall fällt die Stabilisierung (3.47 eV pro N_2 -Elementarzelle) um eine Größenordnung höher als bei der Verzerrung der Antimonkette

aus (0.18 eV pro Sb_2 -Elementarzelle). Diese kleine relative Verzerrung reicht aus, um dem niedriger liegenden (gefüllten) „ p_z “-Band (p_{z1} in Abbildung 16a und b) den stark antibindenden Charakter zu nehmen. Das p_{z1} -Band rehybridisiert so (d.h., das Ausmaß der s-p-Mischung ändert sich), dass die sp-Hybridorbitale der neuen N_2 -Paare nach außen hin zunehmen. Dies vermindert die innerhalb der N_2 -Paare vorhandene negative Überlappungspopulation (Abbildung 17b) beträchtlich stärker, als dass es die Zunahme der zwischen den Paaren vorliegenden N-N-Überlappungspopulation kompensiert (Abbildung 17c). In den integrierten COOP-Kurven sind die Auswirkungen sehr deutlich zu erkennen.

Um die bedeutende Rolle der s-p-Mischung bei der Verzerrung der Stickstoffkette weiter zu klären, führten wir ein numerisches Experiment durch, in dem die Überlappungen zwischen den Stickstoff-s- und -p-Orbitalen kurzerhand auf null gesetzt wurden (keine s-p-Mischung). Wie man Abbildung 15 entnehmen kann, hat dies einen drastischen Einfluss auf die Stabilität einer idealen Stickstoffkette – die Paarungsverzerrung wird wesentlich ungünstiger! Wir führen dieses unerwartete Ergebnis auf die beträchtliche Stabilisierung des p_z -Bandes einer idealen Stickstoffkette



Schema 13.

zurück. Die Mitte des p_z -Bandes (der Punkt Z in Abbildung 16a) liegt unter dem entsprechenden Punkt des π -Bandes, sodass dieses Band bei Z das höchste besetzte ist. Da sowohl die bindenden als auch die antibindenden Zweige der π -Bänder in der Nähe von Z gefüllt sind (siehe Abbildung 16a), erhöht die Paarungsverzerrung die Gesamtenergie. Die s-p-Mischung spielt eindeutig eine außergewöhnlich wichtige Rolle hinsichtlich der Neigung einer linearen Stickstoffkette, eine Peierls-Verzerrung einzugehen.

4.6. Die Deutung bei unterschiedlichen s-p-Mischungen

Offensichtlich ist eine Paarung für eine N^{2-} -Kette wesentlich günstiger als für eine Sb^{2-} -Kette (siehe Abbildung 15).

Bisher sind weder N^{2-} -Ketten noch N_2^{4-} -Paare in ausgedehnten Strukturen nachgewiesen worden, lediglich isolierte Nitrid- (N^{3-}) und molekulare Azideinheiten (N_3^-) sind bekannt. Nichtsdestotrotz ist der theoretisch abgeleitete Trend sinnvoll; die Paarungsneigung oder allgemeiner die Neigung, eine Peierls-Verzerrung einzugehen, ist bei den oberen Elementen der Gruppen des Periodensystems wesentlich stärker ausgeprägt als bei den unteren. Diese bedeutende Eigenschaft ist untrennbar mit der im Periodensystem sich systematisch ändernden Neigung verknüpft, einen Metall-Isolator-Übergang einzugehen. Wir führen dies auf eine wesentlich größere s-p-Mischung bei den leichteren Elementen einer Gruppe zurück.

Die letzte in diesem Abschnitt zu beantwortende Frage ist von grundsätzlicherer Natur: *Warum* ist die s-p-Mischung bei den leichteren Elementen stärker ausgeprägt? Der Störungstheorie erster Ordnung zufolge beeinflussen zwei Faktoren die Stärke einer Wechselwirkung, die im Allgemeinen proportional zu $S_{ij}^2/\Delta E_{ij}$ ist (S_{ij} ist die Überlappung und ΔE_{ij} die Energiedifferenz zwischen zwei Orbitalen i und j).^[93, 94] Bei den schwereren Elementen ist die Energiedifferenz zwischen dem s- und den p-Orbitalen kleiner als bei den leichteren Elementen.^[95] Daher sollte aus energetischen Gründen bei den schwereren Elementen eine stärkere s-p-Mischung auftreten. Aber der Überlappungsterm dreht diesen Trend vollständig um. Wegen der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen sind die schlecht abgeschirmten s-Orbitale in einer Gruppe von oben nach unten zunehmend stärker kontrahiert^[95] (Tabelle 3). Diese s-Orbitalkontraktion wird bei den

Tabelle 3. Aus Hartree-Fock-Rechnungen erhaltene durchschnittliche Radien und Ein-Elektronen-Orbitalenergien für die Elemente der 5. Hauptgruppe.^[95]

	N	P	As	Sb	Bi
$\langle r_s \rangle [\text{\AA}]$	0.70	0.91	1.07	1.26	1.34
$\langle r_p \rangle [\text{\AA}]$	0.75	1.09	1.33	1.53	1.64
$E_s [\text{eV}]$	-25.72	-18.96	-18.64	-15.84	-15.00
$E_p [\text{eV}]$	-15.44	-10.66	-10.06	-9.10	-8.71

schwereren Elementen noch durch relativistische Einflüsse verstärkt, wie von mehreren Autoren beschrieben wurde.^[14, 80, 96] Demzufolge werden s-s- und s-p-Überlappungen innerhalb einer Gruppe von oben nach unten deutlich schwächer, und die s-Orbitale spielen generell eine weniger starke Rolle bei chemischen Bindungen. Ein Gutachter merkte an, dass es andere Möglichkeiten gibt, dieses Problem anzugehen, etwa anhand von Polarisierbarkeiten oder effektiven Ladungen. Wir verweisen den Leser auf die bedeutende Arbeit von Kutzelnigg, in der dies eingehender diskutiert wird.^[97]

Zusammenfassend stellen wir fest, dass eine starke s-p-Mischung in einer N^{2-} -Kette das gefüllte „ p_z “-Band stark destabilisiert, sodass eine Peierls-Verzerrung unausweichlich wird. Die Neigung einer Sb^{2-} -Kette, eine Paarungsverzerrung einzugehen, ist hingegen wesentlich weniger stark ausgeprägt, sodass die Existenz metallischer Phasen, die keine Peierls-Verzerrungen eingehen, möglich wird. Die graduelle Abnahme der s-p-Mischung von Stickstoff zu Bismut führt zu

einer Verstärkung der potentiell metallischen Eigenschaften. Wir glauben, dass dies eine nützliche, wenn nicht sogar umfassende Deutung der „Diagonale“ ist, die im rechten Teil des Periodensystems die Metalle von den Nichtmetallen scheidet. Um die Frage des Metall/Nichtmetall-Übergangs verlässlich und quantitativ beschreiben zu können, müssen die Einflüsse der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen auf die Peierls-Verzerrung untersucht werden.

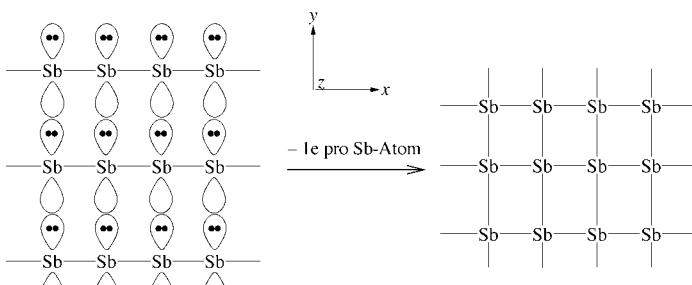
In den letzten beiden Abschnitten haben wir nur die Peierls-Verzerrung in eindimensionalen Stickstoff- und Antimonketten beschrieben. Bei höherdimensionalen Teilgittern könnte ein unvollständiges Fermi-Nesting auftreten, wie kürzlich für Strukturen von Elementen der 5. Hauptgruppe von Seo und Hoffmann gezeigt wurde.^[98]

Nach der Beschreibung der Bindungsverhältnisse in einer linearen 1D-Antimonkette können wir unsere Überlegungen nun verallgemeinernd auf mehrere Dimensionen übertragen.

5. Theorie: Hypervalenzbindungen in zwei Dimensionen

5.1. Elektronenzahlen quadratischer Gitter

Es gibt mehrere Möglichkeiten, ein quadratisches Gitter aufzubauen. Man kann es sich etwa als 2D-Ansammlung einzelner Atome vorstellen und einfach die Kristallorbitale ableiten. Alternativ kann man es sich eine Anordnung von 1D-Ketten vorstellen (Schema 14). Da wir bereits die Bandstruktur einer 1D-Kette beschrieben haben, versuchen wir es zunächst mit dem zweiten Ansatz.



Schema 14.

Wir bauen eine quadratische Antimonschicht in der xy -Ebene auf, indem wir lineare 1D-Ketten entlang der x -Richtung anordnen (Abbildung 18a). Pro Antimonatom in einer linearen Antimonkette sind drei freie Elektronenpaare vorhanden, die nun in s - p_y - und p_z -Orbitalen lokalisiert sind. Bringt man isolierte Sb^{2-} -Ketten in der xy -Ebene zusammen (siehe Schema 14), würde es eindeutig zu Abstössungen zwischen den p_y -Paaren der Ketten kommen.

Wie macht man aus den Wechselwirkungen zwischen den in Schema 14 gezeigten 1D-Ketten anziehende? Auf die Frage, wie man zwei CH_3^- -Fragmente einander nähern könnte, würde ein Organiker folgende, auf der Hand liegende Antwort geben: Man entfernt ein Elektron von jedem freien Elektronenpaar der CH_3^- -Fragmente, sodass man die stabile

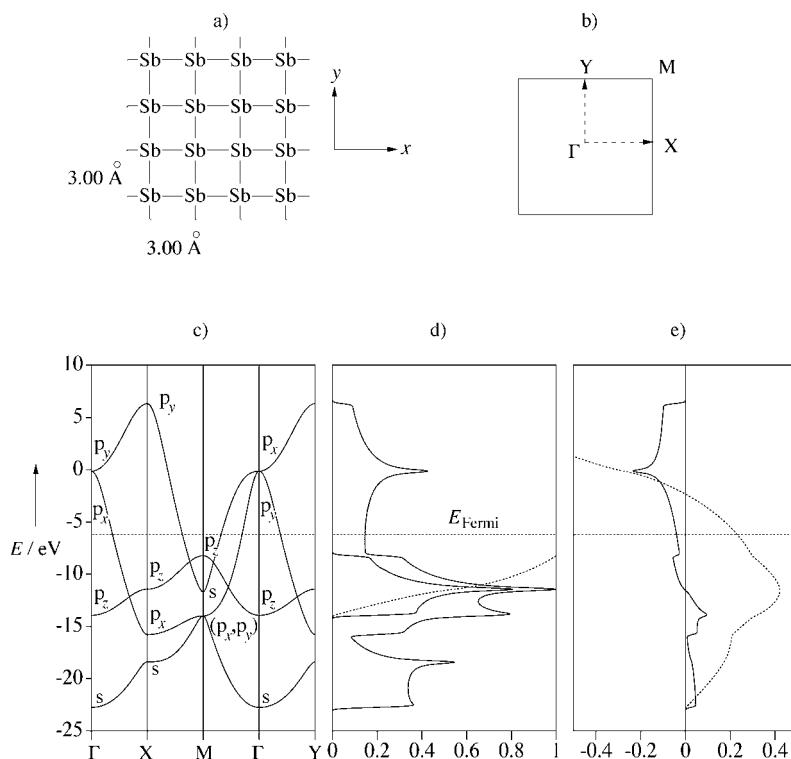


Abbildung 18. a) Quadratische Antimonschicht, b) Brillouin-Zone, c) Bandstruktur der quadratischen Sb⁻-Schicht, d) p_z-Beitrag zur Gesamt-DOS, e) Sb-Sb-COOP für nächste Nachbarn (durchgezogene Linie) sowie deren Integral (gepunktete Linie).

C-C-Einfachbindung von Ethan erhält. Mit linearen Antimonketten dürfen wir dasselbe tun: Ein Elektron wird aus jedem freien p_y-Elektronenpaar entfernt. Dadurch werden in der y-Richtung bindende Wechselwirkungen möglich, so wie in der x-Richtung (in einem perfekt quadratischen Gitter sind die Richtungen x und y äquivalent). Da wir von sieben Elektronen pro Atom ausgegangen sind, sollte die optimale Elektronenzahl in einem quadratischen Gitter sechs sein.

Die Bandstrukturtheorie liefert für diesen Ansatz folgendes Bild. Ein quadratisches Antimongitter weist die in Abbildung 18b gezeigte quadratische reziproke Elementarzelle auf. Die speziellen Punkte in der ersten Brillouin-Zone sind Γ , X, Y und M. Die Bandstruktur sowie die Kristallorbitale eines allgemeinen quadratischen Gitters sind vielfach beschrieben worden.^[17, 19] Die Kristallorbitale eines quadratischen Antimongitters haben wird detailliert beschrieben.^[99] Hier erläutern wir kurz die Bandstruktur einer quadratischen Sb⁻-Schicht.

Bei unserer Beschreibung einer 1D-Sb²⁻-Kette in Abschnitt 4.2 war es möglich, den Einfluss von π -Bindungsanteilen zu vernachlässigen. Bei einem quadratischen Gitter gilt diese Annahme ebenfalls – das p_z-Band (senkrecht zur Schicht) in Abbildung 18c ist relativ schmal und vollständig gefüllt (Abbildung 18d). In der Ebene auftretende π -Wechselwirkungen zwischen p_x- und p_y-Bändern sind verglichen mit den σ -Wechselwirkungen ebenfalls schwach. So ist beispielsweise die Dispersion des σ -p_x-Bandes entlang der Γ -X-Symmetrielinie viel breiter als die des π -p_y-Bandes entlang derselben Symmetrielinie. Weiterhin hatten wir angenommen, dass die s-p-Mischung bei schweren Elementen recht

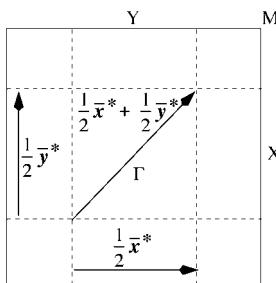
unbedeutend ist. Bei einem quadratischen Gitter ist die s-p-Mischung bei M am stärksten (Abbildung 18c), wo zwischen dem s-Band und den zweifach entarteten p_x- und p_y-Bändern ein verbotener Übergang auftritt. Die s-p-Mischung in einem quadratischen Antimongitter ist dennoch viel kleiner als in einem quadratischen Stickstoffgitter. Die beiden wesentlichen qualitativen Annahmen gelten also auch für ein quadratisches Antimongitter.

Die Sb-Sb-COOP-Kurven von nächsten Nachbarn (Abbildung 18e) erhellen die Bindungsverhältnisse der quadratischen Schicht weiter. Die durch den antibindenden Teil des π -Bandes bedingte Überlappungspopulation hebt dessen bindenden Anteil auf. In der Nähe des Fermi-Niveaus ist die COOP schwach antibindend, obwohl sie unserem qualitativen Bild zufolge nichtbindend sein sollte. Der Grund für diese Diskrepanz wurde bereits am Beispiel der 1D-Kette beschrieben – zu einem gewissen Grad liegen eben doch s-p-Mischungen vor. Derselbe Teil einer N²⁻-Kette war stark antibindend (siehe Abbildung 17a).

Wie bei der 1D-Kette müssen wir Beziehungen zwischen dem quadratischen Gitter und unterschiedlichen klassischen Geometrien mit denselben Elektronenzahlen herstellen (sechs Elektronen pro Antimonatom). Eine Möglichkeit, dies zu tun, besteht in der Untersuchung möglicher Wege, die zu Peierls-Verzerrungen der quadratischen Schicht führen können und die wir im nächsten Abschnitt behandeln.

5.2. Peierls-Verzerrung eines quadratischen Sb⁻-Gitters – klassische und halbklassische Geometrien

Bei der 1D-Sb²⁻-Kette führte die Peierls-Verzerrung eindeutig zur Bildung (allerdings schwach ausgeprägter) klassischer Sb₂⁴⁻-Paare. Bei einem quadratischen Netz gibt es viel mehr Möglichkeiten für Peierls-Verzerrungen. Ein systematischer Ansatz diese zu untersuchen ist der Fermi-Oberflächen-Nesting-Ansatz.^[20-22, 89-91] Bei dieser Methode führt der reziproke Gittervektor für maximales Fermi-Nesting sehr wahrscheinlich zu Ladungsdichtewellen (Charge Density Wave, CDW) mit dem gleichen Wellenvektor. Dies wird sehr häufig anhand von statischen Verzerrungen des Gitters deutlich. Da die Topologie der Fermi-Oberfläche eindeutig von der Zahl der Elektronen abhängt, hängt auch der Nesting-Vektor von der Elektronenzahl ab. Lee und Mitarbeiter haben eine elegante experimentelle und theoretische Untersuchung dieser Abhängigkeit bei gemischten, quadratischen Sb-Te-Gittern durchgeführt,^[20] und die Gruppen von Whangbo und Canadell haben die Nützlichkeit des Fermi-Oberflächen-Nesting-Formalismus aufgezeigt.^[89-91] Wir haben einen anderen Ansatz zur Untersuchung der möglichen Verzerrungen eines quadratischen Gitters verwendet.^[19] Wir berichten hier qualitativ über die wesentlichen Ergebnisse



Schema 15.

dieser Untersuchungen und führen eine neue hypothetische Verzerrung zu Leiterketten ein.

Zur qualitativen Beschreibung werden wir auch hier die π -Wechselwirkungen sowie s-p-Mischungen ignorieren. Die Fermi-Oberfläche einer quadratischen Sb⁻-Anordnung ist dann besonders einfach (Schema 15). Wir können uns diese Fermi-Oberfläche als

Überlagerung zweier eindimensionaler Fermi-Oberflächen von p_x - und p_y -Bändern vorstellen. Wie in Schema 15 gezeigt, gibt es mehrere reziproke Nesting-Vektoren für die Fermi-Oberfläche. Zuerst betrachten wir das Nesting durch den $\frac{1}{2}\bar{x}^*$ -Vektor. Dieses führt im realen Raum zu einer Paarungsverzerrung in x -Richtung und hat keine Auswirkungen auf die y -Richtung. Auf die Struktur wirkt sich dies so aus, dass 1D-Leiterketten entstehen (Abbildung 19a). Da eine Peierls-Verzerrung die Elektronenzahl nicht ändert, weisen auch diese Leitern sechs Elektronen pro Atom auf (dieselbe Zahl wie bei einem quadratischen Gitter). Auf der Grundlage einer anderen Argumentation haben wir bei der Beschreibung der FeSb₂-Kristallstruktur für eine Leiterstruktur ebenfalls sechs Elektronen pro Atom postuliert. Es ist ermutigend, dass unser Bindungsmodell für ausgedehnte lineare Netze in sich konsistent ist.

Die erhaltenen 1D-Leitern sind in x -Richtung klassisch gebunden, in y -Richtung sind sie hingegen unverändert hypervalent. Liegen die Leitern isoliert voneinander vor, so könnte eine weitere Peierls-Verzerrung in Kettenrichtung auftreten (Nesting-Vektor $\frac{1}{2}\bar{y}^*$ in Schema 15), wobei isolierte

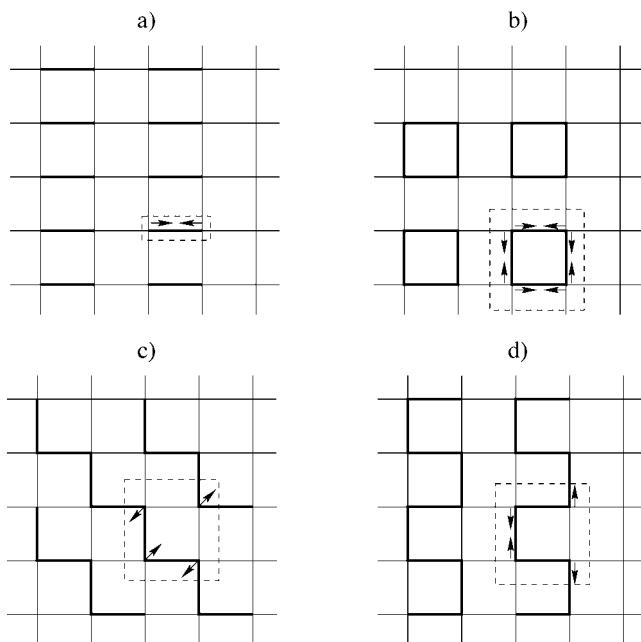


Abbildung 19. a) Paarungsverzerrung in x -Richtung ($\frac{1}{2}\bar{x}^*$), die zu leiterartigen Teilstrukturen führt. b) Paarungsverzerrungen in x - und y -Richtung ($\frac{1}{2}\bar{x}^* + \frac{1}{2}\bar{y}^*$), die zu Quadraten führen. c) Zickzackkettenbildung ($\frac{1}{2}\bar{x}^* + \frac{1}{2}\bar{y}^*$). d) Eine weitere Verzerrung mit dem Verschiebungsvektor $\frac{1}{2}\bar{x}^* + \frac{1}{2}\bar{y}^*$. Die Elementarzellen sind gestrichelt eingezeichnet.

Sb₄⁴⁻-Quadrat entstehen (Abbildung 19b). Die Elektronenzahl für nichtwechselwirkende Quadrate entspricht einem Oktett an jedem Antimonatom, d. h. einer klassischen Struktur. Isolierte Quadrate kann man aus einer quadratischen Schicht auch durch eine einzelne Peierls-Verzerrung mit dem Nesting-Vektor $\frac{1}{2}\bar{x}^* + \frac{1}{2}\bar{y}^*$ erhalten (siehe Schema 15). Es zeigt sich, dass dieser Vektor des reziproken Raums die Anordnung der Atome im realen Raum nicht eindeutig festlegt. Sicher ist nur, dass die Elementarzelle in der x - und in der y -Richtung verdoppelt wird. Aber die Verschiebung individueller Atome in der vervierfachten Elementarzelle bleibt unbestimmt.

Außer isolierten Quadraten können auch gewinkelte 1D-Ketten das Ergebnis einer Peierls-Verzerrung sein. Zwei derartige Möglichkeiten sind in Abbildung 19c und d gezeigt. Bildet sich eine Zickzackkette (Abbildung 19c), ist es möglich, eine alternative Elementarzelle zu wählen, in der nur zwei Atome enthalten sind. Um die Peierls-Verzerrung für den zweiten Fall beschreiben zu können, muss eine nicht-rechtwinklige primitive Elementarzelle im direkten Raum verwendet werden, wodurch das Bild im reziproken Raum komplizierter wird. Eine detaillierte Beschreibung der Orbitalwechselwirkungen, die zu Ketten mit unterschiedlichen Topologien führen, gaben Tremel und Hoffmann.^[19]

Es lohnt sich, an dieser Stelle eine allgemeine Anmerkung zu machen. Bezeichnungen wie Hypervalenzbindung werden häufig dahingehend verstanden, dass dieses Phänomen zu einer größeren Stabilität führt. Dies kann, muss aber nicht so sein. Man nehme nur das immer wieder lehrreiche, klassische Beispiel I₃⁻. In der Gasphase ist das Molekül symmetrisch. In I₃⁻-haltigen Festkörpern aber sind in Abhängigkeit vom vorhandenen Gegenion viele Geometrien bekannt, die den gesamten Bereich zwischen den nichtwechselwirkenden Teilchen I⁻ und I₂ sowie der symmetrischen Spezies I₃⁻ abdecken. Durch die strukturelle Aufklärung weiterer Verbindungen mit linearen Ketten und quadratischen Netzen wird vermutlich deutlich werden, dass diese Verbindungen eine ganze Bandbreite von Strukturen und Abständen einnehmen, die nur wenig von denen der symmetrischen Archetypen abweichen.

6. Theorie: andere Topologien

6.1. Elektronenzahlen einfacher kubischer Gitter

Analog zum Übergang von einer linearen 1D-Kette zu einem quadratischen Gitter (Abschnitt 5.1) verläuft die Ableitung der Bandstruktur eines einfachen kubischen Antimongitters. Die einzigen freien p_z -Orbitale des quadratischen Sb⁻-Gitters (siehe Koordinatensystem in Schema 14) stoßen sich gegenseitig ab, wenn quadratische Schichten zu einem kubischen Gitter zusammengeführt werden. Daher sollte analog zur früheren Argumentation aus jedem freien p_z -Elektronenpaar ein Elektron entfernt werden, damit in z -Richtung bindende Wechselwirkungen entstehen können. Wies eine quadratische Schicht ursprünglich also sechs Elektronen pro Antimonatom auf, führt dieses Vorgehen zu einem stabilen kubischen Antimonnetz mit je fünf Elektronen pro Antimonatom.

Viele Verbindungen, die formal neutrale Antimonatome enthalten (fünf Elektronen pro Antimonatom), gibt es nicht. Eine der bekanntesten Verbindungen, elementares Antimon, kann durch hohen Druck in eine kubische Phase überführt werden^[45] (eine ähnliche Hochdruckphase ist für Bismut bekannt^[100]). Eine metastabile kubische Phase lässt sich auch durch Abschrecken (Quenching) von flüssigem oder gasförmigem Antimon herstellen.^[46] Unter Normalbedingungen nimmt elementares Antimon eine arsenartige Struktur ein – Schichten aus dreifach verknüpften Atomen, die so übereinander gestapelt sind, dass eine Kompression in Stapelrichtung zu einem kubischen Gitter führen würde (siehe Abbildung 5). Umgekehrt kann man sich elementares Antimon als schichtartige Struktur vorstellen, die aus einem einfachen kubischen Gitter durch eine Peierls-Verzerrung entstanden ist (Abbildung 20), was dem reziproken Nesting-Vektor $\frac{1}{2}\bar{x}^* + \frac{1}{2}\bar{y}^* + \frac{1}{2}\bar{z}^*$ entspricht.^[47] Man beachte die Ähnlichkeiten zwischen Abbildung 19c und 20.

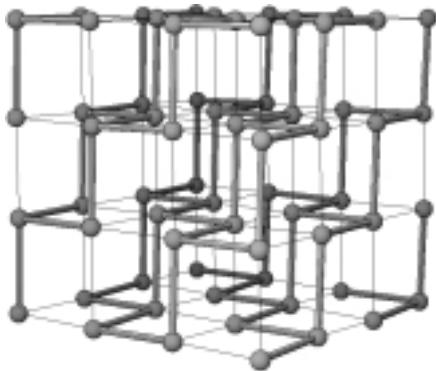


Abbildung 20. Peierls-Verzerrung eines kubischen Gitters (dünne Linien) zu einer arsenartigen Schicht mit dreifach verknüpften Atomen (dicke Linien).

Dies wird kaum die einzige Deformation sein, die in diesem System auftreten könnte.^[47] Man kann sich viele andere Peierls-Verzerrungen eines einfachen kubischen Gitters vorstellen: etwa solche, die zu klassischen Netzen (etwa gewinkelten Schichten) oder zu halbklassischen Netzen (z.B. verdoppelten quadratischen Schichten) führen.

Polonium stellt uns vor ein interessantes Problem: Es weist sechs Elektronen pro Atom auf. Dies ist der Archetyp und sogar das einzige Element, das unter Normalbedingungen eine einfache kubische Struktur aufweist. Was könnte der Grund für den scheinbaren Widerspruch zu unserer Ableitung sein, nach der in einem kubischen Gitter fünf Elektronen pro Atom vorliegen sollten? Das sechste Elektron des Poloniums trägt zu je einem Drittel zu den p_x -, p_y - und p_z -Bändern bei, was zur Zerstörung der Po-Po-Bindungen vielleicht noch nicht ausreicht. Ein anderer Grund könnte die Existenz starker relativistischer Einflüsse sein, die wir bei unseren Ableitungen nicht explizit berücksichtigt haben. Starke Spin-Bahn-Kopplungen führen verglichen mit $p_{3/2}$ -Orbitalen zu stark kontrahierten $p_{1/2}$ -Atomorbitalen, was die Bindungsmuster im Kristall verändert.^[80] Das bisher verwendete Elektronenzählschema muss möglicherweise für Ele-

mente modifiziert werden, bei denen stark ausgeprägte relativistische Spin-Bahn-Kopplungen auftreten.

von Schnering hat darauf hingewiesen, dass viele binäre Verbindungen mit einer durchschnittlichen Elektronenzahl von fünf Hochtemperatur- oder Hochdruckphasenübergänge zu „symmetrischeren“ Strukturen mit kubischer Koordination eingehen. Dabei folgt die Entwicklung der Strukturtypen der Reihe $\text{GeS} \rightarrow \text{TlI} \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{CsCl}$.^[101-104]

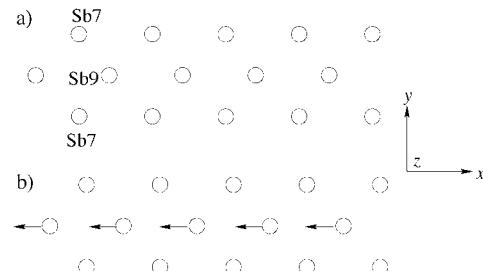
Bis jetzt haben wir eine lineare 1D-Kette, ein quadratisches Gitter sowie ein einfaches kubisches Gitter betrachtet. Die letzte Topologie, die wir untersuchen, ist ein 1D- Sb_3 -Streifen, den man sich als aus einem quadratischen Gitter ausgeschnitten vorstellen kann.

6.2. Aus endlichen hypervalenten linearen Ketten aufgebaute ausgedehnte Netze

Es gibt einige Strukturen, bei denen ein Aufbau aus endlichen hypervalenten linearen Ketten zu tieferen Einsichten in deren elektronische Strukturen führen kann. Teilen sich beispielsweise zwei lineare dreigliedrige Ketten, die bereits beschrieben wurden, das zentrale Atom, so ist diese quadratisch-planar koordiniert. Quadratisch-planare Einheiten können zu einem 1D-Band aus eckenverknüpften Quadraten angeordnet werden. Die Bedeutung dieses Aufbaus basiert auf den beständig auftretenden Drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindungen, die dem ausgedehnten Netz zugrunde liegen, auch wenn diese lokalisierten Dreizentrenorbitale durch Wechselwirkungen miteinander und mit anderen Orbitalen zu Bändern aufgeweitet werden. Demzufolge lassen sich Elektronenzählregeln für derartige ausgedehnte Strukturen in wenigen einfachen Schritten aus den bekannten Regeln für endliche lineare Ketten ableiten. Dies wird durch die folgenden Beispiele verdeutlicht.

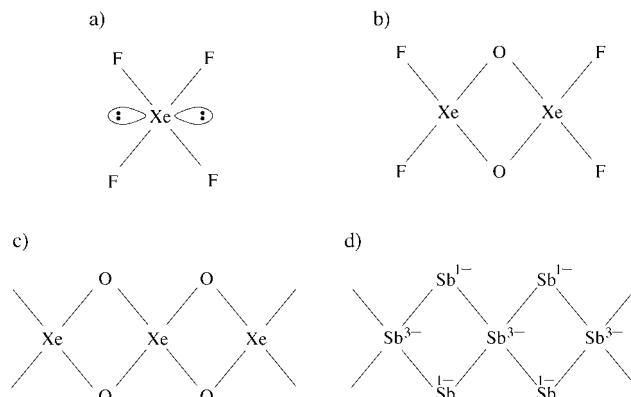
1D-Antimonstreifen unterschiedlicher Breiten sind in vielen binären und ternären Antimonphasen enthalten.^[71, 105, 106] Beispielsweise bilden 1D-Antimonstreifen aus leicht verzerrten, eckenverknüpften Rhomben einen isolierten Teil des Antimonteilnetzes von $\text{La}_{12}\text{Mn}_2\text{Sb}_{30}$.^[71] Man kann diese Streifen (Schema 16a) aus symmetrischeren unverzerrten Streifen (Schema 16b) durch einfaches Verschieben von Zentralatomen ableiten.

Welche Elektronenzahl ist für einen Streifen aus eckenverknüpften Quadraten optimal? Die zentralen Antimonatome in den Streifen (Schema 16b) befinden sich in einer quadratisch-planaren Umgebung, was für klassische Hauptgruppenelementverbindungen ungewöhnlich ist. Als Aus-



Schema 16.

gangspunkt wählen wir daher quadratisch-planares, hypervalentes XeF_4 (Schema 17a, die Linien sind hier keine klassischen Elektronenpaarbindungen, sondern stellen lediglich Konnektivitäten dar). In diesem Molekül ist das Xenonatom hypervalent, während die Fluoratome klassisch sind (jedes Fluoratom weist ein Elektronenoktett auf). Wollte man ein



Schema 17.

XeF_4 -Dimer herstellen, müssten die verbrückenden Fluoratome durch Sauerstoffatome ersetzt werden, um die klassische Elektronenzahl aufrecht zu erhalten (Schema 17b). Ähnlich müsste man beim Aufbau eines Trimmers, Tetramers, Oligomers oder Polymers alle verbrückenden Fluoratome durch Sauerstoffatome ersetzen. Das hypothetische XeO_2 -Polymer (Schema 17c) weist demnach klassische Sauerstoffatome und hypervalente Xenonatome auf (12 Elektronen pro Xenonatom). Im XeO_2 -Festkörper sind $8 + 2 \times 6 = 20$ Elektronen pro Elementarzelle enthalten. Ein neutraler Sb_3 -Streifen enthält nur 15 Elektronen pro Elementarzelle, sodass fünf negative Ladungen zur Elementarzelle hinzugefügt werden müssen.

Hinsichtlich „realer“ und formaler Ladungen sowie deren Verwendung in diesem Aufsatz sei folgende, wichtige Bemerkung gemacht: Um eine Ladung an einem Atom oder an einem Fragment theoretisch zu definieren, müssen eine Wellenfunktion (d.h. der Grad der Annäherung bei der Berechnung der Wellenfunktion) sowie ein Ansatz zur Analyse der Wellenfunktion gewählt werden (Mulliken-Populationsanalyse, Bader-Partitionierung etc.). Wir verwenden hier formale Ladungen. Wie in der metallorganischen Chemie sind diese nicht eindeutig. (Soll C_5H_5 als einfach negative oder gar als neutrale Spezies verstanden werden? Soll ein Halogenatom anionisch oder neutral gerechnet werden?) Eindeutig ist hingegen die Gesamtelektronenzahl, ganz gleich, ob man von einer ionischen oder von einer neutralen (kovalenten) Zuordnung ausgeht. So weist das Xenonatom in XeF_2 zehn Elektronen auf, unabhängig davon, ob man von Xe^{2+} und 2F^- ausgeht oder von Xe^0 und 2F^0 . Noch eine weitere Methode der Ladungszuordnung ist bekannt, die historisch dem Konzept der Dreizentrenbindungen entstammt und deren Ergebnis halb zwischen dem des Ansatzes der ionischen (oder kovalenten) formalen Ladung und der „realen“ Elektronenverteilung einzuordnen ist. Eine Hückel-Analyse der Verteilung der vier Elektronen im Dreie-

zentrensystem führt zu 1.5 Elektronen am terminalen und 1.0 Elektronen am zentralen Atom. Eine derartige Zuordnung würde zu einem Xe^+ -Zentrum sowie zwei $\text{F}^{1/2-}$ -Zentren in XeF_2 führen. Im Sinne des Zintl-Klemm-Formalismus verwenden wir in dieser Arbeit nur formale Ladungen sowie den Formalismus „kovalenter“ Bindungen. Dabei sind wir uns durchaus der anderen bekannten Verfahren der Ladungszuordnung bewusst. So sehen wir XeF_2 formal als aus einem Xe-Atom und zwei F-Atomen aufgebaut an. Das „isoelektronische“, lineare Sb_3^{7-} -Molekül werden wir formal als aus zwei terminalen Sb^{2-} - sowie einem zentralen Sb^{3-} -Ion aufgebaut ansehen.

Wir kehren nun zum Sb_3^{5-} -Streifen (Schema 17d) zurück, dessen elektronische Struktur direkt mit der von molekularem XeF_4 in Beziehung steht. Diese Überlegungen werden von detaillierten Bandstrukturrechnungen gestützt. Wir bereits erwähnt, liegt in diesen Strukturen eine Verschiebungsverzerrung vor. Diese kann als für Festkörper geltendes Analogon der Jahn-Teller-Verzerrung zweiter Ordnung behandelt werden. Details hierzu haben wir in Lit. [99] beschrieben.

Der Sb_3 -Streifen ist das schmalste, das aus einem quadratischen Gitter herausgeschnitten werden kann. Breitere Antimonstreifen sind in binären Zr-Sb-Phasen enthalten.^[105-107] Das quadratische 2D-Te-Defektgitter im binären $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ kann auch als aus endlichen (fünfgliedrigen) linearen Ketten aufgebaut angesehen werden.^[108, 109] Die Elektronenzählregeln für diese Bänder und Schichten werden wir anderer Stelle beschreiben.^[110]

7. Navigieren zwischen klassischen und hypervalenten Strukturen: Oxidation versus Peierls-Verzerrung

Es ist Zeit, eine grundlegende Frage anzugehen: die Beziehung zwischen Dimensionalität und Deformation. Die abgeleiteten Elektronenzählregeln sind *nicht* aus dem Prinzip der maximalen Bindung hervorgegangen. Stattdessen wurde eine bestimmte Elektronenzahl angenommen und davon auf die Folgen für die Bindungen und die Geometrien geschlossen. Nimmt man beispielsweise eine lineare Antimonkette, so ist die lineare Struktur bei sieben Elektronen pro Atom (Sb^{2-}) der klassischen gewinkelten Struktur gegenüber deutlich bevorzugt. Bei dieser Elektronenzahl ist die einzige klassische Alternative zu linearen hypervalenten Ketten die Bildung isolierter Sb_2^{4-} -Paare – die Folge einer Peierls-Verzerrung der linearen Kette (Abbildung 21). Stellt man sich aber die anionische Kette in einer Umgebung aus Kationen vor, deren Zahl variieren kann, so eröffnet sich die Möglichkeit, dass das Hauptgruppenelementteilgitter andere Elektronenzahlen aufweist. Wird Sb^{2-} zu Sb^- oxidiert, ist die klassische gewinkelte Kette (Zickzack- oder Helixkette) der linearen gegenüber deutlich bevorzugt.

Allgemein liegt ein wichtiges Prinzip vor: Soll eine hypervalente Struktur in eine klassische mit *derselben* Gitterdimensionalität überführt werden, muss man die hypervalente Struktur oxidieren. Die Peierls-Verzerrung, bei der die Elektronenzahl beibehalten wird, überführt die hypervalen-

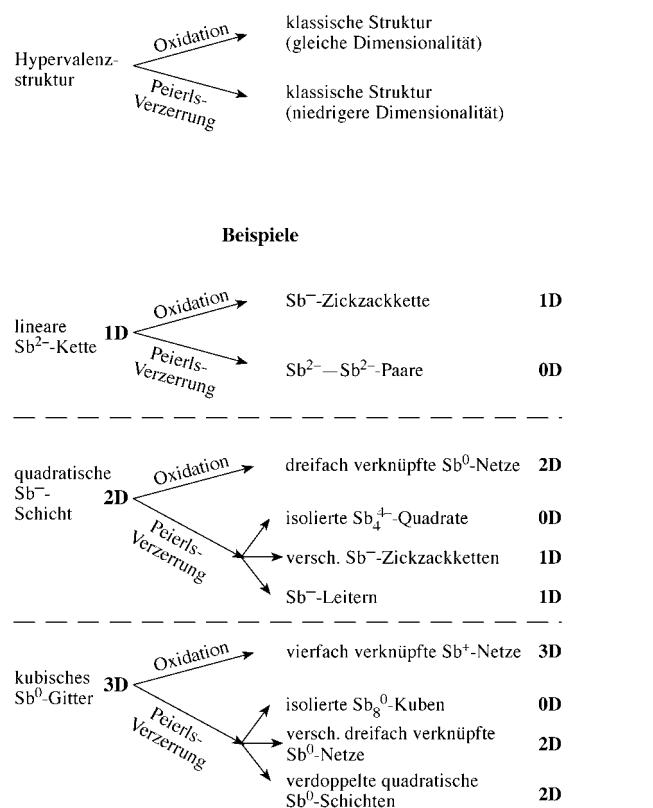


Abbildung 21. Übersicht zur Erläuterung der Beziehungen zwischen Elektronenzahl, Peierls-Verzerrung und Dimensionalität.

ten Strukturen in klassische oder halbklassische mit *verminderter* Gitterdimensionalität. In Abbildung 21 ist dieses Prinzip anhand von Beispielen verdeutlicht.

In Abschnitt 5.2 haben wir kurz die Peierls-Verzerrungen eines quadratischen Sb⁻-Gitters untersucht (siehe Abbildung 19). Die resultierenden klassischen isolierten Quadrate, Zickzakketten und halbklassischen Leitern weisen die ursprüngliche Elektronenzahl von sechs Elektronen pro Atom auf (siehe Abbildung 21), während die Dimensionalität von zwei oder eins auf null verringert wurde. Die Oxidation der quadratischen Sb⁻-Schicht kann zu einem klassischen, „arsenartigen“ Sb⁰-Netz mit dreifach verknüpften Atomen und mit derselben Dimensionalität (2D) führen. Dieser Übergang könnte über ein hexagonales Netz verlaufen, das sich dann faltet (Abbildung 22). Die Transformation eines quadratischen Gitters zu einem hexagonalen Netz wurde von Burdett und Lee beschrieben.^[47] Wir glauben, dass bei einer Elektronenzahl von fünf Elektronen pro Atom das arsenartige Netz viel stabiler als das quadratische ist. Dennoch könnte die Transformation kinetisch gehemmt sein, sodass ein metastabiles quadratisches Netz entsteht.

Eine Oxidation des kubischen Sb⁰-Gitters könnte unter Erhaltung der ursprünglichen Dimensionalität zu einem Sb⁺-Netz mit vierfach verknüpften Atomen führen. Eine hypothetische zweistufige Transformation eines einfachen kubischen Gitters zum Diamantgitter ist in Abbildung 23 gezeigt. Sie beginnt damit, dass das kubische Gitter entlang (111) orientiert und

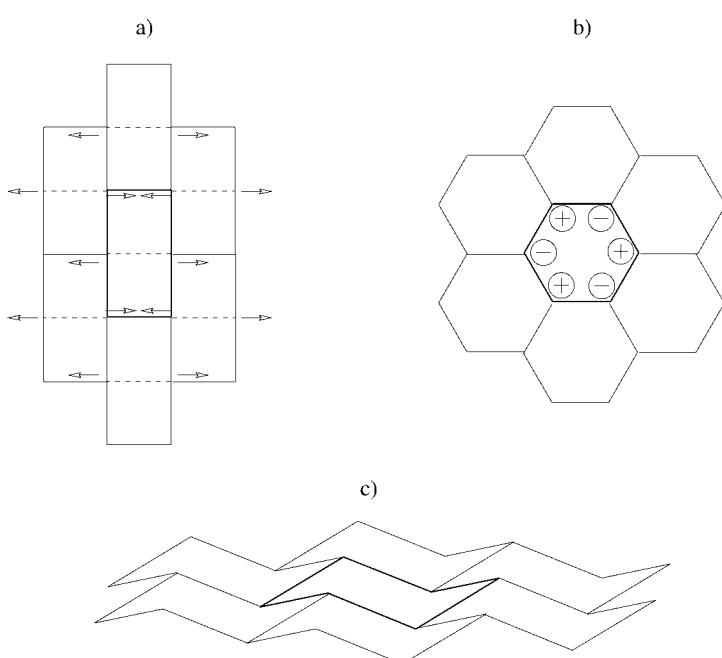


Abbildung 22. Hypothetische Verzerrung eines quadratischen Gitters zu einem arsenartigen Netz. Die Pfeile zeigen die Atomverschiebungen in der Papierebene und die Plus- und Minuszeichen die senkrecht zur Papierebene durchzuführenden Verschiebungen. a) Verzerrung des quadratischen Gitters zum hexagonalen Netz und b) dessen Verzerrung zum arsenartigen Netz (c).

als Wiederholung der drei Doppelschichten A/A', B/B' und C/C' angesehen wird (Abbildung 23 a). Beim ersten Transformationsschritt werden die Doppelschichten so abgeflacht, dass innerhalb der Schichten Tetraederwinkel vorliegen und der Abstand zwischen den Doppelschichten größer wird (Abbildung 23 b). Im nächsten Schritt werden die Doppelschichten gegeneinander verschoben, und zwar soweit, dass das Diamantgitter entsteht (Abbildung 23 c). Da bei dieser Trans-

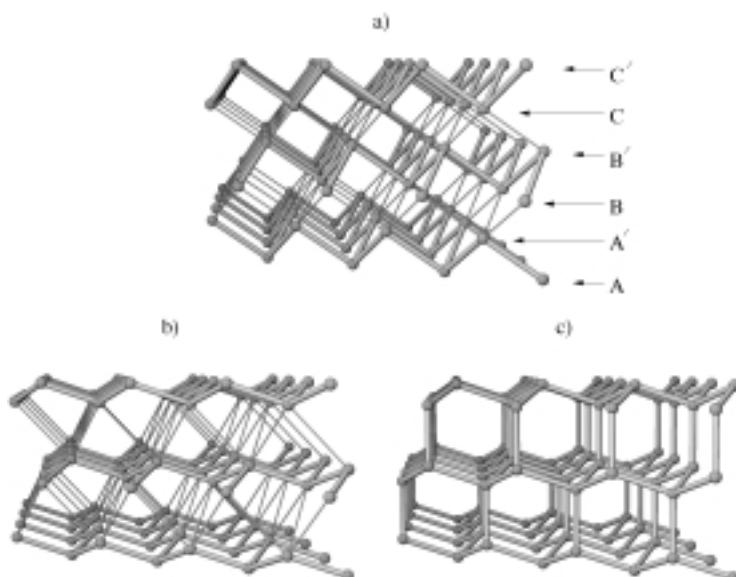


Abbildung 23. Hypothetischer Ablauf der Verzerrung eines einfachen kubischen Gitters zum Diamantgitter. a) Das einfache kubische Gitter ist durch sechs Schichten A, A', B, B', C, C' dargestellt. b) Bildung von arsenartigen Schichten aus dreifach verknüpften Atomen (Tetraederwinkel). c) Diamantgitter.

formation sehr viele Bindungen gebrochen und gebildet werden (ein sechsfach verknüpftes Netz geht in ein vierfach verknüpftes über) könnte die Bildung des Diamantgitters kinetisch gehemmt sein.

Die Peierls-Verzerrung eines kubischen Gitters verringert dessen Dimensionalität von drei auf zwei, eins oder null. Man kann das in Abbildung 21 gezeigte schematische (und unvollständige) Diagramm als grobe Orientierungshilfe nutzen, um sich zwischen hypervalenten und klassischen Netzen zurechtzufinden.

8. Theorie: Zusammenfassung der vorangegangenen Abschnitte

Bei den vorangegangenen Überlegungen wurden optimale Elektronenzahlen für unterschiedliche hypervalente Strukturen abgeleitet. Wie wir gezeigt haben, ist eine lineare Antimonkette relativ stabil, wenn sieben Elektronen pro Atom vorhanden sind, eine quadratische Antimonschicht bei sechs und ein einfaches kubisches Antimonnetz bei fünf Elektronen pro Atom. Die Peierls-Verzerrung einer quadratischen Schicht kann zu halbklassischen Leitern mit ebenfalls sechs Elektronen pro Atom führen und die analoge Verzerrung eines kubischen Gitters zu verdoppelten quadratischen Schichten mit fünf Elektronen pro Atom. Durch sorgfältige Analyse der bei einem kubischen Gitter oder einer quadratischen Schicht möglichen Peierls-Verzerrungen lassen sich Elektronenzählregeln für viele der resultierenden klassischen und halbklassischen Gitter ableiten.

Eine andere untersuchte Topologie ist die von aus einem quadratischen Gitter ausgeschnittenen Sb_3 -Streifen. Über eine Beziehung zu molekularem, hypervalentem XeF_4 ließ sich eine Elektronenzahl von 20 Elektronen pro Elementarzelle (Sb_3^{5-}) ableiten. Dieses Teilgitter (sowie andere Streifen) können potentiell Jahn-Teller-Verzerrungen zweiter Ordnung eingehen, wobei stabilere, klassische, isolierte Sb_3^{5-} -Einheiten entstehen.^[99]

Schließlich zeigten wir die Verbindung zwischen der Elektronenzahl, der Peierls-Verzerrung und der Dimensionalität auf. Die von uns für elektronenreiche Netze aufgestellten Elektronenzählregeln sind nur eine Annäherung, ein grober Leitfaden für die wunderbar komplizierten Bindungsverhältnisse in Antimonidnetzen. Ein Grund für diese Komplexität ist der nicht selten metallische Charakter dieser Netze – teilweise gefüllte Bänder liegen häufig vor. Die für jedes Netz abgeleiteten Elektronenzahlen sind nur die für das jeweilige Netz wahrscheinlichsten. Unsere Zählregeln sind für die späteren schweren Hauptgruppenelemente anwendbar, bei denen π -Bindungen und s-p-Mischungen keine Rolle spielen. Bei den leichteren Elementen, bei denen die s-p-Mischung von Bedeutung ist, sind die Peierls-verzerrten, klassischen Strukturen deutlich bevorzugt, weshalb es auch keine linearen, metallischen 1D- N^2 -Ketten gibt.

Unsere Elektronenzählregeln können als eine Art Aufbauprinzip verwendet werden und bilden die Basis für eine genauere Analyse. Im folgenden Abschnitt beschreiben wir, wie die Sb-Sb-Bindungsverhältnisse in der recht komplizierten Legierung $La_{12}Mn_2Sb_{30}$ ^[71] unter Verwendung dieser recht

einfachen Elektronenzählregeln verstanden werden können. Die Anwendbarkeit der postulierten Elektronenzählregeln auf andere Haupgruppenelemente behandeln wir im Anschluss daran.

9. Aufbau komplizierter Netze aus niederdimensionalen Antimonschichten und -streifen

In vielen Fällen kann eine gegebene komplizierte Struktur theoretisch in einfachere zerlegt werden, die für sich untersucht und schließlich wieder zusammengesetzt werden. Bei dieser „retrotheoretischen Analyse“^[99] sind die Zintl-Klemm-Elektronenzählregeln unerlässlich. Die in dieser Arbeit entwickelten Elektronenzählregeln machen die nichtklassischen und halbklassischen elektronenreichen Mehrzentrennetze zu neuen Baueinheiten für eine derartige „retrotheoretische Analyse“. Wir werden dies in diesem Abschnitt beispielhaft anhand einer qualitativen Beschreibung der Sb-Sb-Bindungsverhältnisse in der Legierung $La_{12}Mn_2Sb_{30}$ verdeutlichen. Detailliertere Beschreibungen der Bindungsverhältnisse in dieser Struktur sind in der Originalarbeit enthalten.^[99]

Die Legierung $La_{12}Mn_2Sb_{30}$ (Abbildung 24) gehört zu einer Serie neuer ternärer Verbindungen des Typs $RE_{12}M_2Sb_{30}$, die von Rogl, Cordier und Mitarbeitern beschrieben wurden.^[71] Magnetischen Messungen^[71] zufolge sind die Seltenerdmetallzentren in all diesen Verbindungen dreifach positiv und die Manganionen von $Ce_{12}Mn_2Sb_{30}$ zweifach positiv geladen. Geht man auch bei $La_{12}Mn_2Sb_{30}$ von zweifach positiv geladenen Manganionen aus, so ergibt sich die Zahl der formal auf das Antimonnetz übertragenen Elektronen eindeutig zu $12 \times 3 + 2 \times 2 = 40$.

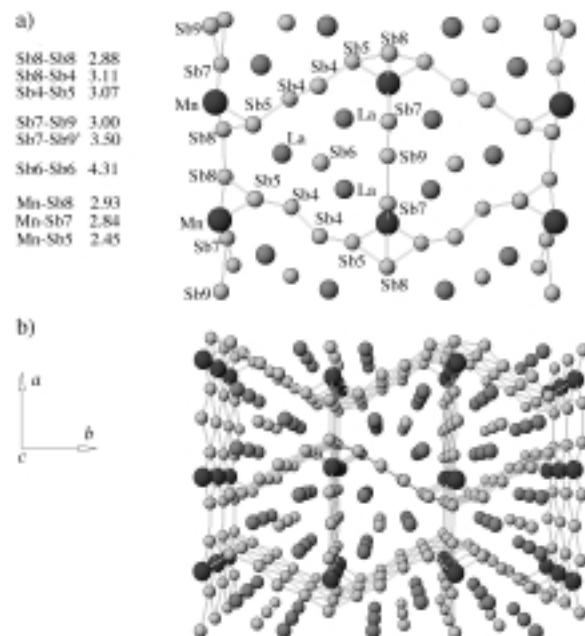


Abbildung 24. a) Elementarzelle von $La_{12}Mn_2Sb_{30}$ mit ausgewählten Abständen; b) perspektivische Ansicht der Struktur von kristallinem $La_{12}Mn_2Sb_{30}$; Sb = kleine Kugeln; La = mittelgroße Kugeln; Mn = große, dunkle Kugeln (halbbesetzt).

Das Antimonteilgitter von kristallinem $\text{La}_{12}\text{Mn}_2\text{Sb}_{30}$ besteht aus nicht weniger als drei nicht miteinander wechselwirkenden Untergittern – einem 3D- Sb_{20} -Netz (Abbildung 25 b), 1D- Sb_3 -Streifen (siehe Schema 16 a) und isolierten

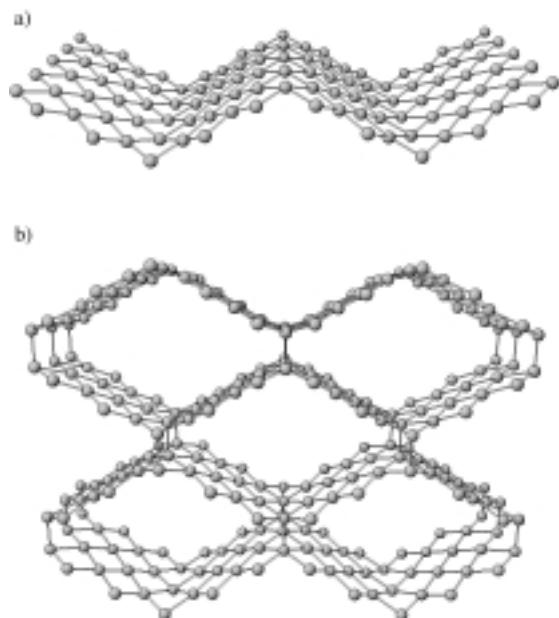


Abbildung 25. a) Mehrfach abgewinkelte 2D-Antimonschicht. b) 3D- Sb_{20} -Teilstruktur.

Antimonatomen. Berücksichtigt man die Multiplizitäten der einzelnen Lagen, kann die Sb_{30} -Teilstruktur als $\text{Sb}_{20}^{3\text{D-Netz}}\text{Sb}_6^{1\text{D-Streifen}}\text{Sb}_4^{\text{Atom}}$ geschrieben werden. Im nächsten Schritt des retrotheoretischen Ansatzes überführen wir das 3D- Sb_{20} -Netz in gewinkelte 2D-Schichten (Abbildung 25 a). Diese lassen sich hypothetisch zu einem quadratischen Gitter eenebnen. Die Schritte dieser retrotheoretischen Analyse sind in Abbildung 26 gezeigt.

Die einfachen, nun zu untersuchenden Baueinheiten sind 1) isolierte Antimonatome, 2) 1D- Sb_3 -Streifen und 3) quadratische Antimonschichten. Dem Zintl-Klemm-Konzept folgend ordnen wir den isolierten Antimonatomen jeweils die

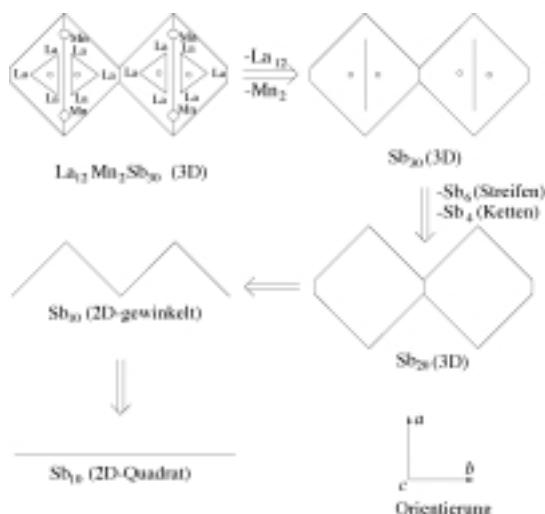
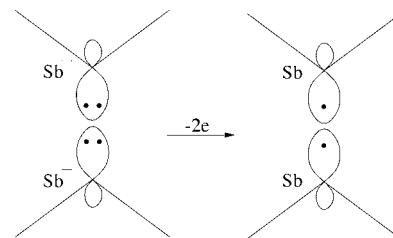


Abbildung 26. Schematische Darstellung der „retrotheoretischen“ Zersetzung von $\text{La}_{12}\text{Mn}_2\text{Sb}_{30}$ (Seitenansicht parallel zur c -Achse).

Ladung -3 zu, sodass diese zum Sb_{30} -Netz insgesamt 12 negative Ladungen beisteuern. Der 1D- Sb_3 -Streifen (Schema 16) sollte unserer früheren Analyse zufolge fünf negative Ladungen aufweisen. Da zwei derartige Einheiten in der Elementarzelle von $\text{La}_{12}\text{Mn}_2\text{Sb}_{30}$ enthalten sind, tragen diese insgesamt zehn negative Ladungen bei.

Wir ordnen eine negative Ladung jedem Antimonatom eines quadratischen Gitters zu. Die in Abbildung 25 a gezeigte Schicht kann aus einer quadratischen Antimonschicht durch Abwinkelung an jeder fünften Diagonallinie erhalten werden. Eine detaillierte Untersuchung ergab, dass dies zu einer s-p-Hybridisierung und einer Lokalisierung der π -Orbitale an den Knicken führt, die elektronische Struktur der quadratischen Schicht ansonsten aber nicht signifikant verändert wird.^[99] In der gewinkelten Schicht liegen – wie gehabt – sechs Elektronen pro Antimonatom vor. Stapelt man die gewinkelten Schichten zu einem 3D-Netz (Abbildung 25 b), sollten Abstößungen zwischen benachbarten Schichten aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren (Schema 18) die Folge sein. Um stattdessen bindende Wechselwirkungen zu ermöglichen, muss von jedem Antimonatom, das an der Bindung zwischen zwei Schichten beteiligt ist (es handelt sich dabei um ein Fünftel aller Antimonatome), ein Elektron entfernt werden. Demnach müssen $\frac{1}{5} \times 20 = 4$ Elektronen aus der Sb_{20}^{20-} -Elementarzelle entfernt werden, sodass eine Sb_{20}^{16-} -Zelle entsteht.



Schema 18.

Die Beiträge von isolierten Antimonatomen, 1D-Antimonstreifen und dem 3D-Antimonteilnetz zur Antimongesamtladung sind demnach -12 , -10 bzw. -16 . Der Gesamtladung der Sb_{30} -Teilstruktur von -38 stehen die 40 Elektronen gegenüber, die von den Lanthan- und Manganzentren abgegeben werden. Die Natur der letzten beiden Elektronen (von insgesamt 200 Elektronen pro Elementarzelle) ist durchaus von Interesse und hängt zweifellos mit den Leitfähigkeitseigenschaften des Materials zusammen. Die Bindungsverhältnisse am Manganzentrum sowie der Verbleib der beiden Elektronen sind in unserer Originalarbeit beschrieben.^[99]

10. Hypervalente lineare Ketten und daraus abgeleitete Strukturen aus anderen schweren Haupgruppenelementen

Die hypervalenten Bindungsverhältnisse in Antimonverbindungen sind mit den nach unseren Zählregeln erhaltenen Elektronenzahlen überraschend gut in Einklang. In diesem

Abschnitt untersuchen wir hypervalente lineare Ketten von einigen anderen schweren Hauptgruppenelementen, hauptsächlich die von Tellur, Selen und Zinn. In Tabelle 4 ist eine Auswahl binärer und ternärer Phasen mit linearen Ketten oder daraus abgeleiteten Strukturen zusammengestellt.

Zunächst beschreiben wir die linearen Ketten von Verbindungen, in denen den Kationen mehr oder weniger direkt formale Oxidationsstufen zugeordnet werden können, danach wenden wir uns komplizierteren Fällen zu. Wir zeigen in diesem Abschnitt, dass eine Elektronenzahl von sieben Elektronen pro Atom in der linearen Kette für die meisten dieser Verbindungen ein guter Ausgangspunkt ist und dass die Abweichungen von diesem Wert in einem recht engen Bereich liegen. Im Verlauf der Beschreibung hoffen wir, einige recht unglaubliche Strukturen verständlich machen zu können.

10.1. Einfache binäre Phasen

In kristallinem CuTe sind einfache lineare Tellurketten enthalten.^[111, 112] Die Te-Te-Bindungen zwischen Telluratomen mit gleichen Abständen innerhalb der Tellurkette sind 3.16 Å lang, was ein für eine Te-Te-Hypervalenzbindung typischer Wert ist (in hypervalentem Te_5^{2-} in Cs_2Te_5 ^[113] beträgt der Abstand 3.05 Å). Mit dem Kupferion assoziiert man die beiden gewohnten Oxidationsstufen +1 und +2. Letztere ist in dieser Verbindung unwahrscheinlich, da man dann erwarten müsste, dass die Te^{2-} -Ionen mehr als 4 Å voneinander entfernt sind. Nimmt man an, dass Cu^+ -Ionen vorliegen, so resultieren Te-Ionen, was mit unserem Elektronenzählschema, nach dem in einer linearen Kette sieben Elektronen pro Atom vorhanden sein sollten, in Einklang ist.

Die linearen Ketten in K_5Se_3 und Cs_5Te_3 ^[114] sind eine Paarungsverzerrung eingegangen, wobei die der Selenverbindung stärker ausgeprägt ist. Der Te-Te-Abstand innerhalb eines Paares beträgt bei Cs_5Te_3 2.81 Å, während der Te-Te-

Abstand zwischen den Paaren bei 3.85 Å liegt. Zusätzlich zu den zu einer linearen Kette angeordneten Te_2 -Hanteln gibt es auch isolierte Telluratome in dieser Verbindung. Berücksichtigt man die Multiplizitäten der Atomlagen im Kristall können die Ladungen in Cs_5Te_3 wie folgt zugeordnet werden: $(\text{Cs}_{10})^{10+}(\text{Te}_2^{\text{Paar}})^{2-}(\text{Te}_4^{\text{Atom}})^{8-}$. Für isolierte Te_2 -Paare sind sieben Elektronen pro Atom sinnvoll, genauso wie für Telluratome, die zu einer linearen Kette angeordnet sind; wir haben diese Art der Anordnung recht detailliert in Abschnitt 3.4 beschrieben.

Im binären TlTe sind einfache lineare Ketten und daraus abgeleitete Strukturen enthalten (Abbildung 27). In dieser Verbindung weisen einige der linearen Tellurketten pro Kettenatom zwei Seitenarme auf, wobei diese Paare abwechselnd jeweils senkrecht zueinander orientiert sind. Die

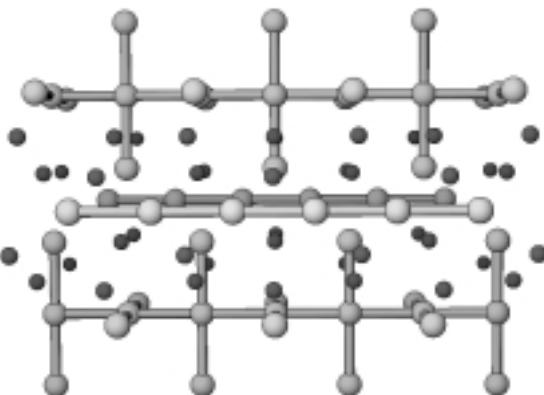


Abbildung 27. Perspektivische Ansicht der Struktur von kristallinem TlTe. Tl = kleine, dunkle Kugeln; Te = große, helle Kugeln.

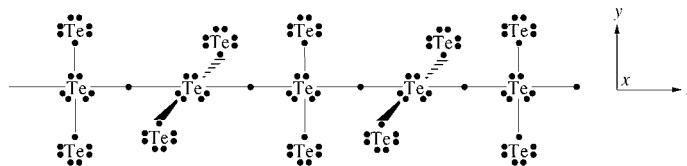
Bindungen zwischen den Tellurkettenatomen sind sowohl in den einfachen linearen Ketten als auch in den „Kompositketten“ 3.09 Å lang. Bei letzteren beträgt der Te-Te-Abstand zwischen den Telluratomen der Kette und den Seitenarmatomen 3.03 Å. Obwohl dieser Abstand kleiner als der Abstand zwischen den Tellurkettenatomen ist, liegt er noch im Bereich von Te-Te-Hypervalenzbindungen.

Wir dürfen unsere Elektronenzählregeln für Hypervalenzbindungen in Festkörpern als Ausgangspunkt zur Erklärung der Stöchiometrie dieser Verbindung nutzen. Wir ordnen den Telluratomen der einfachen linearen Ketten zunächst die Ladung -1 zu. Bei den linearen, Seitenarme aufweisenden Ketten wenden wir ein aus zwei Schritten bestehendes Verfahren an: Die Kompositkette wird hypothetisch in eine einfache lineare Kette und isolierte (die Arme bildende) Atome zerlegt. Den Telluratomen der isolierten linearen Kette wird die Ladung

Tabelle 4. Verbindungen der schweren Hauptgruppenelemente mit linearen Ketten.

Verb.	ähnliche Strukturen	Strukturmuster
K_5Se_3 , Cs_5Te_3 ^[114]		zu linearen Ketten aufgereihte Hanteln
CuTe ^[111, 112]		lineare Ketten
TlTe ^[263]		lineare Ketten mit Hanteln
Ti_5Te_3 ^[264]		lineare, zu einer 3D-Struktur kondensierte Ketten
Ti_4MTe_3 (M = Sn, Pb) ^[115]	Ti_5Te_3	lineare, zu einer 3D-Struktur kondensierte Ketten
Ti_4M_6 (M = Sb, Bi; E = Se, Te) ^[115]	Ti_5Te_3	lineare, zu einer 3D-Struktur kondensierte Ketten
UTe ₂ ^[118, 120]	$\beta\text{-ErSe}_2$	lineare Ketten
ErSe ₂ ^[122]	UTE ₂	lineare Ketten
Dy _{0.5} U _{0.5} Te ₂ ^[121]	UTE ₂ , $\beta\text{-ErSe}_2$	lineare Ketten
ME ₃ (M = Ti, Zr, Hf; E = S, Se, Te) ^[123]	UTE ₂	zu einer linearen Kette angeordnete Hanteln
$\alpha\text{-UTe}_3$ ^[265]	ZrTe ₃	zu einer linearen Kette angeordnete Hanteln
MTh ₂ Se ₆ (M = K, Rb) ^[125]	ZrSe ₃	CDW-verzerrte lineare Kette
Tl _{0.56} UTe ₃ ^[129]	ZrTe ₃	lineare Kette
CsTh ₂ Te ₆ ^[126]	ZrTe ₃	lineare Ketten
M ₂ Th ₂ E ₆ (M = K, Cs; E = Se, Te) ^[127]	ZrTe ₃	lineare Ketten
CuTh ₂ Te ₆ ^[128]	ZrTe ₃	lineare Ketten
CsTiUTe ₅ ^[266]		lineare Ketten
Cu _{0.28} LaTe ₂ ^[130]		lineare Ketten
Dy ₃ Cu ₂ Te ₇ ^[131]		lineare Ketten
MM ₃ Te ₈ (M = Cs, Rb; M' = Ce, Nd) ^[243]		linear, an jedem zweiten Atom gewinkelte Ketten
UTe ₅ ^[267]		lineare, an jedem zweiten Atom gewinkelte Ketten

– 1 zugeordnet, ebenso den Seitenarmtelluratomen, die somit bindende Wechselwirkungen eingehen und nur ein Elektron zur Bindung beisteuern können. Zwei derartige Seitenarm-Te[–]-Ionen wechselwirken mit dem freien Elektronenpaar (p_x , p_y) des zentralen Telluratoms, wobei eine Drei-Zentren-vier-Elektronen-Hypervalenzbindung entsteht (Schema 19). Dieses Bild ist uns bereits Zusammenhang mit den Bindungsver-

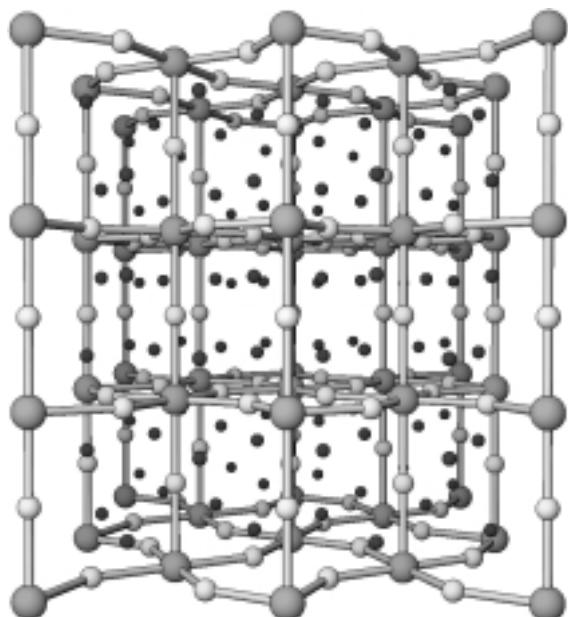


Schema 19.

hältnisse von XeF_2^- und I_3^- -Molekülen begegnet (siehe Schema 3). Alle drei Arten von Telluratomen (die Atome der einfachen Kette, die zentralen (vierfach umgebenen) Kettenatome der Kompositkette sowie die Seitenarmatome der Kompositkette) sind einfach negativ geladen. Da Thallium in Verbindungen gewöhnlich einfach positiv geladen vorliegt, scheint die Beschreibung Tl^+Te^- vernünftig zu sein.

10.2. Die binäre Tl_5Te_3 -Phase und davon abgeleitete ternäre Phasen

Eine perspektivische Ansicht der Struktur von Tl_4SnTe_3 im Kristall zeigt Abbildung 28. Man könnte das ebenso schöne wie komplizierte SnTe_3 -Teilnetz dieser Verbindung auf mehrere Weisen retrotheoretisch zerlegen. Gleichsam besessen vom Konzept der linearen Ketten sehen wir auch dieses Netz als aus linearen SnTe -Ketten bestehend an, die über Brückentelluratome miteinander verbunden sind (Abbil-

Abbildung 28. Perspektivische Ansicht der Struktur von kristallinem Tl_4SnTe_3 . Tl = kleine, dunkle Kugeln; Te = kleine, helle Kugeln; Sn = große, helle Kugeln.

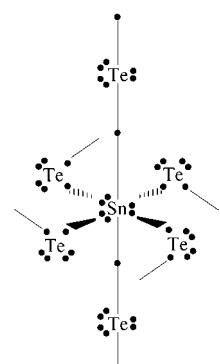
dung 28). Ebenso könnte man sich dieses Netz als aus eckenverknüpften SnTe_6 -Oktaedern bestehend denken, ähnlich dem ReO_3 -Netz. Man beachte, dass in diesem Fall die SnTe_6 -Oktaeder innerhalb der horizontalen Ebenen etwas gegeneinander verdreht sind. Die Sn-Te-Bindungen sind innerhalb der linearen Ketten 3.26 Å und zwischen den Zinnatomen und den Brückentelluratomen 3.30 Å lang. Diesen Bindungslängen zufolge liegen zwischen den Zinn- und den Telluratomen Hypervalenzbindungen vor.

Wir setzen das SnTe_3 -Netz von Tl_4SnTe_3 hypothetisch in zwei Schritten zusammen. Zunächst bilden wir lineare SnTe -Ketten, und dann verbinden wir diese mit verbrückenden Telluratomen. Die isolierte, lineare SnTe -Kette sollte vier negative Ladungen pro SnTe -Einheit aufweisen, da der neutralen SnTe -Einheit vier der vierzehn Elektronen (pro SnTe -Einheit) fehlen, die für eine ideale lineare Kette benötigt werden. Geht man von dieser Ladung an der SnTe -Einheit aus, so weist jedes Zinn- und jedes Tellurzentrum drei freie Elektronenpaare auf (s , p_x und p_y) sowie ein p_z -Kettenorbital, das mit nur einem Elektron besetzt ist (als z -Richtung wählen wir die Richtung der SnTe -Kette).

Wir bereiten die verbrückenden Telluratome für bindende Wechselwirkungen dadurch vor, dass wir sie neutral machen, was zwei ungepaarte Elektronen pro Telluratom liefert, die für Bindungen mit linearen Ketten genutzt werden können. Wie bereits bei den Seitenarme aufweisenden Tellurketten von TlTe beschrieben, bilden sich Drei-Zentren-vier-Elektronen-Hypervalenzbindungen zwischen zwei Seitenarmtelluratomen und den p_x - und p_y -Orbitalen der Kettenzinnatome (Schema 20). Somit ist die SnTe_3 -Einheit vierfach negativ geladen: $(\text{SnTe})^4-(\text{Te}_2^{\text{Brücke}})^0$. Um die negative Ladung auszugleichen, sollten die Thalliumatome einfach positiv geladen sein, was für diese typisch ist.

Jedes Zinnatom dieser Verbindung – sie spielen die Rolle der hypervalenten Zentralatome (vgl. hiermit das Xenonatom in XeF_4 und XeF_6) – geht zwei lineare Dreizentrenbindungen ein. Dagegen sind die Seitenarmtelluratome klassisch gebunden, da der Sn-Te-Sn-Winkel nicht linear ist (143°). Wären alle Seitenarmtelluratome linear umgeben, würde die Struktur trotzdem dieselbe Elektronenzahl aufweisen! Daher sollte bei der Auftragung der potentiellen Energie gegen den Sn-Te-Sn-Winkel eine recht flache Potentialhyperfläche resultieren, womit der große Sn-Te-Sn-Winkel gut erklärt werden könnte.

Es wurden viele zu Tl_4SnTe_3 isostrukturelle Verbindungen beschrieben.^[115] Im isoelektronischen Tl_4PbTe_3 ist Zinn durch Blei ersetzt, und die Umgebungen der Tellur- und Bleiatome sind gleich denen der Tellur- und Thalliumatome in Tl_4SnTe_3 . Die Verbindungen Tl_9BX_6 (B = Sb oder Bi, X = Se oder Te) können aus Tl_4SnTe_3 abgeleitet werden, indem zunächst die empirische Formel auf $\text{Tl}_8(\text{SnSn})\text{Te}_6$ verdoppelt wird, die SnSn-Einheit durch die TiSb - bzw. die TiBi -Einheit ersetzt wird und für X = Se schließlich alle Tellur- durch Selenatome ersetzt werden. Die Zinnlagen von Tl_4SnTe_3 werden in Tl_9BX_6



Schema 20.

statistisch von Thallium und Antimon bzw. Bismut besetzt. Man beachte, dass beim Substituieren der SnSn - durch TiSb - oder TiBi -Einheiten die Gesamtelektronenzahl des Systems nicht verändert wird.

Schließlich kann die Kristallstruktur der Stammverbindung Ti_5Te_3 von Ti_4SnTe_3 auf dieselbe Weise abgeleitet werden wie die von Ti_9BX_6 . In diesem Fall werden lediglich zwei Zinnatome durch zwei Thalliumatome ersetzt, sodass das System zwei Elektronen pro $\text{Ti}_{10}\text{Te}_6$ -Formeleinheit weniger aufweist. Nimmt man an, dass diese beiden Elektronen aus p-Orbitalen entfernt werden, die an Kettenbindungen beteiligt sind, so erhält man bei zwei TiTe -Ketteneinheiten in $\text{Ti}_{10}\text{Te}_6$ 6.5 Elektronen pro Thallium- oder Telluratom in der isolierten Kette. Mehr über die Struktur- und die physikalischen Eigenschaften der Ti_5Te_3 -Verbindungen haben Böttcher und Mitarbeiter beschrieben.^[116] Eine alternative, ionische Beschreibung von Ti_5Te_3 und einigen davon abgeleiteten Phasen stammt von Nordell und Miller.^[117]

10.3. UTe_2 und davon abgeleitete Phasen

Die Telluratome der in UTe_2 vorliegenden linearen Tellurketten weisen nahezu gleiche Abstände von 3.05 und 3.07 Å auf.^[118, 119] Die Uranatome befinden sich innerhalb von zweifach überdachten trigonalen Tellurprismen, die in vertikaler Richtung über ihre Te_4 -Rechtecksflächen miteinander verknüpft sind (Abbildung 29). Isolierte Telluratome sind in der UTe_2 -Struktur ebenfalls enthalten, wobei das Verhältnis der isolierten zu den in Ketten befindlichen Telluratomen 1:1 beträgt.

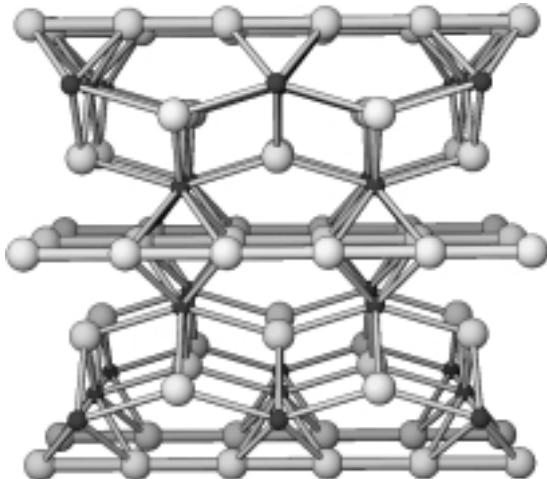


Abbildung 29. Perspektivische Ansicht der Struktur von kristallinem UTe_2 . U = kleine, dunkle Kugeln; Te = große, helle Kugeln.

Wollte man den Uranzentren die für diese typische Oxidationsstufe +4 zuordnen, müssten sowohl die isolierten als auch die Kettenstelluratome unausweichlich zweifach negativ geladen sein. Angesichts der eindeutig bindenden Wechselwirkungen zwischen den Kettenstelluratomen haben Beck und Dausch die Ladung $+(3 + \delta)$ für die Uranatome und $-(1 + \delta)$ für die Kettenstelluratome postuliert.^[120] Diese Ladungszu-

ordnung wird durch die Substitution von Uran durch dreiwertiges Dysprosium gestützt, wobei $\text{Dy}_{0.5}\text{U}_{0.5}\text{Te}_2$ entsteht.^[121] Die isostрукturelle $\beta\text{-ErTe}_2$ -Phase wurde ebenfalls beschrieben.^[122] Unter Berücksichtigung aller genannten Fakten sind auch wir der Meinung, dass die Oxidationsstufe der Uranzentren in UTe_2 viel näher bei +3 liegt und dass die Telluratome in den linearen Ketten ungefähr sieben Elektronen pro Atom aufweisen, was mit unseren Elektronenzählregeln in Einklang ist.

10.4. ZrTe_3 und ähnliche binäre Phasen

Die Kristallstruktur von ZrTe_3 ^[123, 124] ähnelt der von UTe_2 sehr (Abbildung 30). Man gelangt zur ZrTe_3 -Struktur, indem man eine weitere Ebene aus linearen Tellurketten in die UTe_2 -Struktur (Abbildung 29) einzieht. Die in den Ketten von UTe_2 nahezu äquidistanten Telluratome sind in den Ketten von ZrTe_3 2.79 und 3.10 Å voneinander entfernt.^[123, 124] Anders als in UTe_2 sind die Tellurpolyeder in ZrTe_3 nicht über rechteckige Flächen in vertikaler Richtung miteinander verknüpft. Zr_2Te_6 -Scheiben berühren einander im van-der-Waals-Abstand an den Ebenen, die von den linearen Tellurketten gebildet werden.

Wenn man davon ausgeht, dass die Kettenstelluratome die Ladung -1 und die isolierten Telluratome die Ladung -2 aufweisen, so sollte das Te_3 -Teilnetz die Ladung -4 aufweisen: $(\text{Te}_2\text{Kette})^{2-}(\text{Te}^{\text{Atom}})^{2-}$. Daraus resultiert die Oxidations-

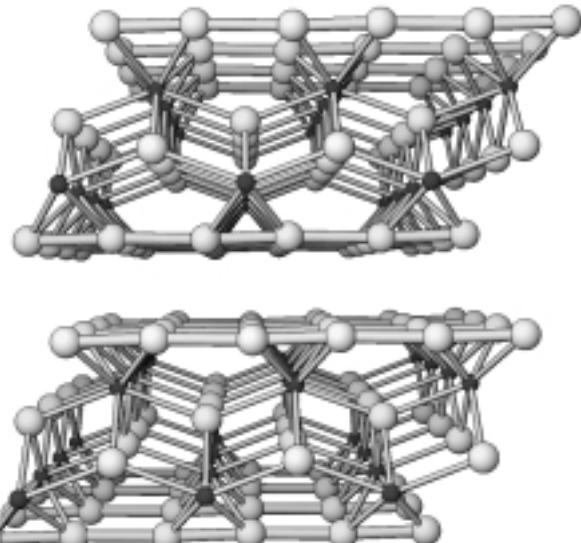


Abbildung 30. Perspektivische Ansicht der Struktur von kristallinem ZrTe_3 . Zr = kleine, dunkle Kugeln; Te = große, helle Kugeln.

stufe +4 für Zirconium, was vernünftig erscheint. Da die linearen Ketten in ZrTe_3 paarweise verzerrt sind, würde man von dieser Verbindung Halbleitereigenschaften erwarten. Dies ist allerdings nicht so. Von Stöwe und Wagner durchgeführten Linear-muffin-tin-orbital(LMTO)-DFT-Rechnungen zufolge kreuzen einige Tellur- und Zirconiumbänder das Fermi-Niveau, was die metallische Leitfähigkeit erklärt.^[124]

Die formale Oxidationsstufe der Zirconiumatome lag wie erwartet nahe +4.^[124]

Mit anderen vierwertigen Metallionen sind isostrukturelle, binäre TX_3 -Phasen bekannt ($\text{T} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{U}$), ebenso mit Selen ($\text{X} = \text{Se}$).^[123] In all diesen Verbindungen scheinen die Tellur- und die Selenatome in den linearen Ketten die Oxidationsstufe –1, d. h. sieben Elektronen pro Atom aufzuweisen.

10.5. AT_2X_6 -Verbindungen: ternäre Phasen mit ZrTe_3 -Struktur

Viele ternäre AT_2X_6 -Verbindungen ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Cu}; \text{T} = \text{U}, \text{Th}; \text{X} = \text{Se}, \text{Te}$), die der binären ZrTe_3 -Phase stark ähneln, wurden beschrieben.^[125–128] In allen diesen Verbindungen ähneln die T_2X_6 -Scheiben denen von ZrTe_3 , mit dem Unterschied, dass einfach positiv geladene Ionen in der van-der-Waals-Lücke zwischen den Scheiben eingelagert sind (vgl. Abbildung 30 und 31). Durch die Einführung eines zusätzlichen Elektrons in das T_2X_6 -Teilnetz werden entweder die T^{4+} -Atome zu $\text{T}^{3.5+}$ -Atomen oder aber die X^- -Atome in den linearen Ketten zu $\text{X}^{1.25-}$ -Atomen reduziert.

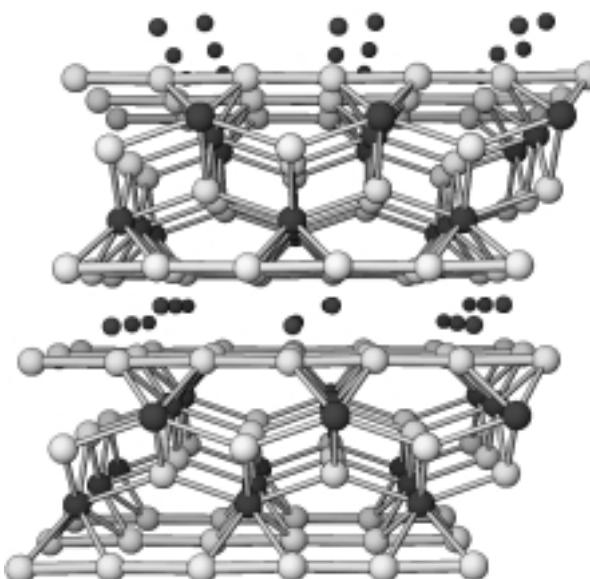
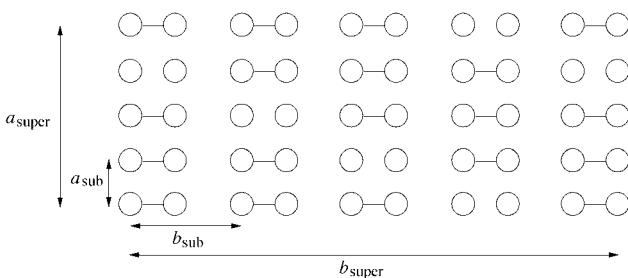


Abbildung 31. Perspektivische Ansicht der Struktur von kristallinem CuTh_2Te_6 . Th = große, dunkle Kugeln; Cu = kleine, dunkle Kugeln; Te = große, helle Kugeln.

Den wenigen vorhandenen Daten zufolge tritt wohl beides auf. Messungen der magnetischen Suszeptibilität der ternären CuTh_2Te_6 -Phase zufolge beträgt das effektive magnetische Moment $2.06 \mu_B$ pro Elementarzelle.^[128] Nimmt man für die Thoriumatome die Oxidationsstufe +4 an und berücksichtigt man die wahrscheinlich nichtmagnetische Natur sowohl der Cu^+ -Ionen als auch des teilweise gefüllten breiten Bandes der Ketten telluratome, sollte diese Verbindung diamagnetisch sein. Daher schreiben wir den Paramagnetismus von CuTh_2Te_6 der teilweisen Reduktion der Th^{4+} -Ionen zu. Daraus würde folgen, dass die Telluratome in der Kette eine Ladung aufweisen, die näher an –1 als an –1.25 liegt.

Das zweite Szenario – die Reduktion der linearen Selenketten – liegt bei MThSe_6 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$) vor.^[125] Diese Verbindung ist diamagnetisch, was für die Thoriumatome auf die Oxidationsstufe +4 schließen lässt. Aufgrund intensiver physikalischer Untersuchungen, darunter Raman-Spektroskopie, Elektronenbeugung und Paarverteilungsanalysen, kamen Kanatzidis und Mitarbeiter zu dem Schluss, dass die aus Selenketten bestehende Ebene durch eine statische 4×4 -CDW verzerrt wird (Schema 21),^[125] wodurch Se_2^{2-} -Hanteln und isolierte Se^{2-} -Atome mit einem Elektronenoktett an jedem Selenatom gebildet werden.



Schema 21.

Den Ergebnissen der wenigen Messungen der physikalischen Eigenschaften von Verbindungen der allgemeinen Stöchiometrie AT_2X_6 zufolge werden entweder vierfach positiv geladene T-Ionen reduziert wie bei CuTh_2Te_6 (paramagnetisch), oder die linearen X^- -Ketten werden wie bei MThSe_6 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$; diamagnetisch) reduziert und zu X_2^{4-} -Hanteln und isolierten X^{2-} -Atomen verzerrt. Beim zuerst genannten Fall weisen die X-Atome in den linearen Ketten ungefähr sieben Elektronen pro Atom auf.

10.6. Lineare Tellurketten, die nicht einfach negativ geladen sind

Auch $\text{Ti}_{0.56}\text{UTe}_3$ kristallisiert isostrukturell zu binärem ZrTe_3 und ternärem AT_2X_6 (Abschnitt 10.4 bzw. 10.5).^[129] Die Tellurkettenatome dieser Verbindung weisen nahezu regelmäßige Abstände von 3.04 und 3.05 Å zueinander auf. Messungen der magnetischen Suszeptibilität zufolge beträgt das effektive paramagnetische Moment $3.27 \mu_B$, was den Autoren nach nahe den für U^{4+} -Ionen typischen Werten ist.^[129] Wenn die Uranionen in dieser Verbindung tatsächlich vierwertig sind und keine CDW-Verzerrungen auftreten, sollten die Telluratome in den linearen Ketten die Ladung –1.28 aufweisen.

Eine ähnliche Situation liegt bei der ternären Phase $\text{Cu}_{0.28}\text{LaTe}_2$ vor,^[130] bei der gleichmäßige Abstände zueinander aufweisende Telluratome in linearen Ketten eine negative Ladung von –1.28 pro Atom aufweisen. Es ist bemerkenswert, dass die Telluratome in der verwandten binären Phase LaTe_2 eine quadratische Schicht anstelle von linearen Ketten bilden ($\text{La}^{3+}(\text{Te}^{\text{Atom}})^2\text{Te}^-$). Wenn also zusätzlich 0.28 Elektronen zu einer quadratischen Te^- -Schicht hinzugefügt werden, geht diese in lineare Ketten über.

Nahezu perfekte lineare Tellurketten liegen einer Untersuchung von Lee und Mitarbeitern zufolge in kristallinem $Dy_3Cu_2Te_7$ vor.^[131] Unter der Annahme der Oxidationsstufen +3 für die Dysprosium- und +1 für die Kupferatome, gelangen die Autoren zur Oxidationsstufe -1.25 für die Telluratome in den linearen Ketten.

10.7. Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden die Bindungsverhältnisse und möglichen Elektronenzahlen einiger ausgewählter binärer und ternärer Phasen von schweren Hauptgruppenelementen mit linearen Ketten oder davon abgeleiteter Strukturelementen untersucht. Sieben Elektronen pro Atom scheint die dominierende Elektronenzahl in diesen Verbindungen zu sein, wobei bei ternären Tellurphasen einige Ausnahmen mit 7.25 – 7.28 Elektronen pro Kettenatom auftreten. Wie wir bereits erörterten, wird bei sechs Elektronen pro Atom aus der linearen eine gewinkelte Kette und bei acht Elektronen pro Atom sollten keine bindenden Wechselwirkungen bestehen. Vermutlich liegen die möglichen Elektronenzahlen für hypervalente Ketten tatsächlich zwischen 6.5 und 7.5 Elektronen pro Atom. Den bisher synthetisierten und strukturell charakterisierten Verbindungen zufolge ist dieser Bereich sogar kleiner.

Nach der Untersuchung der Elektronenzahl linearer Ketten behandeln wir nun die möglichen Elektronenzahlen bei quadratischen Netzen in Verbindungen mit elementen der 4. und 6. Hauptgruppe.

11. Quadratische Schichten in Verbindungen mit Elementen der 4. Hauptgruppe

Quadratische Schichten aus Elementen der 4. Hauptgruppe liegen in vielen Zusammensetzungen und Strukturtypen vor, sodass wir unsere Elektronenzählregeln einem entscheidenden Test unterwerfen können. Zunächst behandeln wir binäre Verbindungen, die im $ZrSi_2$ -Strukturtyp kristallisieren, anschließend ternäre und quaternäre Verbindungen desselben Strukturtyps. Die „gefüllte“ Version des $ZrSi_2$ -Strukturtyps, der $CeNiSi_2$ -Strukturtyp, wird ebenfalls betrachtet. Schließlich untersuchen wir einige ternäre Verbindungen des $Ca-Be_2Ge_2$ -Strukturtyps, der ein ternäres Analogon der $BaAl_4$ -Struktur ist.

11.1. Binäre $M^{IV}X_2$ - und $M^{II}X_2$ -Verbindungen

Wir sind dem $ZrSi_2$ -Strukturtyp bereits bei der Beschreibung der binären Phase $YbSb_2$ begegnet (siehe Abbildung 8). Bei dieser Verbindung, die aus Antimonzickzackketten sowie quadratischen Antimonschichten besteht, ordnen wir den Antimonatomen beider Teilnetze die Ladung -1 zu. Würde man die zweiwertigen Ytterbiumionen durch vierwertige Ionen ersetzen sowie Antimon durch ein Element der 4. Hauptgruppe, so bliebe die Gesamtelektronenzahl dieselbe.

Viele $M^{IV}X_2$ -Phasen kristallisieren hingegen in recht verschiedenen Strukturtypen, besonders häufig sind dabei die Strukturtypen von $TiSi_2$, $CrSi_2$, $ThSi_2$ und AlB_2 . Die Kristallstrukturen und elektrischen Eigenschaften von $ZrSi_2$ und Polymorphen von $TiSi_2$ sind in letzter Zeit hinsichtlich ihrer potentiellen Anwendbarkeit als Kontaktmaterialien in über-großen integrierten Schaltkreisen (*ultra-large-scale integrated circuits, ULSI*) intensiv untersucht worden.^[132-135] Einige, in Abbildung 32 aufgeführte $M^{IV}X_2$ -Verbindungen kristalli-sieren tatsächlich im selben $ZrSi_2$ -Strukturtyp (Abbil-dung 33 a), d.h. weisen X^{2-} -Zickzackketten und quadratische X^{2-} -Schichten mit jeweils sechs Elektronen pro X-Atom auf.

Geht man von derselben Elektronenzahl bei allen in Abbildung 32 gezeigten Verbindungen aus, so wird offensichtlich, dass andere Faktoren eine wesentliche Rolle bei der Stabilisierung der verschiedenen Strukturtypen spielen.

	Ti ⁴⁺ 0.74 Å	Hf ⁴⁺ 0.83 Å	Zr ⁴⁺ 0.84 Å	U ⁴⁺ 1.00 Å	Th ⁴⁺ 1.05 Å
Si 1.90 Å	0.39 [ZrSi ₂] [TiSi ₂]	0.44 [ZrSi ₂] [ZrSi ₂]	0.44 [ZrSi ₂] [ZrSi ₂]	0.53 [ThSi ₂] [AlB ₂]	0.55 [ThSi ₂] [AlB ₂]
Ge 2.00 Å	0.37 [TiSi ₂] [ZrSi ₂]	0.42 [ZrSi ₂] [ZrSi ₂]	0.42 [ZrSi ₂] [ZrSi ₂]	0.50 [ZrSi ₂] [ZrSi ₂]	0.53 [ZrSi ₂] [ThSi ₂] [ThGe ₂]
Sn 2.16 Å	0.34 [CrSi ₂] [TiSi ₂]	0.38 [CrSi ₂] [TiSi ₂]	0.39 [TiSi ₂] [TiSi ₂]	0.46 [ZrSi ₂] [ZrSi ₂]	0.49 [ZrSi ₂] [ZrSi ₂]

Abbildung 32. Kristallstrukturtypen von $M^{IV}X_2$ -Verbindungen ($X = Si, Ge, Sn^{[132, 134-147]}$). Die Ionenradien der M^{IV} -Ionen für die Koordinationszahl 8 (wie sie in der $ZrSi_2$ -Struktur vorliegen) wurden Lit. [155] entnommen, während die X-Atomradien aus gemittelten Metall-Element-Bindungslängen von $HfSi_2$, $HfGe_2$ und $ZrSn_2$ (alle $ZrSi_2$ -Typ) abgeleitet wurden. Das Ionenradienverhältnis R_M/R_X ist für jedes Paar angegeben. Einige Stöchiometrien weisen Polymorphien auf, wie durch das Vorhandensein mehrerer Strukturtypen mit gleichem R_M/R_X -Verhältnis deutlich wird.

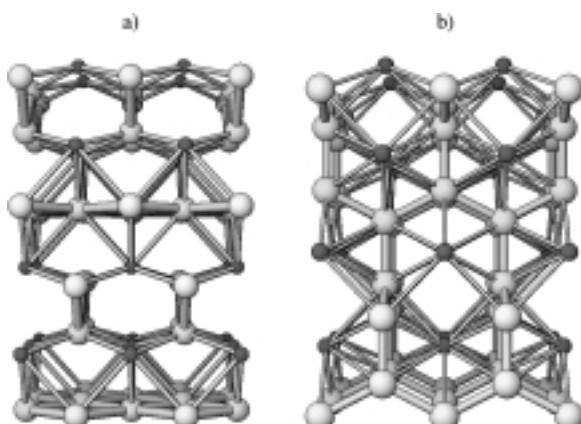


Abbildung 33. a) Perspektivische Ansicht der Struktur von kristallinem ThSn_2 (ZrSi_2 -Typ). Th = kleine, dunkle Kugeln; Sn = große, helle Kugeln. b) Perspektivische Ansicht der Struktur von kristallinem EuSi_2 (ThSi_2 -Typ). Eu = kleine, dunkle Kugeln; Si = große, helle Kugeln.

Durch die Strukturkarten von Villars und Mitarbeitern^[148, 149] und frühere Arbeiten vieler anderer Autoren inspiriert, konnten wir die vielen Strukturtypen bestimmten Domänen zuordnen, wobei wir als Schlüsselparameter das Metallion-Element-Radienverhältnis R_M/R_X nutzten (Abbildung 32). Die $ZrSi_2$ -Struktur ist bei R_M/R_X -Verhältnissen zwischen 0.39 und 0.53 stabil. Wir werden diesen Punkt in Abschnitt 11.2 aufnehmen, wo die Kristallchemie der Seltenerdmetalldisilicide, -digermanide und -distannide beschrieben wird.

Substituiert man Yb^{2+} -Atome in der $YbSb_2$ -Kristallstruktur durch Sm^{3+} -Atome (siehe die Erläuterungen im Abschnitt 3.5 über Antimonverbindungen), so nehmen die Zickzackketten das zusätzliche Elektronen dadurch auf, dass sie zu isolierten Sb_2 -Paaren auseinanderbrechen, wobei die Elektronenzahl von sechs Elektronen pro Atom in den quadratischen Schichten beibehalten wird. Ist diese eindeutige Elektronenzahl bei quadratischen Schichten aber auch für solche charakteristisch, die aus Elementen der 4. Hauptgruppe bestehen? Was sind beispielsweise die Folgen einer Substitution vierwertiger Kationen durch drei- und zweiwertige?

Die Strukturen ermöglichen eine direkte Antwort bei den zweiwertigen Kationen Ca^{2+} , Sr^{2+} und Eu^{2+} . Bei diesen $M^{II}X_2$ -Verbindungen weisen die X-Atome eine Durchschnittsladung von -1 auf, d.h., es sind fünf Elektronen pro Atom vorhanden. Diese Elektronenzahl impliziert das Vorliegen eines klassischen, dreifach verknüpften Netzes. Genau dies tritt ein: Die Siliciumatome in $EuSi_2$ bilden sowohl beim $ThSi_2$ -^[150] (Abbildung 33b) als auch beim AlB_2 -Strukturtyp^[151] ein dreifach verknüpftes Netz (Abbildung 34a; $YbSi_2$ im AlB_2 -Strukturtyp). In der AlB_2 -Struktur bilden die Siliciumatome graphitartige Schichten, zwischen denen sich

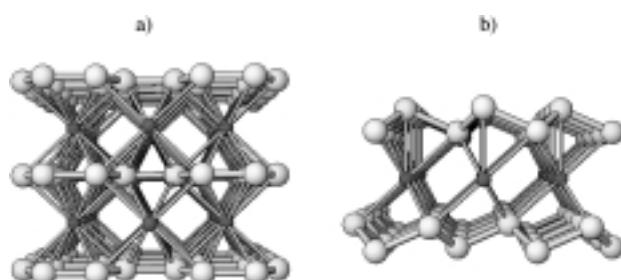


Abbildung 34. a) Perspektivische Ansicht der Struktur von kristallinem $YbSi_2$ (AlB_2 -Typ). Yb = kleine, dunkle Kugeln; Si = große, helle Kugeln. b) Perspektivische Ansicht der Struktur von kristallinem $CaSi_2$ ($CaSi_2$ -Typ). Ca = kleine, dunkle Kugeln; Si = große, helle Kugeln.

sandwichartig Metallionen befinden. In kristallinem $CaSi_2$ ^[152] liegen gewellte, dreifach verknüpfte, arsenartige Schichten vor (Abbildung 34b), die sich unter Druck zu einem dreifach verknüpften Netz mit $ThSi_2$ -Struktur umwandeln (Abbildung 33b).^[153] Die Struktur von $SrSi_2$ weist ein drittes dreifach verknüpftes Siliciumnetz auf,^[154] das sich unter Druck ebenfalls zum $ThSi_2$ -Netz umlagert.^[153]

Wenn das Radienverhältnis tatsächlich ein entscheidende, die Stabilität der $ZrSi_2$ -Struktur bestimmende Rolle spielt (Abbildung 32), dann könnten die größeren Radien der zweiwertigen Ionen Ca^{2+} , Sr^{2+} und Eu^{2+} ^[155] (d.h. R_M/R_X -

Verhältnisse deutlich über 0.53, siehe Abbildung 32) der Grund dafür sein, dass dieser Strukturtyp nicht auftritt. Daher betrachten wir nun die Substitution der vierwertigen Kationen in MX_2 -Verbindungen durch dreiwertige Seltenerdmetallionen, deren Ionenradien denen von Th^{4+} und U^{4+} ähneln.

11.2. Binäre REX_2 -Phasen

In Abbildung 35 sind die von REX_2 -Verbindungen hauptsächlich eingenommenen Strukturen gezeigt. Keiner soll sagen, Chemie sei einfach! Diese isoelektronischen Verbindungen kristallisieren in nicht weniger als acht Strukturtypen. Wie von vielen Autoren erläutert wurde,^[156–163] sind die

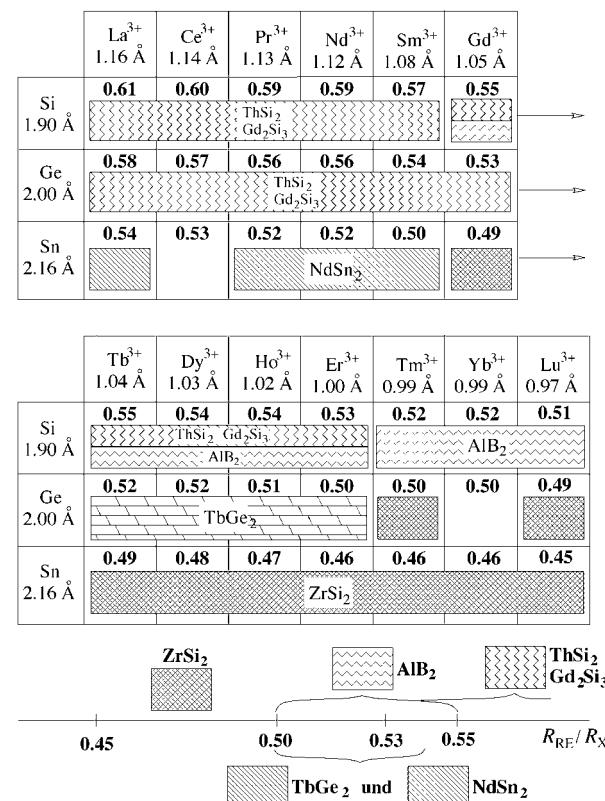


Abbildung 35. Kristallstrukturtypen von $M^{III}X_2$ -Verbindungen ($X = Si$, Ge , Sn ^[156, 158–177]). Die Ionenradien der M^{III} -Ionen mit der Koordinationszahl 8 (wie sie in der $ZrSi_2$ -Struktur vorliegen) wurden Lit. [155] entnommen. Das Ionenradienverhältnis R_M/R_X ist für jedes Paar angegeben.

Ionenradienverhältnisse sowie der Anteil an nichtstöchiometrischen Bereichen (X-Atomdefektstellen) die hinsichtlich der Stabilisierung vieler Strukturtypen wichtigsten Faktoren. Die von uns berechneten R_{RE}/R_X -Verhältnisse weisen stark darauf hin, dass für alle Strukturtypen Stabilitätsbereiche existieren (Abbildung 35). Der $ZrSi_2$ -Strukturtyp ist der bei den kleinsten R_{RE}/R_X -Verhältnissen stabil, während der tetragonale $ThSi_2$ - sowie der sehr ähnliche orthorhombische Gd_2Si_3 -Strukturtyp bei den größten Verhältnissen stabil sind. Bei Verhältnissen zwischen 0.50 und 0.55 sind mehrere Strukturtypen stabil, wobei $TbGe_2$ eine $ZrSi_2$ - $ThSi_2$ -Hybrid-

struktur annimmt. Seltenerdmetalldisilicide ($RE = Gd - Er$), deren R_{RE}/R_X -Verhältnisse an den Grenzen der $ThSi_2/Gd_2Si_3$ - und AlB_2 -Stabilitätsbereiche liegen, kristallisieren in Abhängigkeit von der Temperatur und anderen Bedingungen in allen drei Strukturtypen (siehe Abbildung 35).

Ein sehr stark vereinfachender Ansatz zum Verständnis der Bildung von Strukturdomänen (siehe Abbildung 32 und 35) wird bei Durchsicht der Koordinationspolyeder der Seltenerdmetalle in diesen Strukturtypen deutlich (Tabelle 5). Wir haben nur die kürzesten bindenden Seltenerdmetall-Element- und nur bei $NdSn_2$ zwei starke Nd-Nd-Wechselwirkungen berücksichtigt. Beim Vergleich der in Tabelle 5 aufgeführten Daten mit den in Abbildung 32 und 35 gezeigten Strukturkarten wird deutlich, dass eine deutliche Beziehung zwischen den Ionenradienverhältnissen der höheren Seltenerdelemente und den größeren Koordinationszahlen der Seltenerdmetallatome besteht.

Tabelle 5. Koordinationszahlen der Metallionen in verschiedenen ME_2 -Strukturtypen, dargestellt als Summe aus der Zahl der Nachbaratome und der Atome in der zweiten Koordinationsphäre, die ungefähr 10 % weiter als die direkt benachbarten Atome entfernt sind. Die Nd -Atome in $NdSn_2$ sind mit zwei anderen Nd-Atomen verknüpft ($6^* = 4M \cdot X + 2M \cdot M$).

Strukturtyp	$CrSi_2$, $TiSi_2$	$ZrSi_2$	$NdSn_2$	AlB_2	$ThSi_2$
Koordinationspolyeder	$4 + 6$	$8 + 2$	$6^* + 6$	$12 + 0$	$12 + 0$

Diese Befunde lassen sich auch damit verstehen, dass die $ThSi_2$ -Struktur mit den Zintl-Klemm-Elektronenzählregeln nur dann in Einklang ist, wenn zweiwertige Metallionen vorliegen; d.h., dass das dreifach verknüpfte X^- -Netz elektronisch gesättigt ist ($M^{2+}(X^-)_2$; an jedem Siliciumatom befindet sich ein freies Elektronenpaar). Dreiwertige Seltenerdmetalle bringen ein weiteres Elektron ein; dieses könnte entweder die Seltenerdionen reduzieren oder in den antibindenden σ^* -Orbitalen des X -Atomgerüsts unterkommen. Es gibt weder einen direkten Beleg für eine Reduktion der Seltenerdmetallionen, noch für eine signifikante Schwächung der bindenden X - X -Wechselwirkungen (die Si-Si-Bindungen sind in $Eu^{2+}Si_2$ 2.31 sowie 2.42 Å und in $La^{3+}Si_2$ 2.28 sowie 2.43 Å lang; eine Si-Si-Einfachbindung ist üblicherweise 2.35 Å lang).

Ein weiterer Weg, das System in Anwesenheit von zusätzlichen Elektronen zu stabilisieren, ist die Einführung von Defektstellen in das Anionenteilgitter. Auf diese Weise entstehen an den den Defektstellen benachbarten X -Atomen freie Bindungen; diese könnten durch Aufnahme von zusätzlichen Elektronen zu freien Elektronenpaaren werden.

Die obige Erklärung ist damit in Einklang, dass diese Verbindungen, wie häufig beschrieben wurde, X -Atomdefektstellen aufweisen.^[162, 163] Seltenerdmetalldisilicide mit $ThSi_2$ -Struktur weisen häufig die Stöchiometrie $REX_{1.7-1.8}$ auf. Bei Verbindungen, die in der AlB_2 -Struktur kristallisieren, sind sogar noch mehr X -Atomlagen nicht besetzt, sodass die X -Stöchiometrie oft kleiner als 1.7 ist.^[161, 163] Mehrere Autoren sind der Meinung, dass AlB_2 -Strukturen sogar bei noch niedrigeren Elektronenzahlen als die bei den $ThSi_2$ -

Strukturen auftretenden stabil sein sollten,^[170, 178] was eine der Erklärungen dafür sein könnte, dass in diesen Verbindungen der Anteil an X -Atomdefektstellen höher ist.

Den in den Abbildungen 32 und 35 zusammengestellten Angaben zufolge sollte bei Ionenradienverhältnissen R_M/R_X zwischen 0.40 und 0.50 die $ZrSi_2$ -Struktur die für MX_2 -Verbindungen einzig mögliche sein. Gestützt wird dies durch die Existenz des $TbGe_2$ -Strukturtyps (Abbildung 36) an der gemeinsamen Grenze der Stabilitätsbereiche von $ZrSi_2$ - und $ThSi_2$ -Struktur. In der Struktur von $TbGe_2$ ist die Hälfte der Germaniumschichten vom $ZrSi_2$ -Strukturtyp durch Bildung von Falten verzerrt und mit den unmittelbar oberhalb und unterhalb befindlichen Germaniumketten zu endlichen Scheiben vom $ThSi_2$ -Strukturtyp verknüpft, die sich zwischen quadratischen Germaniumschichten befinden. Durch Zuordnung von zwei negativen Ladungen zu zweifach verknüpften und einer negativen Ladung zu dreifach verknüpften Germaniumatomen in den Scheiben erhalten wir zwei negative Ladungen an den Germaniumatomen in den quadratischen Schichten: $(Tb_2)^{6+}(Ge_3^{Scheibe})^4-(Ge^{Quadrat})^{2-}$.

Die bei der $TbGe_2$ -Struktur vorhandenen sechs Elektronen pro Germaniumatom in den quadratischen Schichten verringert sich bei den REX_2 -Verbindungen mit $ZrSi_2$ -Struktur auf fünf. Daher könnten auch aus Elementen der 4. Hauptgruppe gebildete quadratische Schichten mit fünf Elektronen pro Atom existieren. Hat diese Elektronenzahl Folgen für die Strukturen angesichts der Tatsache, dass die nichtbindenden oder leicht antibindenden Regionen der Hypervalenzbänder der quadratischen Schichten in diesem Fall leer sind (siehe die Diskussion in Abschnitt 5)?

Wir können uns nur an die $ErSn_2$ -Struktur^[156] halten. Zwischen den Kristallstrukturen von $ThSn_2$ und $ErSn_2$ (beide $ZrSi_2$ -Strukturtyp) besteht folgender Unterschied: Der Abstand zwischen den Zinnatomen in den quadratischen Schichten und denen in den Zickzackketten verringert sich von 3.90 Å in $ThSn_2$ auf 3.67 Å in $ErSn_2$, obwohl Th^{4+} und Er^{3+} ähnliche Ionenradien aufweisen (Abbildung 32 und 35). In der Struktur von „elektronisch gesättigtem“ $TbGe_2$ beträgt dieser Abstand 3.81 Å, trotz der Tatsache, dass Germanium kleiner als Zinn ist. Wir sind der Überzeugung, dass die Oxidation der quadratischen Schicht von sechs auf fünf Elektronen pro Atom dazu führt, dass die „ungesättigten“ Atome der quadratischen Schicht sekundäre Wechselwirkungen mit den Zickzackketten eingehen.

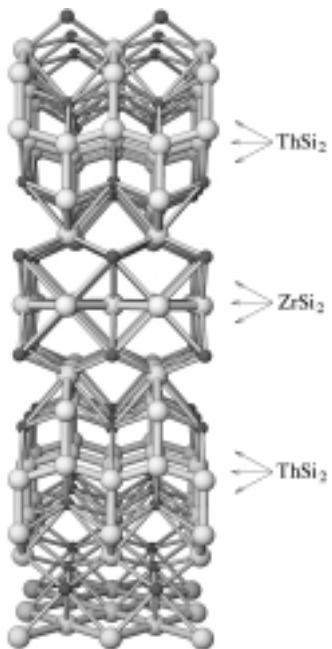


Abbildung 36. Perspektivische Ansicht der Struktur von kristallinem $TbGe_2$. Tb = kleine, dunkle Kugeln; Ge = große, helle Kugeln.

Dieser Schluss wird weiter dadurch gestützt, dass die Stannide der leichten Seltenerdmetalle im NdSn_2 -Strukturtyp kristallisieren.^[166, 168] In diesen Verbindungen sind die quadratischen Schichten vollständig mit den Zickzackketten verknüpft, wobei gleichzeitig Bindungen zwischen den Zickzackkettenatomen gebrochen wurden (Abbildung 37). Dies führt zu einer bemerkenswerten Schichtstruktur aus eckenverknüpften Oktaedern, zwischen denen sich die Seltenerdionen befinden.

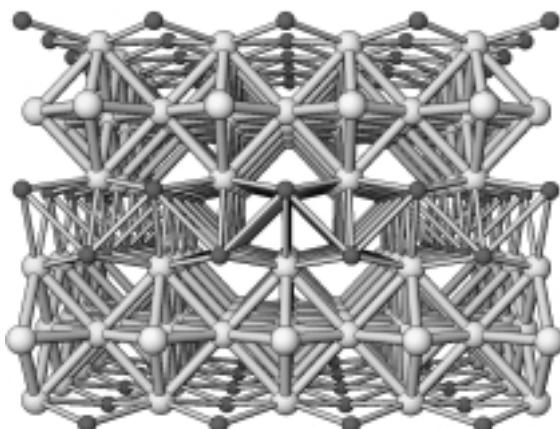


Abbildung 37. Perspektivische Ansicht der Struktur von kristallinem NdSn_2 . Nd = kleine, dunkle Kugeln; Sn = große, helle Kugeln.

Wie Vajenine und Hoffmann zeigten, liegt die Elektronenzahl in 2D-Schichten aus eckenverknüpften Aluminiumoktaedern zwischen 10 und 12 Elektronen pro Oktaeder und ist damit wesentlich kleiner als der Wert von 22 für Nd_2Sn_4 (sechs Elektronen stammen von Nd₂- und sechzehn von Sn₄-Einheiten).^[179] Ersten Rechnungen zufolge könnten die Kontraktion der s-Orbitale und die relative Bedeutungslosigkeit von π -Bindungsanteilen bei den schwereren Elementen (siehe dazu auch frühere Abschnitte dieser Arbeit) die magische Elektronenzahl für derartige Netze aus verknüpften Oktaedern erhöhen.^[180] Wir erwarten, dass ein 2D-Gitter eckenverknüpfter Oktaeder aus schweren Hauptgruppenelementen bei Elektronenzahlen um 18 Elektronen pro Oktaeder stabil ist.^[180] Das Vorliegen kurzer Nd-Nd-Abstände (3.15 Å) in NdSn_2 deutet darauf hin, dass jedes Neodymatom weniger als drei Elektronen an das Zinnteilnetz abgibt, sodass die Elektronenzahl pro Oktaeder von 22 auf 20, vielleicht sogar auf 18 sinkt.

11.3. Verbindungen vom CeNiSi_2 -Strukturtyp

Werden vierwertige Metallatome in der ZrSi_2 -Struktur durch dreiwertige Seltenerdmetallatome ersetzt, so nimmt der obigen Diskussion zufolge die Elektronenzahl in quadratischen Schichten von sechs auf fünf ab und es treten bestimmte sekundäre Wechselwirkungen zwischen diesen Schichten und Zickzackketten auf. Wäre es möglich, die quadratisch-pyramidalen Hohlräume der RESn_2 -Verbindungen (ZrSi_2 -Strukturtyp) mit Metallkationen zu füllen, dann sollte die Elektronenzahl in quadratischen Zinnschichten im

Prinzip von fünf auf sechs, vielleicht sogar sieben Elektronen pro Schichtatom erhöht werden können. Gladyshevskii, Bodak und Mitarbeiter beschrieben die Synthese und die Charakterisierung von mehreren ternären RELiSn_2 -Phasen (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu), die in der CeNiSi_2 -Struktur – einer gefüllten Version der ZrSi_2 -Struktur – kristallisieren.^[181] Eine perspektivische Ansicht des isostrukturellen BaCuSn_2 ist in Abbildung 38 gezeigt. Der Übersichtlichkeit halber wurden zwischen den Barium-/Seltenerdatomen und dem Zinnteilgitter (die bei der ZrSi_2 -Struktur dargestellt wurden, siehe Abbildung 33a) keine Verbindungslinien eingezeichnet.

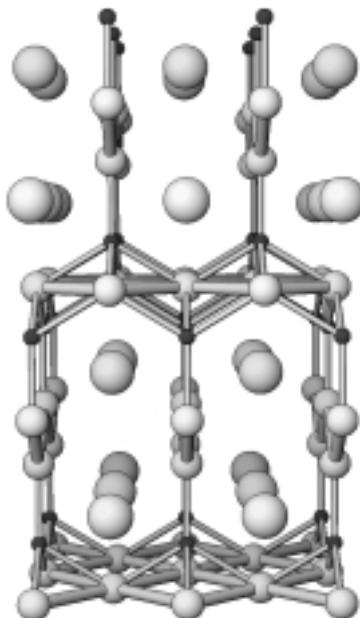


Abbildung 38. Perspektivische Ansicht der Struktur von kristallinem BaCuSn_2 (CeNiSi_2 -Typ). Cu = kleine, dunkle Kugeln; Sn = mittelgroße, helle Kugeln; Ba = große, helle Kugeln.

Den Messungen der magnetischen Suszeptivität zufolge liegen alle Seltenerdmetallatome in RELiSn_2 dreifach positiv geladen vor.^[181] Geht man von der plausiblen Annahme aus, dass die Lithiumionen einfach positiv geladen sind, gelangt man zur Formulierung $\text{RE}^{3+}\text{Li}^+(\text{Sn}^{\text{Zickzack}})^{2-}(\text{Sn}^{\text{Quadrat}})^{2-}$, d. h., auch in diesem Fall liegen sechs Elektronen pro Schichtatom vor. Schäfer und Mitarbeiter haben einige isostrukturelle LaT_xSn_2 -Verbindungen hergestellt (T = Übergangsmetallatom; T = Cu: x = 0.56, T = Ni: x = 0.74, T = Co: x = 0.52, T = Fe: x = 0.34).^[182] Den Autoren zufolge sollte Kupfer in $\text{LaCu}_{0.56}\text{Sn}_2$ zweifach positiv geladen sein, Nickel in $\text{LaNi}_{0.74}$ die Ladung +1.33 aufweisen, Cobalt in $\text{LaCo}_{0.52}\text{Sn}_2$ zweifach positiv und Eisen in $\text{LaFe}_{0.34}\text{Sn}_2$ dreifach positiv geladen sein, wobei vorausgesetzt wurde, dass diese Verbindungen alle isoelektronisch sind.^[182] Dies ist damit in Einklang, dass die Kupferlagen in BaCuSn_2 vollständig besetzt sind, denn bei Substitution von La³⁺- durch Ba²⁺-Ionen und gleichzeitiger Erhöhung der Cu²⁺-Besetzung von 0.56 auf 1 würde die Elektronenzahl ungefähr konstant bleiben.

Die postulierte Dreiwertigkeit von Eisen^[182] wird von den Ergebnissen gestützt, die von Bodak und Mitarbeitern an

REFe_{0.33}Si₂-Verbindungen mit anderen Seltenerdelementen erhalten wurden (RE = Y, Tb, Ho, Er, Tm, Lu).^[183] Interessant ist, dass REFeSi₂-Verbindungen mit vollständig besetzten Eisenlagen im alternativen TbFeSi₂-Strukturtyp kristallisieren.^[184] Die Besetzungszahl für Nickel in RENi_xE₂-Verbindungen (E = Si, Ge, Sn) liegt zwischen 1.5 und 2, was die Bestimmung der Oxidationsstufe der Nickelatome schwierig macht.^[182, 185–189] Kumigashira und Mitarbeiter haben einer Energiehochauflösungs-Photoemissionsanalyse von CeNiSi₂ und CePtSi₂ entnommen, dass die Nickel- und Platin-d-Bänder 2.0 bzw. 4.4 eV unter dem Fermi-Niveau liegen. Geht man davon aus, dass die Nickelatome keine Elektronen an das Siliciumteilgitter abgeben, und berücksichtigt man die Wertigkeitsschwankungen der Ceratome (Messungen der magnetischen Suszeptibilität zufolge beträgt deren Wertigkeit 3.35 bei 300 K und 3.65 bei 50 K), so erhält man für diese Verbindung 5.35–5.65 Elektronen pro Siliciumatom.^[185, 187] Detailliert wurden die Verbindungen vom CeNiSi₂-Typ in Übersichtsartikeln von Parthé und Chabot^[190] sowie von Rogl^[191] beschrieben; Proserpio, Chacon und Zheng^[189] haben eine alternative theoretische Beschreibung der Germaniumteilnetze in LaNiGe₂ gegeben und die Verbindung als Aggregat aus Donorschicht und Acceptorkeette formuliert.

Kommen wir nun zu der Frage, ob man die Elektronenzahl in quadratischen Schichten durch Reduktion auf mehr als sechs Elektronen pro Atom erhöhen kann.

11.4. Quadratische Schichten aus Elementen der 4. Hauptgruppe in Verbindungen mit ZrSi₂-ähnlichen Strukturen

Ausgehend von der binären ZrSi₂-Phase liegt es nahe, weitere Elektronen durch Ersetzen der Siliciumatome durch ein Element der 5. oder der 6. Hauptgruppe einzuführen. Tatsächlich können die Siliciumatome durch elektronenreichere Selenatome ersetzt werden, sodass die in Abbildung 39a gezeigte, ternäre Verbindung ZrSiSe entsteht.^[192] Im Prinzip gibt es zwei anionische Teilnetze in der ZrSi₂-Kristallstruktur, die diese beiden zusätzlichen Elektronen aufnehmen können: quadratische Schichten und Zickzackketten. Wir sind einer ähnlichen Situation bereits im Zusammenhang mit der Substitution zweiwertiger Ytterbiumionen in YbSb₂ (ebenfalls ZrSi₂-Strukturtyp) durch dreiwertige begegnet (Abschnitt 3.5). Es hatte sich dabei gezeigt, dass die Zickzack-Sb³⁺-Ketten reduziert wurden und zu isolierten Sb₂⁴⁻-Paaren auseinanderbrachen wie in SmSb₂ (siehe Abbildungen 8 und 9).

Tabelle 6. Verbindungen mit Elementen der 4. Hauptgruppe, die in ZrSi₂-ähnlichen Strukturtypen kristallisieren.

Strukturtyp	Verbindungen	Elektronen pro AtomQuadrat
Cu ₂ Sb	HfGeS, ^[192] HfGeSe, ^[192] HfGeTe, ^[192] HfSiSe, ^[192] HfSiTe, ^[192] ZrGeS, ^[199] ZrGeSe, ^[199] ZrGeTe, ^[199] ZrSiS, ^[199] ZrSiSe, ^[192] ZrSiTe, ^[199] UGeS, ^[200] USiS, ^[200] USnTe, ^[200] NbAsSi, ^[197] TaAsSi ^[198]	6
ZrCuAsSi	ZrCuAsSi, ^[201] HfCuAsSi, ^[201] CuHfGe ₂ , ^[202] CuZrGe ₂ , ^[202] CuHfSi ₂ , ^[202, 203] CuZrSi ₂ , ^[202–204]	5
CuHf ₂ Ge ₄	CuHf ₂ Ge ₄ , CuHf ₂ Si ₄ , ^[204] CuZr ₂ Ge ₄ , ^[205] CuZr ₂ Si ₄ ^[204]	5.5
Cu ₄ Zr ₃ Si ₆	Cu ₄ Zr ₃ Si ₆ ^[204]	5.5 (siehe Text)

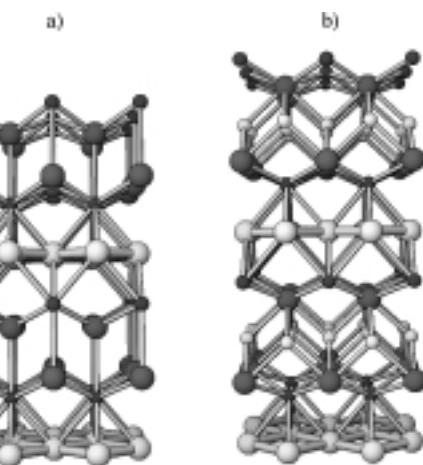


Abbildung 39. a) Perspektivische Ansicht der Struktur von kristallinem ZrSeSi (PbFCl-Typ). Zr = kleine, dunkle Kugeln; Si = große, helle Kugeln; Se = große, dunkle Kugeln. b) Perspektivische Ansicht der Struktur von kristallinem ZrCuAsSi (ZrCuAsSi-Typ). Zr = kleine, dunkle Kugeln; Cu = kleine, helle Kugeln; Si = große, helle Kugeln; As = große, dunkle Kugeln.

Ein ähnliches Muster liegt in der Kristallstruktur von ZrSiSe vor (PbFCl-Strukturtyp, der auch als anti-Cu₂Sb-Strukturtyp sowie unter anderen Bezeichnungen bekannt ist^[193]). Die Selenatome besetzen Lagen, die den Lagen der Siliciumatome in den Zickzackketten von ZrSi₂ entsprechen, allerdings sind in der Selenverbindung die Zickzackketten zu isolierten Atomen zerlegt. Unter Vervollständigung eines Elektronenoktets um jedes Selenatom ordnen wir die Ladungen bei ZrSiSe wie folgt zu: Zr⁴⁺(Si^{Quadrat})²⁻(Se^{Atom})²⁻. Daher wird auch bei ZrSiSe die Elektronenzahl sechs pro Atom für Atome quadratischer Schichten wie bei ZrSi₂ beibehalten. Isoelektronische Verbindungen mit der PbFCl-Struktur gibt es für die meisten Kombinationen aus Chalcogenen, einem Element der 4. Hauptgruppe sowie einem vierwertigen Metall (Tabelle 6). Dieselbe Elektronenzahl wird auch dann beibehalten, wenn sowohl das Chalcogen als auch das Element der 4. Hauptgruppe gleichzeitig durch ein Element der 5. Hauptgruppe ersetzt werden. Dann weisen auch die resultierenden quadratischen Pnictidschichten sechs Elektronen pro Atom auf (Th⁴⁺(Pn^{Atom})³⁻(Pn^{Quadrat})⁻; Pn = As, Sb, Bi).^[194–196] Im nächsten Abschnitt werden wir auf die Verbindungen mit PbFCl-Strukturen zurückkommen, wenn über Seltenerdmetalldichalcogenide berichtet wird.

Bei einer isoelektronischen Substitution werden vierwertige Zirconiumatome von ZrSiSe durch fünfwertige Niob- und Tantal- sowie gleichzeitig Selen- durch Arsenatome ersetzt.^[197, 198] Diese Verbindungen kristallisieren ebenfalls im Cu₂Sb-Strukturtyp, wobei die Arsenatome in dieser Verbin-

dung isoliert vorliegen. Bei Zuordnung formaler Ladungen ($M^{5+}(Si^{Quadrat})^2-(As^{Atom})^{3-}$, $M = Nb, Ta$) weisen die Siliciumatome in den quadratischen Schichten sechs Elektronen pro Atom auf.

Der nächste Schritt wurde von Johnson und Jeitschko unternommen, die fünfwertige Niobatome in $NbSiAs$ isoelektronisch durch vierwertige Zirconium und Hafnium sowie durch einwertige Kupferatome ersetzen.^[201] Die Kristallstruktur des resultierenden $ZrCuAsSi$ ist in Abbildung 39b gezeigt. Die Kupferatome sind zwischen isoliert vorliegende Arsenatome eingeschoben und tetraedrisch koordiniert. Man kann die $ZrCuAsSi$ -Struktur auch aus der $ZrSi_2$ -Struktur ableiten: Dazu werden zunächst die Siliciumatome der Zickzackketten durch Arsenatome ersetzt und dann wird eine Ebene aus Kupferatomen eingeschoben, sodass die Zickzackketten zu isolierten Atomen zerlegt werden (vgl. Abbildungen 33a und 39b).^[204] So sind auch in den quadratischen Siliciumschichten dieser quaternären Phasen sechs Elektronen pro Atom vorhanden.

Die Arsenatome von $ZrCuAsSi$ und $HfCuAsSi$ können durch Elemente der 4. Hauptgruppe ersetzt werden.^[202-204] Die resultierenden ternären $CuME_2$ -Phasen ($M = Hf, Zr; E = Si, Ge$) kristallisieren im selben $ZrCuAsSi$ -Strukturtyp und weisen ein Elektron pro Formeleinheit weniger auf. Nimmt man ein Elektronenoktett an jedem isolierten Silicium- oder Germaniumatom an, so muss den Silicium- bzw. Germaniumatomen in den quadratischen Schichten die Ladung -1 zugeordnet werden. Bei der Besprechung der $ErSn_2$ -Struktur postulierten wir, dass zwischen den quadratischen „elektronisch ungesättigten“ Sn -Schichten und den Zinnzickzackketten Sekundärwechselwirkungen bestehen. Hier liegt ein ähnlicher Trend vor: Der Abstand zwischen den Siliciumatomen der quadratischen Schichten und den isolierten X-Atomen nimmt gleichförmig mit von 6 über 5.5 auf 5 sinkender Elektronenzahl ab. Die Cu-As- und die Cu-Si-Bindungen sind beispielsweise in $CuZrAsSi$ bzw. $CuZrSi_2$ ähnlich lang, während die $Si^{Quadrat}-X^{Atom}$ -Abstände von 3.58 auf 3.37 Å abnehmen.

Eine Elektronenzahl von 5.5 Elektronen pro Schichtatom ist bei einigen Verbindungen verwirklicht, die im $CuHf_2Ge_4$ -sowie im $Cu_4Zr_3Si_6$ -Strukturtyp kristallisieren (Tabelle 6). Wie von Thirion und Mitarbeitern hervorgehoben wurde, kann man diese Verbindungen aus der $ZrSi_2$ -Kristallstruktur durch Einschieben von Kupferebenen in die Zickzackketten ableiten.^[204] In der Struktur von $CuHf_2Ge_4$ etwa unterbrechen Kupferebenen die Hälfte der Zickzackketten, sodass sich folgende Ladungszuordnung ergibt: $Cu^+(Hf_2)^{8+}(Ge^{Atom})^4-(Ge^{Zickzack})^2-(Ge_2^{Quadrat})^{3-}$. Die Struktur von $Cu_4Zr_3Si_6$ ist etwas weitergehender modifiziert, denn sie weist zusätzlich zu den quadratischen Siliciumschichten und isolierten Siliciumatomen auch Si_2 -Paare auf (Abbildung 40). Der Kürze der Si-Si-Bindung in diesen Paaren zufolge (2.29 Å) wurden die Si_2^{6-} -Paare oxidiert, möglicherweise zu Si_2^{5-} (die Si-Si-Bindung in elementarem Silicium mit Diamantstruktur ist 2.35 Å lang, die der Si_2^{6-} -Paare von $BaMg_2Si_2$ 2.48 Å^[206]). Nimmt man an, dass die Siliciumatome der Paare die Ladung -5 aufweisen, lassen sich die anderen Formalladungen wie folgt zuordnen: $(Cu_4)^{4+}(Zr_3)^{12+}(Si_2^{Atom})^8-(Si_2^{Paar})^{5-}(Si_2^{Quadrat})^{3-}$, d.h., es sind an

den Siliciumatomen der quadratischen Schichten 5.5 Elektronen pro Atom vorhanden. Der $Si^{Quadrat}-Si^{Atom}$ -Abstand von 3.47 Å weist auf eine Elektronenzahl zwischen sechs ($CuZrAsSi$) und fünf Elektronen pro Atom ($CuZrSi_2$) in den quadratischen Schichten hin (Tabelle 7).

Werden die Elemente der 4. Hauptgruppe in der $ZrSi_2$ -Struktur durch Chalcogene substituiert, weisen die Zickzackketten zwei weitere Elektronen auf, sodass die Ketten aufgebrochen werden und die Chalcogenatome isoliert vorliegen. Viele andere an den erhaltenen $ZrSiS$ -artigen Strukturen mit verschiedenen Elementen durchgeführte Substitutionen belegen eindeutig, dass sechs Elektronen pro Atom in quadratischen Schichten die eindeutig dominierende Elektronenzahl in den entsprechenden Kristallstrukturen ist. Kleinere Elektronenzahlen von 5.5 und 5 können aber ebenfalls auftreten. Bei diesen Verbindungen weisen die „elektronisch ungesättigten“ Schichten kleinere Abstände zu den isolierten Atomen auf, wie bereits bei den $RESn_2$ -Verbindungen gezeigt wurde. Im folgenden Unterabschnitt, der unsere Beschreibung der quadratischen Schichten aus Elementen der 4. Hauptgruppe abschließt, betrachten wir eine Gruppe ternärer Verbindungen mit $BaAl_4$ -artigen Strukturen.

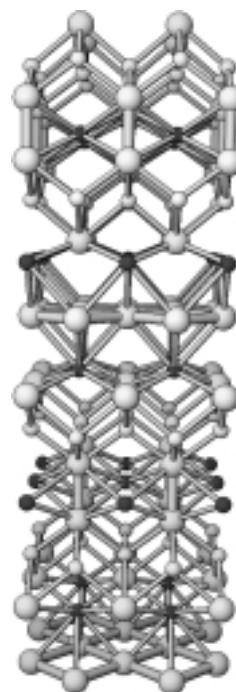


Abbildung 40. Perspektivische Ansicht der Struktur von kristallinem $Cu_4Zr_3Si_6$. Zr = kleine, dunkle Kugeln; Cu = kleine, helle Kugeln; Si = große, helle Kugeln.

Tabelle 7. Ausgewählte Strukturdaten verschiedener $ZrSi_2$ -ähnlicher Kristallstrukturen mit quadratischen Siliciumschichten.

$Si^{Quadrat}-X^{[a]}$ [Å]	$Si^{Quadrat}-Si^{[a]}$ [Å]	$M^{IV}-Si^{Quadrat}$ [Å]	$M^{IV}-X^{[a]}$ [Å]	$Cu-X^{[a]}$ [Å]	Elektronen pro Atom ^{Quadrat}
HfSeSi	3.68	2.57	2.82	2.77	– 6
ZrSeSi	3.64	2.56	2.81	2.75	– 6
CuZrAsSi	3.58	2.60	2.83	2.76	2.51 6
$CuZrSi_6$	3.47	2.64	2.84	2.76	2.44 5.5
$CuZrSi_2$	3.37	2.63	2.86	2.71	2.53 5
$CuHfSi_2$	3.36	2.64	2.86	2.71	2.52 5

[a] X = Se^{Atom} für $HfSeSi$ und $ZrSeSi$; X = As^{Atom} für $CuZrAsSi$; X = Si^{Atom} für $CuZrSi_6$, $CuZrSi_2$, und $CuHfSi_2$.

11.5. Quadratische Schichten aus Elementen der 4. Hauptgruppe in Verbindungen mit $BaAl_4$ -artigen Strukturen

Zwei bekannte ternäre Varianten der $BaAl_4$ -Struktur sind die $ThCr_2Si_2$ - und die $CaBe_2Ge_2$ -Strukturtypen (Abbildung 41). Bei der zuerst genannten nimmt das elektronegativste Element X eine einzelne kristallographische Lage ein,

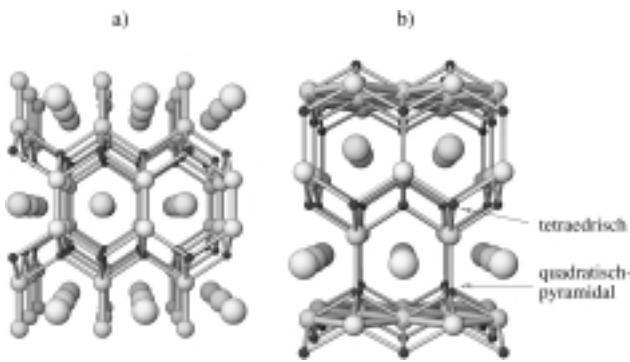


Abbildung 41. a) Perspektivische Ansicht der Struktur von kristallinem BaMg_2Ge_2 (ThCr₂Si₂-Typ). Mg = kleine, dunkle Kugeln; Ge = mittelgroße, helle Kugeln; Ba = große helle Kugeln. b) Perspektivische Ansicht der Struktur von kristallinem BaZn_2Sn_2 (CaBe₂Ge₂-Typ). Zn = kleine, dunkle Kugeln; Sn = mittelgroße, helle Kugeln; Ba = große, helle Kugeln.

wobei $\text{X} \cdots \text{X}$ -Paare entstehen, die gebunden sein können. In der Struktur von CaBe_2Ge_2 besetzen die X-Atome zwei kristallographische Lagen, sodass quadratische Schichten und isolierte Atome resultieren. Hoffmann und Zheng haben die Unterschiede der X-X-Wechselwirkungen in den X_2 -Hanteln in ThCr₂Si₂-Verbindungen als Funktion der Besetzung der $\text{X}_2\sigma^*$ -Orbitale in Gegenwart verschiedener Übergangsmetalle untersucht.^[207] Sie betrachteten auch die als Folge der Donor-Acceptor-Wechselwirkungen auftretende Bildung von CaBe_2Ge_2 -Strukturen.^[208]

Wir werden im Folgenden noch eine weitere Seite dieser faszinierenden Struktur kennenlernen. Da quadratische X-Atomschichten nur in den Phasen vom CaBe_2Ge_2 -Typ vorhanden sind, konzentrieren wir uns nur auf diese. Weiterhin ignorieren vorerst die Wechselwirkungen zwischen dem anionischen X-Atomteilnetz und den anderen Kationen (dies stand in den vorangegangenen Abschnitten im Vordergrund). Mit diesen Vereinfachungen lässt sich die Ladungszuordnung für die in dieser Strukturgruppe kristallisierenden Erdalkalimetallverbindungen problemlos aufstellen: $\text{Ca}^{2+}(\text{Be}^{2+})_2(\text{Ge}^{\text{Atom}})^4-(\text{Ge}^{\text{Quadrat}})^2-$, d.h., in den quadratischen Germaniumschichten sind auch hier sechs Elektronen pro Atom enthalten. Die recht langen Ge-Ge-Bindungen von 2.84 Å in den quadratischen Ge²⁻-Schichten^[209] sind mit dem hypervalenten Charakter dieser Bindungen in Einklang.

Dieselbe Elektronenzahl liegt in anderen Erdalkalimetallverbindungen vor, z.B. in BaMg_2Pb_2 (die Pb-Pb-Bindungslänge beträgt 3.54 Å in den quadratischen Schichten) und BaZn_2Sn_2 (in den quadratischen Schichten ist die Sn-Sn-Bindung 3.32 Å lang), wenn man annimmt, dass in dieser Verbindung die Zinkionen zweiwertig sind.^[209] Die Struktur von BaMg_2Sn_2 (Abbildung 42) ist eine Verwachsung der ThCr₂Si₂- und der CaBe_2Ge_2 -Struktur, d.h., es liegen quadratische Zinnschichten, Sn₂-Hanteln und isolierte Zinnatome nebeneinander vor.^[206] Folgen wir dem gewohnten Gang und ordnen die Ladung -4 einem isolierten Zinnatom und die Ladung -6 den Sn₂-Paaren zu, so erhalten wir auch in diesem Fall quadratische Sn²⁻-Schichten: $((\text{Ba}_2)^{4+}(\text{Mg}_4)^{8+}(\text{Sn}^{\text{Atom}})^4-(\text{Sn}^{\text{Pair}})^6-(\text{Sn}^{\text{Quadrat}})^2-)$. Der Sn-Sn-Abstand in den quadratischen Sn²⁻-Schichten von 3.46 Å liegt zwar im Bereich der Längen von Sn-Sn-Hypervalenz-

bindungen, ist aber beträchtlich länger als der Sn-Sn-Abstand von 3.13 Å in den quadratischen Sn²⁻-Schichten von ThSn_2 . Gegenwärtig ist nicht klar, ob ein derartiger Unterschied der Sn-Sn-Bindungslängen von elektronischen oder elektrostatischen Faktoren und der Größen der beteiligten Atome bedingt wird.

Einige wenige $\text{MM}'\text{X}_2$ -Verbindungen ($\text{M} = \text{U}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}; \text{M}' = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{ctjl}, \text{Ir}, \text{Pt}$) mit CaBe_2Ge_2 -Struktur wurden beschrieben.^[182, 191, 210-212] Wir betrachten hier nur die Kupferverbindungen, bei denen wir über die möglichen formalen Oxidationsstufen der Kupferatome spekulieren können. In der MCu_2X_2 -Struktur (CaBe_2Ge_2 -Typ) sind zwei kristallographisch verschiedene Kupferatome enthalten, die tetraedrisch bzw. quadratisch-pyramidal koordiniert sind

(Abbildung 41b). Wir beschrieben bereits den Vorschlag von Schäfer und Mitarbeitern, die Kupferatome in $\text{La-Cu}_{0.56}\text{Sn}_2$,^[182] die ebenfalls quadratisch-pyramidal koordiniert sind, als zweiwertig anzusehen. Erweitert man dies und geht davon aus, dass quadratisch-pyramidal koordinierte Kupferatome zweiwertig und die tetraedrisch koordinierten einwertig sind, so ergibt sich für ternäre, kupferhaltige Phasen mit CaBe_2Ge_2 -Struktur folgendes Bild.

Purwanto und Mitarbeiter haben die Kristallstruktur von $\text{UCu}_{1.5}\text{Sn}_2$ beschrieben, in der Kupferdefekte ausschließlich bei quadratisch-pyramidalen Lagen auftreten.^[213] Geht man von vierwertigem Uran aus, erhält man $\text{U}^{4+}(\text{Cu}^{\text{tetraedr.}})^+(\text{Cu}_{0.5}^{\text{quadr.-pyramid.}})^+(\text{Sn}^{\text{Atom}})^4-(\text{Sn}^{\text{Quadrat}})^2-$. Dies ist mit vollständig besetzten Kupferlagen in ähnlichen Selten-erdmetallverbindungen RECu_2Sn_2 ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$) in Einklang, da der Verlust eines einzelnen Elektrons bei der U/RE-Substitution von zusätzlichen quadratisch-pyramidal koordinierten 0.5 Cu²⁺-Ionen ausgeglichen wird.^[182, 214-217] Obwohl unser Postulat, dem zufolge gemischte Cu²⁺/Cu⁺-Oxidationsstufen vorliegen, sowohl mit den Arbeiten von Schäfer und Mitarbeitern^[182] als auch mit den Stöchiometrien der experimentell erhaltenen Verbindungen in Einklang ist, bleibt es ein wenig spekulativ. Leider lässt sich über Verbindungen vom CaBe_2Ge_2 -Typ, die Ir, Rh, Ni, Pd und Pt enthalten, noch weniger sagen – ein häufiges Problem bei der Bestimmung formaler Oxidationsstufen dieser nichtmagnetischen Übergangsmetallatome.^[211, 215, 216, 218, 219] Eine andere interessante Komplikation bei vielen dieser Phasen ist das vielfältige Zusammenspiel von Kondo-artigem Verhalten und dem Verhalten schwerer Fermionen.^[211, 214-216]



Abbildung 42. Perspektivische Ansicht der Struktur von kristallinem BaMg_2Sn_2 . Mg = kleine, dunkle Kugeln; Sn = mittelgroße, helle Kugeln; Ba = große, helle Kugeln.

Ternäre Erdalkalimetallverbindungen mit CaBe_2Ge_2 -Struktur enthalten quadratische Schichten aus Elementen der 4. Hauptgruppe, die sechs Elektronen pro Schichtatom aufweisen. Nimmt man eine gemischte $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ -Wertigkeit bei den ternären Uran-Seltenerd-Verbindungen an, so erhält man ebenfalls einen Wert von sechs Elektronen pro Atom in den quadratischen Schichten. Die Schwierigkeit, anderen Übergangsmetallatomen in CaBe_2Ge_2 -Phasen formale Ladungen zuzuordnen, erschwert auch eine eindeutige Bestimmung der Elektronenzahl für die Atome der quadratischen Schichten dieser Phasen.

11.6. Zusammenfassung

Wir haben in diesem Abschnitt binäre, ternäre und quaternäre Verbindungen von Elementen der 4. Hauptgruppe beschrieben, die quadratische Schichten als Strukturmotiv enthalten. Bei $\text{M}^{\text{IV}}\text{X}_2$ -Verbindungen mit ZrSi_2 -Struktur weisen die Atome der quadratischen Schichten sechs Elektronen auf, was mit unserem Hypervalenzbindungsformalismus in Einklang ist. Wird das vierwertige Metallatom durch ein dreiwertiges Seltenerdmetallatom ersetzt, so werden quadratische Schichten in zwei Strukturtypen verwirklicht: TbGe_2 und ZrSi_2 . Die bei den TbGe_2 -Verbindungen vorhandenen sechs Elektronen pro Atom nehmen auf fünf bei ZrSi_2 -Verbindungen ab. Bei diesen bestehen zwischen den „elektronisch ungesättigten“, quadratischen Schichten und den Zickzackketten Sekundärwechselwirkungen. Diese können letztlich zum Zusammenbruch der quadratischen Schichten und der Zickzackketten unter Bildung neuartiger 2D-Schichten aus eckenverknüpften Zinnoktaedern wie in der Struktur von NdSn_2 führen.

Werden die quadratisch-pyramidalen Hohlräume in der ZrSi_2 -Struktur durch Metallionen gefüllt, so bildet sich der CeNiSi_2 -Strukturtyp. In den meisten dieser Verbindungen sollten die aus Elementen der 4. Hauptgruppe bestehende Schichten sechs Elektronen pro Atom aufweisen.

Führt man bei der ZrSi_2 -Struktur Substitutionen durch, um mehr Elektronen in das anionische Teilnetz einzubringen, so führen diese zusätzlichen Elektronen zu einer Spaltung der Zickzackketten. Die resultierenden ternären und quaternären Phasen kristallisieren in unterschiedlichen Strukturtypen, wobei in den meisten dieser Verbindungen die Schichtatome sechs Elektronen aufweisen. Niedrigere Elektronenzahlen von 5 und 5.5 Elektronen pro Atom treten ebenfalls auf, was auch hier zu Sekundärwechselwirkungen zwischen quadratischen Schichten und Zickzackketten oder isolierten Atomen führt.

Quadratische Schichten aus Elementen der 4. Hauptgruppe gibt es auch im CaBe_2Ge_2 -Strukturtyp, einem ternären Analogon der gut bekannten BaAl_4 -Struktur. Bei den Verbindungen, bei denen die Zuordnung von Oxidationsstufen zu Metallkationen zweifelsfrei möglich ist, liegen sechs Elektronen pro Schichtatom vor. Bei den kupferhaltigen ternären Phasen haben wir eine gemischte $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ -Wertigkeit postuliert, die für die Atome in quadratischen Schichten ebenfalls sechs Elektronen ergeben würde. Die Oxidationsstufen von

anderen Übergangsmetallen in Verbindungen mit CaBe_2Ge_2 -Struktur wurden nicht bestimmt.

Insgesamt ergibt die Analyse der Verbindungen, die quadratische Schichten aus Elementen der 4. Hauptgruppe enthalten, dass sechs die für Schichtatome bevorzugte Elektronenzahl ist. Elektronenzahlen zwischen fünf und sechs kommen allerdings auch vor. In bestimmten Fällen gehen diese ungesättigten Schichten Sekundärwechselwirkungen mit anderen anionischen Teilnetzen ein.

Bei keiner der vielen untersuchten Verbindungen mit quadratischen Schichten aus Elementen der 4. oder 5. Hauptgruppe waren mehr als sechs Elektronen pro Schichtatom vorhanden. Im letzten Abschnitt wenden wir uns nun quadratischen Chalcogenschichten aus, die im Rahmen unserer Beschreibung als elektronenreich zu klassifizieren sind.

12. Aus Chalcogenatomen bestehende quadratische Schichten

Beim Versuch, unsere Elektronenzählregeln auf quadratische Schichten aus Chalcogenatomen anzuwenden, tritt sofort folgendes Problem auf: Chalcogenatome, die sechs Elektronen (die magische Elektronenzahl für Atome in quadratischen Schichten) aufweisen, sind neutral. Wir haben die Bedeutung ionischer Wechselwirkungen in dieser Arbeit nicht besonders herausgestellt, es ist allerdings offensichtlich, dass Madelung-Energien die Stabilität einer bestimmten Kristallstruktur gegenüber alternativen Strukturen wesentlich beeinflussen. Nimmt man an, dass die quadratischen Chalcogenschichten in der Matrix aus umgebenden Kationen verteilt sind, würde ihre Ladungsneutralität ionische Kräfte abschwächen, die ansonsten anionische Schichten in der Struktur stark binden würden.

Eine naheliegende Lösung für das Problem der Neutralität besteht in der Einführung von negativen Ladungen in die Chalcogenschichten. Damit schafft man aber ein neues Problem: Die zusätzlichen Elektronen müssten stark antibindende Zustände der quadratischen Schichten besetzen, sodass die bindenden Wechselwirkungen zwischen den Chalcogenatomen der quadratischen Schichten geschwächt würden. Im Extremfall wären keine bindenden Wechselwirkungen zwischen Te^{2-} -Ionen zu erwarten.

Im folgenden Abschnitt untersuchen wir detailliert quadratische Chalcogenschichten in einigen binären, ternären und quaternären Phasen. Unser Ziel ist die empirische Bestimmung der Zahl der maximal möglichen negativen Ladungen, die Chalcogenatome in quadratischen Schichten aufweisen dürfen. Nahezu alle von uns untersuchten quadratischen Chalcogenschichten können CDWs bilden, eine für die folgende Betrachtung wichtige Eigenschaft.

12.1. Binäre RES_2 -, RESe_2 - und RETe_2 -Phasen

Wir haben im Zusammenhang mit der ternären ZrSiSe -Phase auch die PbFCl -Struktur genauer betrachtet (Abbildung 39 a). Werden vierwertiges Zirconium durch dreiwertiges Neodym und zusätzlich Silicium und Selen durch Tellur

ersetzt, so erhält man die NdTe_2 -Struktur.^[220, 221] (Abbildung 43). Diese Struktur besteht aus quadratischen Tellurschichten sowie isolierten Telluratomen. Der Te-Te-Abstand zwischen den Schichtatomen beträgt 3.10 Å und weist damit auf eine typische Te-Te-Hypervalenzbindung hin (vgl. 3.05 Å in hypervalentem Te_5^{2-} in $\text{Cs}_2\text{Te}_5^{[113]}$).

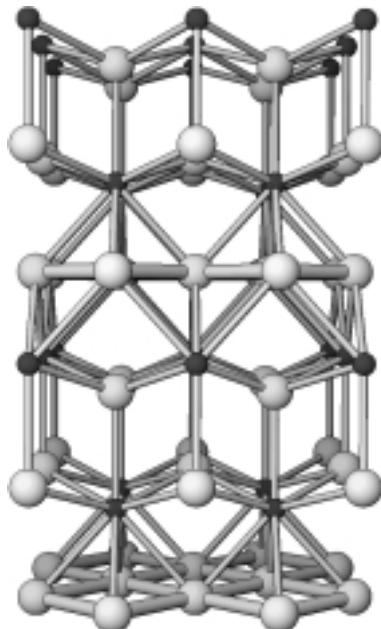
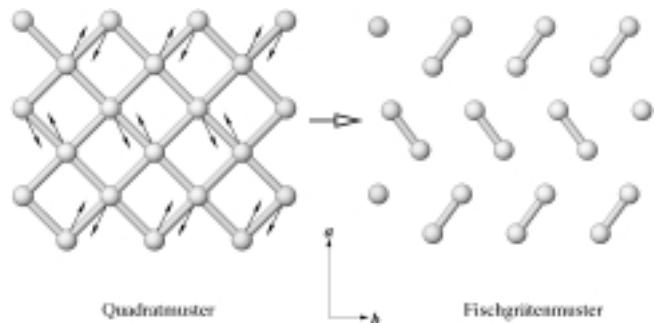


Abbildung 43. Perspektivische Ansicht der Struktur von kristallinem NdTe_2 (PbFCl-Typ). Nd = kleine, dunkle Kugeln; Te = große, helle Kugeln.

Bei der ZrSiSe -Phase wurde eine Elektronenzahl von sechs Elektronen pro Siliciumatom in den quadratischen Schichten postuliert ($\text{Zr}^{4+}(\text{Si}^{\text{Quadrat}})^{2-}(\text{Se}^{\text{Atom}})^{2-}$; siehe Abschnitt 11.4). Ersetzt man Zirconium durch Neodym, so fehlt ein Elektron, das von zwei Elektronen überkompensiert wird, wenn Silicium durch Tellur ersetzt wird (Selen und Tellur sind isoelektronisch). Die resultierende Ladungszuordnung ($\text{Nd}^{3+}(\text{Te}^{\text{Atom}})^{2-}(\text{Te}^{\text{Quadrat}})^{-}$) ließe zwar auf die Existenz von quadratischen Schichten aus Haupngruppenelementen mit sieben Elektronen pro Atom schließen, doch leider ist die Sache so einfach nicht. Bei genauerer Betrachtung der Struktur von NdTe_2 werden sehr große Pfannkuchen-förmige anisotrope Versetzungen der Telluratome innerhalb der quadratischen Ebenen deutlich. Dieses Charakteristikum tritt auch bei den Strukturen von LaTe_2 und CeTe_2 auf.^[221, 222] Diese in den Ebenenrichtungen auftretenden anisotropen Versetzungen der Telluratome sowie die beschriebenen Tellurdefizite bei vielen RETe_2 -Phasen weisen auf mögliche Verzerrungen der quadratischen Schichten in diesen Verbindungen hin.^[220, 223-225] Diese Verzerrungen sind bei den ähnlichen Seltenerdmetalldiseleniden deutlicher ausgeprägt, daher werfen wir zunächst einen Blick auf diese. Seltenerdmetalldiselenide sind in unterschiedlichen nicht-stöchiometrischen Verhältnissen hergestellt worden, von denen entscheidend abhängt, in welchen Kristallstrukturen diese Verbindungen kristallisieren. Die stöchiometrischen RESe_2 -Phasen kristallisieren in von der PbFCl-Struktur abgeleiteten Strukturen, in denen die quadratischen Selen-

schichten zu einem Fischgrätennetz aus Se_2 -Paaren verzerrt sind (CeSe_2 ,^[226] LaSe_2 ,^[227, 228] PrSe_2).^[229] Diese Verzerrung ist in Schema 22 dargestellt. Wäre das Selengitter unverzerrt, würden gleichförmige Se-Se-Abstände von 2.98 Å vorliegen. Im tatsächlich vorliegenden Fischgrätengitter (CeSe_2) gibt es in den Paaren hingegen kurze (2.47 Å) und zwischen den Paaren lange Se-Se-Abstände (3.06, 3.06, 3.40 Å). Lee und Foran erklärten dieses Fischgrätennetz mit optimalen HOMO-LUMO-Wechselwirkungen zwischen dem freien Elektronenpaar von Se_2 (HOMO) und dem $\text{Se}_2\sigma^*$ -Orbital (LUMO).^[20]



Schema 22.

Die Paarbildung aus quadratischen Se^- -Schichten ist möglicherweise ein Hinweis auf die Instabilität von quadratischen Schichten mit sieben Elektronen pro Atom. Es ist bemerkenswert, dass die resultierenden „klassischen“ $\text{RE}^{3+}(\text{Se}^{\text{Atom}})^{2-}(\text{Se}^{\text{Paar}})^-$ -Verbindungen mit den Zintl-Klemm-Elektronenzählregeln in Einklang sind. Chen und Dorhout haben Seltenerdmetalldisulfide mit derselben CeSe_2 -Struktur hergestellt ($\text{RE} = \text{La, Pr}$).^[229] Wie wir bereits erwähnten, wurden die Kristallstrukturen von Seltenerdmetallditelluriden verfeinert, um unverzerrte quadratische Tellurgitter zu erhalten. Dies führt allerdings zu starken Anisotropien in den Ebenen.^[221, 222] DiMasi, Lee und Mitarbeiter untersuchten LaTe_2 -Kristalle transmissionselektronenmikroskopisch und wiesen Überstrukturreflexe nach, die dem Wellenvektor $q = a^*/2$ entsprechen. Da ähnliche Verdopplungen der a -Achse auch bei der Verzerrung von quadratischen Selenschichten zu Fischgrätennetzen auftreten, besteht auch eine allgemeine Übereinstimmung zwischen den experimentellen Beugungsmustern und einem simulierten Beugungsmuster, das unter Zugrundelegung einer CDW, die der von LaSe_2 ähnlich ist, erhalten wurde.^[20] Demzufolge wies ihre Untersuchung (zusammen mit der früher gemachten Entdeckung der starken Anisotropie der Telluratome in den quadratischen Schichten) auf die Instabilität von quadratischen Schichten mit sieben Elektronen pro Atom gegenüber der Bildung einer CDW hin.

Dieser Schluss wird weiter durch die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen LaTe_2 und CeTe_2 gestützt, die von Kwon und Mitarbeitern untersucht wurden.^[222, 230, 231] Den elektrischen Widerständen zufolge ist CeTe_2 ein Halbmetall mit „extrem geringer Trägerkonzentration“.^[231] Dies stimmt mit der Bildung einer CDW in leitenden quadratischen Tellurschichten überein, die ihrerseits zu Bandlücken in den meisten Teilen der Fermi-Oberfläche führen würden.

Stöchiometrische Seltenerdmetaldiselenide und -disulfide bilden fischgrätenartige verzerrte quadratische Schichten, was darauf hinweist, dass die Paarbildung bei quadratischen Schichten mit sieben Elektronen pro Atom stark bevorzugt ist. Gleches gilt für quadratische Te⁻-Schichten, wie anhand der CDW-Bildung bei LaTe₂ und CeTe₂ deutlich wird. Die Instabilität von quadratischen Schichten mit sieben Elektronen pro Atom manifestiert sich auch auf andere Weise: durch die Bildung von Leerstellen in den quadratischen Schichten. Dieses Thema wurde recht detailliert für RESe_{2-x}⁻ und RETe_{2-x}⁻-Phasen von Lee und Mitarbeitern^[21, 22, 232–234] auf der Grundlage anderer Strukturarbeiten^[235–237] beschrieben.

12.2. Binäre RETe₃- und RE₂Te₅-Phasen

Die NdTe₃-Struktur kann man aus der NdTe₂-Struktur durch Verdopplung aller quadratischen Tellurschichten der NdTe₂-Struktur ableiten (vgl. Abbildungen 43 und 44). Dabei resultieren nichtbindende Wechselwirkungen zwischen benachbarten quadratischen Tellurschichten.^[238] Als Ladungsverteilung bei NdTe₃ ergibt sich Nd³⁺(Te^{Atom})²⁻(Te^{Quadrat})⁻, d.h., in den quadratischen Tellurschichten sind nur 6.5 Elektronen pro Atom vorhanden.

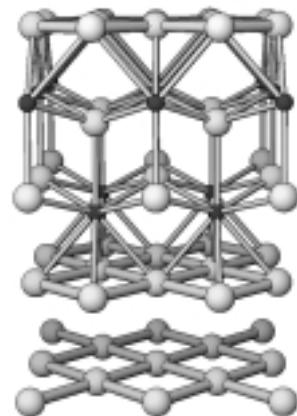


Abbildung 44. Perspektivische Ansicht der Struktur von kristallinem NdTe₃. Nd = kleine, dunkle Kugeln; Te = große, helle Kugeln.

In der Tat ist dies so. Eine von Lee und Mitarbeitern durchgeführte röntgenographische Untersuchung von SmTe₃ weist auf eine nur geringe Anisotropie der Schichttelluratome und damit auf eine weniger stark ausgeprägte Verzerrung hin.^[239] Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an einigen Seltenerdmetalltritelluriden (RE = La, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) deuten auf inkommensurable CDW-Verzerrungen mit sinusförmiger Modulation der Telluratomlagen in den quadratischen Tellurschichten.^[23] Die experimentell bestimmten Überstrukturwellenvektoren stimmen gut mit dem Nesting-Vektor der Fermi-Oberfläche überein, der durch EH-Rechnungen bestimmt wurde.^[23] Die resultierende teilweise Offnung einer Bandlücke wurde direkt durch winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie (*angle resolved photoemission spectroscopy*, ARPES) bestimmt, wodurch das Nesting an der Fermi-

Oberfläche direkt belegt wird.^[240] Da einige Teile der Fermi-Oberfläche bestehen bleiben, weisen diese Verbindungen metallische Eigenschaften auf.^[239]

Noël und Levet beschrieben, dass β -UTe₃ zu NdTe₃ isostrukturrell ist.^[241] Messungen der magnetischen Suszeptibilität waren mit der Oxidationsstufe +4 der Uranatome in Einklang, was zu folgender Ladungszuordnung führt: U⁴⁺(Te^{Atom})²⁻(Te^{Quadrat})²⁻.^[241] CDW-Verzerrungen der resultierenden quadratischen Te⁻-Schichten wurden nicht untersucht, wären den obigen Ausführungen zufolge aber durchaus zu erwarten.

Aufeinanderfolgende einzelne und doppelte quadratische Tellurschichten sind in einer anderen ähnlichen Seltenerdmetalltellurverbindung, der binären Phase Sm₂Te₅, durch isolierte SmTe-Scheiben voneinander getrennt. Diese Verbindung kann man als Verwachsung der Strukturen von NdTe₂ und NdTe₃ ansehen (nicht gezeigt).^[239] Die Verfeinerung der Sm₂Te₅-Struktur durch Lee und Mitarbeiter ergab, dass die Telluratome in den einzelnen quadratischen Schichten teilweise besetzt sind und anisotrope Versetzungsparameter aufweisen.^[239] Man könnte spekulieren, dass die metallische Leitfähigkeit dieser Phase hauptsächlich in den weniger verzerrten Tellurdoppelschichten auftritt.

Die Struktur der quaternären Phase KCuCeTe₄ ist ebenfalls eine Verwachsung, die aus CeTe₃-artigen Schichten und (CuTe^{Atom})⁻-Schichten besteht, die durch K⁺-Schichten voneinander getrennt werden (vorausgesetzt ist hierbei das Vorliegen von Cu⁺).^[242] Der insgesamt neutralen CeTe₃-Schicht kann folgende Ladungsverteilung zugeordnet werden: Ce³⁺(Te^{Atom})²⁻(Te^{Quadrat})⁻, d.h. 6.5 Elektronen pro Atom der quadratischen Schicht. Kanatzidis und Mitarbeiter wiesen eine inkommensurable CDW-Verzerrung der quadratischen Tellurnetze nach, die allerdings die Fermi-Oberfläche dieses Materials nicht vollständig zerstört.^[242]

Nach den obigen Erläuterungen darf man den Schluss ziehen, dass eine Elektronenzahl von 6.5 Elektronen pro Telluratom in quadratischen Schichten diese etwas stabilisiert und nur zu inkommensurablen CDWs mit kleinen Amplituden führt. Starke Verzerrungen liegen bei den recht isolierten quadratischen Te^{2/3-}-Schichten im quaternären K_{0.33}Ba_{0.67}AgTe₂ vor.^[24] Dies sowie die sehr ungewöhnliche Bildung von Tellurzickzackketten aus quadratischen Tellurdefektschichten in ternären ARE₃Te₈-Verbindungen (A = K, Cs, Rb; RE = Ce, Nd) untersuchen wir als Nächstes.^[243]

12.3. K_{0.33}Ba_{0.67}AgTe₂- und ARE₃Te₈-Phasen

Eine perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von K_{0.33}Ba_{0.67}AgTe₂ ist in Abbildung 45 gezeigt.^[24] Die Schichtstruktur besteht aus quadratischen Tellurschichten und isolierte Telluratome enthaltende AgTe-Scheiben, die zwischen den K/Ba-Schichten sandwichartig eingeschoben sind. Der Zuordnung der formalen Ladungen ((K_{0.33})^{0.33+}(Ba_{0.67})^{1.34+}Ag⁺(Te^{Atom})²⁻(Te^{Quadrat})^{0.67-}) zufolge liegen in den quadratischen Tellurschichten 6.67 Elektronen pro Atom vor. Ein bemerkenswertes Charakteristikum der K_{0.33}Ba_{0.67}AgTe₂-Struktur ist die Isoliertheit der quadratischen Tellurschichten, deren Nachbarn nur K/Ba-Atome sind.

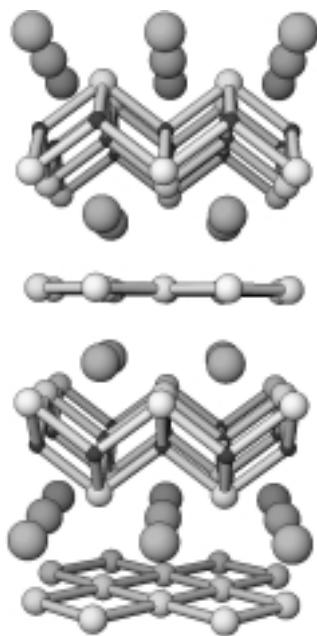
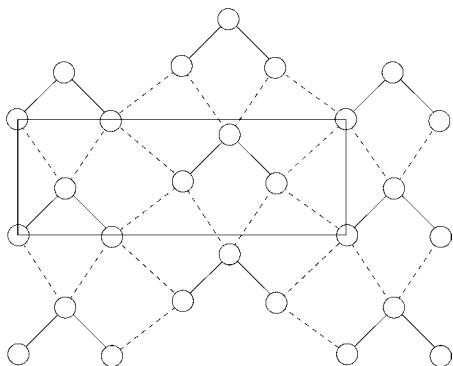


Abbildung 45. Perspektivische Ansicht der Struktur von kristallinem $K_{0,33}Ba_{0,67}AgTe_2$. Te = mittelgroße, helle Kugeln; Ag = kleine, helle Kugeln; $K_{0,33}/Ba_{0,67}$ = große, helle Kugeln.

re Verzerrungen möglich; die Struktur mit der geringsten Energie ist in Schema 23 gezeigt. Das für diese Verzerrung simulierte Beugungsmuster stimmte gut mit dem experimen-



Schema 23.

tell bestimmten überein.^[24] Obwohl Te_3^{2-} -Trimere an starken Sekundärwechselwirkungen beteiligt sind, die deren HOMO-LUMO-Wechselwirkungen verstärken,^[24] sind sie im Wesentlichen klassische Zintl-Klemm-Anionen. Es ist bemerkenswert, dass die quadratischen Te^{2-} -Schichten zu Te_2^{2-} -Paaren oligomerisieren, während die quadratischen $Te^{2/3-}$ -Schichten zu Te_3^{2-} -Trimeren verzerrt werden.

Eine weitere eigentümliche Verzerrung von quadratischen Tellurdefektschichten liegt bei ternären ARE_3Te_8 -Phasen vor ($A = K, Cs, Rb; RE = Ce, Nd$).^[243] Deren hier nicht gezeigte Strukturen bestehen aus $RETe_3$ -Defektschichten (siehe Abschnitt 12.2), zwischen denen Alkaliionen sandwichartig eingeschoben sind. Die Tellurdefektstellen liegen

Daher bieten diese quadratischen Schichten eine gute Gelegenheit die Verzerrungen derselben zu untersuchen, ohne dass andere Wechselwirkungen berücksichtigt werden müssten.

Der von Lee, Kanatzidis und Mitarbeitern durchgeführten Verfeinerung der Kristallstruktur von $K_{0,33}Ba_{0,67}AgTe_2$ zufolge weisen die Telluratome der quadratischen Schichten anisotrope thermische Versetzungen entlang der Te-Te-Bindungen auf.^[24] Elektronenbeugungsuntersuchungen deuten auf eine CDW-Verzerrung, was mit den Halbleitereigenschaften dieser Verbindung in Einklang ist (d.h., die Fermi-Oberfläche ist vollständig zerstört).^[24] Second-moment-scaled-EH-Rechnungen zufolge sind mehrere Verzerrungen möglich; die Struktur mit der geringsten Energie ist in Schema 23 gezeigt. Das für diese Verzerrung simulierte Beugungsmuster stimmte gut mit dem experimen-

in den quadratischen Schichten vor, sodass die Ladungen folgendermaßen zugeordnet werden können: $A^+(RE_3)^{9+}(Te_3^{Atom})^{6-}(Te_5^{Quadrat})^{4-}$. Die Autoren konnten die Tellurlagen in den verzerrten Schichten weiter verfeinern und erhielten so die in Abbildung 46 gezeigte Überstruktur. Diese Verzerrung des quadratischen Gitters war auf der Grundlage von theoretischen Betrachtungen bereits von Lee und Mitarbeitern vorhergesagt worden.^[232]

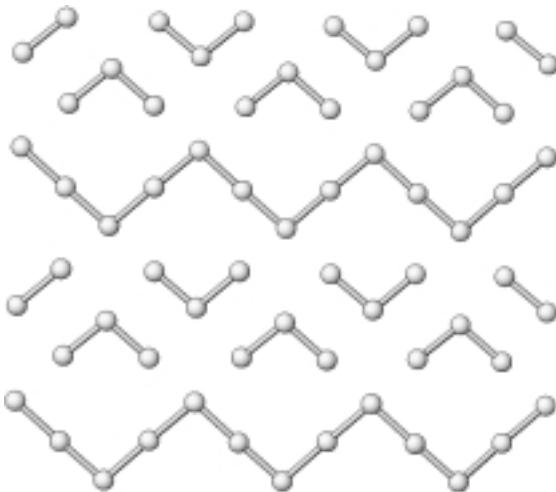


Abbildung 46. Verzerrtes, quadratisches Tellurdefektgitter in KNd_3Te_8 .

Quadratische Te_5^{4-} -Defektschichten in ARE_3Te_8 brechen zu klassischen Te_3^{2-} -Trimeren und unendlichen Te_2^{2-} -Zickzackketten auf (Abbildung 46). Hinsichtlich der Elektronenzahl in diesen Zickzackketten stellen wir folgende einfache Überlegung an: Tellurzickzackketten bestehen aus zwei Arten von Telluratomen – solchen, die lokal gewinkelt, und solchen, die lokal linear koordiniert sind. Zweifach verknüpfte, gewinkelt koordinierte Telluratome sind klassisch und weisen sechs Elektronen – und damit keine Ladung – auf. Zweifach verknüpfte, linear koordinierte Telluratome sollten wie die Xenonatome in XeF_2 zwei negative Ladungen aufweisen. Addiert man die Ladungen an zwei Telluratomen, ist die Formulierung Te_2^{2-} das Ergebnis, das mit den experimentellen Ladungszuordnungen übereinstimmt. Die Halbleitereigenschaften dieser Verbindungen stimmten mit den starken Verzerrungen der quadratischen Tellurschichten überein.

Die quadratischen $Te^{2/3-}$ -Schichten in $K_{0,33}Ba_{0,67}AgTe_2$ sind stark zu klassischen Te_3^{2-} -Trimeren verzerrt, was die Halbleitereigenschaften begründet. Quadratische Te_5^{4-} -Defektschichten in ARE_3Te_8 -Verbindungen oligomerisieren ebenfalls zu klassischen Te_3^{2-} -Trimeren und ungewöhnlichen, unendlichen Te_2^{2-} -Zickzackketten. Die Elektronenzahl in diesen Verbindungen können durch Berücksichtigung der lokalen Bindungsumgebungen der Telluratome bestimmt werden. Im Lichte aller experimentellen Befunde muss davon ausgegangen werden, dass die quadratischen Schichten mit einer Elektronenzahl von mehr als 6.5 Elektronen pro Atom gegenüber der Bildung einer CDW extrem instabil sind.

12.4. Zusammenfassung

Auf quadratische Chalcogenschichten darf unser Elektronenzählschema nur mit Vorsicht angewendet werden, da Chalcogenatome mit sechs Elektronen neutral sind. Zwischen Schichten aus neutralen Atomen und dem umgebenden Kationengitter würden nur minimale Wechselwirkungen bestehen. Führt man zusätzliche negative Ladungen in die quadratischen Schichten ein, so wird eine signifikante Verstärkung der ionischen Wechselwirkungen erwartet, allerdings werden die antibindenden Zustände der quadratischen Chalcogenschicht stärker besetzt. Das Zusammenspiel dieser beiden konkurrierenden Faktoren sorgt dafür, dass unverzerrte quadratische Chalcogenschichten nur in einem solchen Elektronenzahlbereich existieren.

Anhand von Verbindungen mit quadratischen Schichten aus einfach negativen Chalcogenatomen wird deutlich, dass diese Schichten besonders instabil gegenüber der klassischen Dichalcogenpaarbildung sind. Besonders tritt dies bei stöchiometrischen Seltenerdmetalldiseleniden und -disulfiden zutage, bei denen ein Fischgrätennetz aus Se_2^{2-} - bzw. S_2^{2-} -Paaren auftritt. Während man von unverzerrten quadratischen Schichten metallische Eigenschaften erwartet, sind die genannten Seltenerdmetallverbindungen halbleitend, was darauf hinweist, dass die Fermi-Bandlücke vollständig geöffnet ist. Bei stöchiometrischen Seltenerdmetallditelluriden bilden sich CDWs, die vermutlich dieselben Fischgrätenstrukturen aufweisen wie LaTe_2 .

Nichtstöchiometrische Seltenerdmetalldiselenide und -ditelluride enthalten quadratische Defektschichten, die stark zu klassischen Paaren und Chalcogenatomen verzerrt sind. Diese gehen starke Sekundärwechselwirkungen miteinander ein und verstärken so die Wechselwirkungen zwischen dem freien Elektronenpaar (HOMO) und dem σ^* -Orbital (LUMO). Wie wir an anderer Stelle beschrieben haben, besteht zwischen elektronenreichen Drei-Zentren-Hypervalenzbindungen – den „Sekundärwechselwirkungen“ – und Donor-Acceptor-Grenzorbitalwechselwirkungen ein stufenloser Übergang.^[59] Alle diese Verbindungen sind halbleitend, was die durch die Verzerrung der quadratischen Schichten bedingte Öffnung der Fermi-Bandlücke bestätigt.

Bei den Seltenerdmetalltritelluriden gibt es quadratische Tellurschichten mit nur 6.5 Elektronen pro Atom. Obwohl diese Schichten auch CDW-Verzerrungen unterliegen, sind diese nur eine sinusförmige Modulation der Tellurlagen mit kleiner Amplitude. Die direkte Bestimmung der Fermi-Oberfläche von SmTe_3 weist auf unvollständiges Nesting der Fermi-Oberfläche hin, was auch durch die metallischen Eigenschaften der Verbindung belegt wird.

Die quadratischen Te_2^{2-} -Schichten im quaternären $\text{K}_{0.33}\text{Ba}_{0.67}\text{AgTe}_2$ sind stark zu klassischen Te_3^{2-} -Trimeren verzerrt, was darauf hinweist, dass mehr als 6.5 Elektronen pro Atom bei Tellurschichten zu Verzerrungen führen. Die Halbleitereigenschaften dieser Verbindungen sind mit diesem Schluss in Einklang. Klassische Te_3^{2-} -Trimere bilden sich auch in den quadratischen Te_5^{4-} -Defektschichten von ARE_3Te_8 -Verbindungen. Ein anderes Strukturmotiv, dass durch Verzerrungen quadratischer Schichten bei diesen Verbindungen entsteht, ist die ungewöhnliche unendliche Te_2^{2-} -Zickzack-

kette. Die Elektronenzahl in diesen Te_2^{2-} -Zickzackketten kann z.B. durch Vergleich der lokalen Umgebungen gewinkelt und linear umgebener zweifach verknüpfter Telluratome mit denen molekularer Analoga verständlich gemacht werden.

Unser Überblick über die quadratischen Chalcogenschichten stützt die Obergrenze von 6.5 Elektronen pro Schichtatom als Bedingung für die Stabilität unverzerrter quadratischer Schichten. Stärker negativ geladene quadratische Chalcogenschichten oligomerisieren sowohl zu klassischen als auch zu nichtklassischen Spezies (z.B. Te_2^{2-} -Zickzackketten in ARE_3Te_8). Neutrale oder kationische quadratische Chalcogenschichten sind nicht bekannt, wie man auch einfachen Betrachtungen der elektrostatischen Verhältnisse sowie der Elektronegativitäten zufolge erwartet. Aus der Diskussion der quadratischen Schichten von Antimon sowie von den Elementen der 4. Hauptgruppe (Abschnitt 3.5 bzw. 11) folgt, dass die Stabilitätszone für die Elektronenzahl bei quadratischen Schichten zwischen 5.5 und 6.5 Elektronen pro Atom liegt.

13. Zusammenfassung und Ausblick

Die schwereren späten Hauptgruppenelemente neigen zur Bildung ungewöhnlicher, geometrisch bisweilen einfacher, ausgedehnter, niederdimensionaler Netze, die bei Molekülen üblicherweise einfach nicht auftreten. Wir haben hier eine systematische Analyse der ausgedehnten elektronenreichen Mehrzentrenstrukturen durchgeführt, um eindeutige Elektronenzählschemata für unterschiedliche Topologien abzuleiten. Besonders intensiv haben wir lineare 1D-Ketten (sieben Elektronen pro Atom), quadratische Schichten (sechs Elektronen pro Atom), kubische Gitter (fünf Elektronen pro Atom), 1D-Leitern (sechs Elektronen pro Atom), 1D-X₃-Streifen (20 Elektronen pro dreiatomiger Einheit), sowie einige komplexere Netze untersucht, die aus diesen Baueinheiten abgeleitet wurden. Die Verwendung dieser Baueinheiten haben wir beispielhaft beim Aufbau komplexerer Strukturen verdeutlicht.

Wir haben darüber hinaus die Gründe sowie die möglichen Abläufe von Peierls-Verzerrungen bei einigen dieser Netze beschrieben. Relativ schwache s-p-Mischungen bei den schwereren Hauptgruppenelementen infolge der Kontraktion der weniger stark abgeschirmten s-Orbitale sind einer der Hauptgründe für die nicht Peierls-verzerrten, niederdimensionalen, metallischen Netze. Starke s-p-Mischungen bei den leichten Elementen (z.B. Stickstoff) sind unserer Meinung nach hingegen der Grund für die stark bevorzugte Peierls-Verzerrung, die etwa die Möglichkeit der Existenz von hypervalenten Stickstoffnetzen ausschließt.

Zusammen mit den klassischen Zintl-Klemm-Elektronenzählregeln ist das hier abgeleitete Hypervalenzelektronenzählschema erfolgreich anwendbar, um die elektronischen Strukturen vieler Antimonverbindungen zu verstehen. Lineare Sb^{2-} -Ketten, quadratische Sb^{2-} -Schichten und andere nichtklassische Netze liegen in vielen einander scheinbar so unähnlichen Antimonphasen vor. Tatsächlich ist es so, dass

eine Antimonverbindung, die nicht mit dem Elektronenzählschema in Einklang ist, erst noch gefunden werden muss.

Da die Hypervalenzbänder in diesen Netzen nur teilweise gefüllt sind, können die für jedes Netz abgeleiteten Elektronenzahlen ein wenig variieren. Lineare Ketten aus anderen Elementen als Antimon weisen ebenfalls darauf hin, dass sieben Elektronen pro Kettenatom die bevorzugte Elektronenzahl ist; allerdings sind in einigen Ketten 7.25 Elektronen pro Atom vorhanden. Interessant ist, dass diese einfache Elektronenzahl für lineare Ketten als Ausgangspunkt zur Erklärung der elektronischen Strukturen der nichttrivialen 3D-Netze in Tl_4SnTe_3 -Verbindungen ausreicht.

Wir haben auch sehr detailliert die quadratischen Schichten aus Elementen der 4. und der 6. Hauptgruppe untersucht. Bei den zuerst genannten ist die bevorzugte Elektronenzahl eindeutig sechs. Allerdings gibt es bei den Schichten aus Elementen der 4. Hauptgruppe auch niedrigere Elektronenzahlen von 5.5 und 5 Elektronen pro Atom, sodass zwischen „elektronisch ungesättigten“ quadratischen Schichten und anderen anionischen Teilnetzen Sekundärwechselwirkungen auftreten.

In quadratischen Schichten mit sechs Elektronen pro Atom wären Chalcogenatome neutral, was in einer anionischen Umgebung kein Vorteil ist. Demzufolge erwartet man von leicht negativen quadratischen Chalcogenschichten etwas mehr Stabilität. Die meisten der quadratischen Chalcogenschichten mit sieben Elektronen pro Atom sind stark zu klassischen Dichalcogenpaaren verzerrt (z.B. dem Se_2^{2-} -Fischgrätennetz in $LaSe_2$). Die starke Neigung zur Bildung von quadratischen Defektschichten sowie das häufige Auftreten von CDW-Verzerrungen bekräftigt die intrinsische Instabilität von quadratischen Schichten mit sieben Elektronen pro Atom. Es zeigt sich, dass quadratische Chalcogenschichten mit nur 6.5 Elektronen pro Atom, wie sie etwa in Seltenerdmetalltritelluriden vorkommen, weniger verzerrt sind, obwohl die Bildung von CDWs kleiner Amplitude nach wie vor nachweisbar ist. Es ist bemerkenswert, dass es durch einen Aufbau unter Verwendung von klassischen und hypervalenten Baueinheiten möglich war, die Bindungsverhältnisse in nichttrivialen intermetallischen Verbindungen wie $La_{12}Mn_2Sb_{30}$ zu erklären. Wir hoffen, dass mithilfe der in dieser Arbeit beschriebenen hypervalenten Baueinheiten viele andere intermetallische Verbindungen der schweren späten Hauptgruppenelemente erfolgreich analysiert werden können.

14. Anhang: Einzelheiten zu den Rechnungen

Alle Rechnungen wurden unter Verwendung des Programms Yet Another extended Hückel Molecular Orbital Package (YAeHMOP) durchgeführt, das von Greg Landrum in unserer Gruppe entwickelt wurde.^[244] Für Sb, N und Zr wurden die Standardatomparameter verwendet. Die Parameter sind in Tabelle 8 mit den entsprechenden Literaturverweisen aufgeführt.

Tabelle 8. Extended-Hückel-Parameter. Die ζ -Werte sind die Exponenten des Slater-Orbital-Basisatzes, die c_i -Werte die Koeffizienten bei einer Doppel- ζ -Erweiterung.

Atom	Orbital	H_{ii} [eV]	ζ_1	c_1	ζ_2	(c_2)	Lit.
Sb	5s	−18.8	2.323				[268]
	5p	−11.7	1.999				
N	2s	−26.0	1.95				[77]
	2p	−13.4	1.95				
Zr	5s	−9.87	1.817				[269]
	5p	−6.76	1.776				
	4d	−11.18	3.835	0.6210	1.505	0.5769	

Addendum

Während der Drucklegung dieses Beitrags erfuhren wir von der Feststellung Stöwes, dass TiTe bei 172 K eine recht ungewöhnliche Peierls-Verzerrung eingeht, bei der nur die Hälfte der Ketten mit Armen beteiligt ist.^[270] Die Paarungsverzerrung deutet auf die Erhaltung des Bandstrukturmusters der der Kompositkette zugrunde liegenden einfachen linearen Kette. Stöwe berichtet darüber hinaus über einen direkten Strukturbeleg für die Verzerrung der quadratischen Tellurschichten in $LaTe_2$ und $PrTe_2$.^[271] Dieser Befund ist in Einklang mit der im vorliegenden Beitrag mehrfach betonten Instabilität der Elektronenzahl von sieben Elektronen pro Schichtatom.

Wir danken vielen ehemaligen und gegenwärtigen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe, Norman Goldberg, Dong-Kyun Seo Grigori Vajenine und Peter Kroll für hilfreiche Diskussionen sowie Greg Landrum, Arthur Mar und Stephen Lee für die Durchsicht dieses Manuskripts. Hans Georg von Schnering danken wir für viele wichtige Anregungen während des Begutachtungsprozesses. Der National Science Foundation danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit (CHE-9970089) sowie dem Cornell Theory Center für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit. Die Abbildungen aller Kristallstrukturen wurden mit dem Programm paket Atoms 3.1 angefertigt.

Eingegangen am 6. Juli 1999 [A 352]
Übersetzt von Dr. Markus Hölscher, Aachen

- [1] E. Zintl, *Angew. Chem.* **1939**, 52, 1.
- [2] *Chemistry, Structure, and Bonding of Zintl Phases and Ions* (Hrsg.: S. M. Kauzlarich), VCH, New York, **1996**.
- [3] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 742; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, 12, 694.
- [4] A. Simon, *J. Solid. State Chem.* **1985**, 57, 2.
- [5] S. Lee, L. Hoistad, *J. Alloys Comp.* **1995**, 229, 66.
- [6] U. Häußermann, R. Nesper, *J. Alloys Comp.* **1995**, 218, 244.
- [7] K. Wade, *Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 1.
- [8] D. P. Mingos, D. J. Wales, *Introduction To Cluster Chemistry*, Prentice Hall, Englewood Clis, NJ, USA, **1990**.
- [9] C. Zheng, R. Hoffmann, *Z. Naturforsch. B* **1986**, 41, 292.
- [10] C. Belin, M. Tillard-Charbonnel, *Prog. Solid State Chem.* **1993**, 22, 59.
- [11] R. Nesper, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 806; *Angew. Chem. Ed. Engl.* **1991**, 30, 789.
- [12] M. Brylak, W. Jeitschko, *Z. Naturforsch. B* **1994**, 49, 747.
- [13] M. Brylak, M. H. Möller, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1995**, 115, 305.

- [14] R. Nesper, *Prog. Solid State Chem.* **1990**, *20*, 1.
- [15] W. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1977**, *32*, 357.
- [16] T. Albright, J. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, **1985**.
- [17] R. Hoffmann, *A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH, New York, **1988**.
- [18] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, London, **1955**.
- [19] W. Tremel, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 124.
- [20] E. DiMasi, B. Foran, M. C. Aronson, S. Lee, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 12587.
- [21] S. Lee, B. Foran, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9139.
- [22] E. DiMasi, M. C. Aronson, B. Foran, S. Lee, *Physica B* **1995**, *206/207*, 386.
- [23] E. DiMasi, M. C. Aronson, J. F. Mansfield, B. Foran, S. Lee, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 14516.
- [24] X. Zhang, J. Li, B. Foran, S. Lee, H.-Y. Guo, T. Hogan, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10513.
- [25] N. Tokitoh, Y. Arai, T. Sasamori, R. Okazaki, S. Nagase, H. Uekusa, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 433.
- [26] R. Hoffmann, *Am. Sci.* **1991**, *79*, 11.
- [27] Ist eine π -Bindung im Antimonvierring enthalten, so verringert sich die Elektronenzahl um zwei. Bei dieser Ableitung vernachlässigen wir mögliche π -Bindungen zwischen Antimonatomen, was durch die extreme Seltenheit von Sb-Sb- π -Bindungen gerechtfertigt erscheint.
- [28] N. N. Zuravlev, G. S. Zhdanov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1956**, *1*, 404.
- [29] S. Rundqvist, N. O. Ersson, *Ark. Kemi* **1968**, *30*, 103.
- [30] D. J. Braun, W. Jeitschko, *J. Less-Common Met.* **1980**, *72*, 147.
- [31] C. B. H. Evers, W. Jeitschko, L. Boonk, D. J. Braun, T. Ebel, U. D. Scholz, *J. Alloys Comp.* **1995**, *224*, 184.
- [32] D. Jung, M.-H. Whangbo, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2252.
- [33] T. Schmidt, G. Klüche, H. D. Lutz, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, *43*, 1678.
- [34] F. Grandjean, A. Gérard, D. J. Braun, W. Jeitschko, *J. Phys. Chem. Solids* **1984**, *45*, 877.
- [35] G. P. Meisner, M. S. Torikachvili, K. N. Yang, M. B. Maple, R. P. Guertin, *J. Appl. Phys.* **1985**, *57*, 3073.
- [36] B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 1603.
- [37] G. Chapius, F. Hulliger, R. Schmelzler, *J. Solid. State Chem.* **1980**, *31*, 59.
- [38] B. Eisenmann, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 1162.
- [39] W. Höne, H. G. von Schnerring, *Z. Kristallogr.* **1981**, *155*, 307.
- [40] F. Hulliger, R. Schmelzler, *J. Solid State Chem.* **1978**, *26*, 389.
- [41] N. W. Alcock, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1972**, *15*, 1.
- [42] G. A. Landrum, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, im Druck.
- [43] K. Deller, B. Eisenmann, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 676.
- [44] C. S. Barrett, P. Cucka, K. Haefner, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 451.
- [45] L. F. Vereshchagin, S. S. Kobalkina, *Sov. Phys. JETP (Engl. Transl.)* **1965**, *20*, 274.
- [46] D. Akhtar, V. D. Vankar, T. C. Goel, K. L. Chopra, *J. Mater. Sci.* **1979**, *14*, 988.
- [47] J. K. Burdett, S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1079.
- [48] G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *519*, 183.
- [49] A. Rehr, S. M. Kauzlarich, *J. Alloys Comp.* **1994**, *207*, 424.
- [50] R. F. Gallup, C. Y. Fong, S. M. Kauzlarich, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 115.
- [51] S. M. Kauzlarich, M. M. Thomas, D. A. Odink, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7205.
- [52] R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 112.
- [53] R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5057.
- [54] G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 446.
- [55] J. I. Musher, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 54.
- [56] M. Häser, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7311.
- [57] Die Oktaedersymmetrie führt zu einigen speziellen Eigenschaften, die nahelegen, über unterschiedliche Grade von Hypervalenz zu spekulieren: G. A. Landrum, H. B. Bürgi, R. Hoffmann, T. Ward, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [58] M. J. Ferguson, R. W. Hushagen, A. Mar, *J. Alloys Comp.* **1997**, *249*, 191.
- [59] G. A. Landrum, N. Goldberg, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3605.
- [60] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597.
- [61] B. R. Wang, R. Bodnar, H. Steinfink, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1468.
- [62] P. C. Canfield, J. D. Thompson, Z. Fisk, *J. Appl. Phys.* **1991**, *70*, 5992.
- [63] E. Brechtel, G. Cordier, H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* **1981**, *79*, 131.
- [64] G. Cordier, H. Schäfer, P. Woll, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 1097.
- [65] O. Sologub, K. Hiebl, P. Rogl, H. Noël, O. Bodak, *J. Alloys Comp.* **1994**, *210*, 153.
- [66] A. Leithe-Jasper, P. Rogl, *J. Alloys Comp.* **1994**, *203*, 133.
- [67] O. Sologub, H. Noël, A. Leithe-Jasper, P. Rogl, *J. Solid State Chem.* **1995**, *115*, 441.
- [68] O. Sologub, K. Hiebl, P. Rogl, O. Bodak, *J. Alloys Comp.* **1995**, *227*, 40.
- [69] P. Wollesen, W. Jeitschko, M. Brylak, L. Dietrich, *J. Alloys Comp.* **1996**, *245*, L5.
- [70] H. Flandorfer, O. Sologub, C. Godart, K. Hiebl, A. Leithe-Jasper, P. Rogl, H. Noël, *Solid State Commun.* **1996**, *97*, 561.
- [71] O. Sologub, M. Vybornovand, P. Rogl, K. Hiebl, G. Cordier, P. Woll, *J. Solid. State Chem.* **1996**, *122*, 262.
- [72] H. Holseth, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 3273.
- [73] H. Holseth, A. Kjekshus, *J. Less-Common Met.* **1968**, *16*, 472.
- [74] T. Siegrist, F. Hulliger, *J. Solid. State Chem.* **1986**, *63*, 23.
- [75] G. Bruzzone, G. B. Bonino, *Atti. Accad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* **1970**, *48*, 235.
- [76] C. B. Showmaker, D. P. Shoemaker, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 900.
- [77] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397.
- [78] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 2745.
- [79] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 2474.
- [80] L. L. Lohr, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2005.
- [81] T. Albright, J. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, **1985**, Kap. 12.
- [82] R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van Nostrand-Reinhold, London, **1972**.
- [83] P. Cherin, P. Unger, *Acta Crystallogr.* **1967**, *23*, 670.
- [84] J. Burdett, *Chemical Bonding In Solids*, Oxford University Press, New York, **1995**.
- [85] D. A. Keszler, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 118.
- [86] R. Hoffmann, C. Janiak, C. Kollmar, *Macromolecules* **1991**, *24*, 3725.
- [87] H. Genin, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12328.
- [88] J. K. Burdett, *Prog. Solid State Chem.* **1984**, *15*, 173.
- [89] E. Canadell, M.-H. Whangbo, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 965.
- [90] M.-H. Whangbo, E. Canadell, P. Foury, J.-P. Pouget, *Science* **1991**, *252*, 96.
- [91] M.-H. Whangbo, E. Canadell, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9587.
- [92] „Looking at Chemistry Through the Unifying Lens of Molecular Orbital Theory: From Extended Hypervalent Bonding to Hydrocarbon Chemisorption and the Reactivity of Organic Molecules“: G. A. Papoian, Dissertation, Cornell University, Ithaca, NY, USA, **1999**.
- [93] A. Imamura, *Mol. Phys.* **1968**, *15*, 225.
- [94] M.-H. Whangbo in *Computational Theoretical Organic Chemistry* (Hrsg.: I. G. Csizmadia, R. Daudel), Reidel, Boston, **1981**, S. 233.
- [95] C. Froess Fischer, *At. Data* **1972**, *4*, 301.
- [96] S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8611.
- [97] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272.
- [98] D.-K. Seo, R. Hoffmann, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [99] G. Papoian, R. Hoffmann, *J. Solid State Chem.* **1998**, *139*, 8.
- [100] R. Jaggi, *Helv. Phys. Acta* **1964**, *37*, 618.
- [101] T. Chattopadhyay, J. X. Boucherle, H. G. von Schnerring, *J. Phys. C* **1987**, *20*, 1431.
- [102] T. Chattopadhyay, R. P. Santandrea, H. G. von Schnerring, *J. Phys. Chem. Solids* **1985**, *46*, 351.
- [103] T. Chattopadhyay, J. Pannetier, H. G. von Schnerring, *J. Phys. Chem. Solids* **1986**, *47*, 879.
- [104] H. G. von Schnerring, H. Wiedemeier, *Z. Kristallogr.* **1981**, *156*, 143.
- [105] E. Garcia, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1988**, *73*, 452.
- [106] A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 1633.
- [107] E. Garcia, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1988**, *73*, 440.

- [108] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 450.
- [109] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Chem. Commun.* **1996**, 607.
- [110] G. A. Papoian, R. Hoffmann, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [111] K. Anderko, K. Schubert, *Z. Metallkd.* **1954**, *45*, 371.
- [112] R. V. Baranova, Z. G. Pinsker, *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)* **1964**, *9*, 83.
- [113] P. Böttcher, U. Kretschmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *491*, 39.
- [114] I. Schewe-Miller, P. Böttcher, *Z. Kristallogr.* **1991**, *196*, 137.
- [115] Yu. V. Voroshilov, M. I. Gurzan, Z. Z. Kish, L. V. Lada, *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)* **1988**, *24*, 1265.
- [116] P. Böttcher, T. Doert, C. Druska, S. Bradtmöller, *J. Alloys Comp.* **1997**, *246*, 209.
- [117] K. J. Nordell, G. J. Miller, *J. Alloys Comp.* **1996**, *241*, 51.
- [118] A. J. K. Haneveld, F. Jellinek, *J. Less-Common Met.* **1970**, *21*, 45.
- [119] K. Stöwe, *J. Solid State Chem.* **1996**, *127*, 202.
- [120] H. P. Beck, W. Dausch, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1547.
- [121] V. K. Slovyanskikh, N. T. Kuznetsov, N. V. Gracheva, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **1985**, *30*, 314.
- [122] A. J. K. Haneveld, F. Jellinek, *J. Less-Common Met.* **1971**, *24*, 229.
- [123] S. Furuset, H. Fjellvag, *Acta Chem. Scand.* **1991**, *45*, 694.
- [124] K. Stöwe, F. R. Wagner, *J. Solid State Chem.* **1998**, *138*, 160.
- [125] K.-S. Choi, R. Patschke, J. L. Billinge, M. J. Waner, M. Dantus, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10706.
- [126] J. A. Cody, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3836.
- [127] E. J. Wu, M. A. Pell, J. A. Ibers, *J. Alloys Comp.* **1997**, *255*, 106.
- [128] A. A. Narducci, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3798.
- [129] O. Tougait, A. Daoudi, M. Potel, H. Noël, *Mater. Res. Bull.* **1997**, *32*, 1239.
- [130] N.-H. Dung, M.-P. Pardo, P. Boy, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, *39*, 668.
- [131] F. Q. Huang, S. Lee, W. Choe, C. Auriel, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [132] T. Yamauchi, S. Zaima, K. Mizuno, H. Kitamura, Y. Koide, Y. Yasuda, *J. Appl. Phys.* **1991**, *69*, 7050.
- [133] M. Setton, J. Van der Spiegel, *J. Appl. Phys.* **1991**, *70*, 193.
- [134] T. Yamauchi, S. Zaima, K. Mizuno, H. Kitamura, Y. Koide, Y. Yasuda, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 1105.
- [135] A. Bourret, F. M. d'Heurle, F. K. Le Goues, A. Charai, *J. Appl. Phys.* **1990**, *67*, 241.
- [136] H. Schachner, H. Nowotny, H. Kudielka, *Monatsh. Chem.* **1954**, *85*, 1140.
- [137] J. F. Smith, D. M. Bailey, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 341.
- [138] P. G. Cotter, J. A. Kohn, A. Potter, *J. Am. Ceram. Soc.* **1956**, *39*, 11.
- [139] O. G. Karpinskiy, B. A. Evseyev, *Russ. Metall. (Engl. Transl.)* **1969**, *3*, 128.
- [140] A. Brown, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 652.
- [141] A. Brown, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 860.
- [142] S. Cirafici, A. Palenzona, P. Manfrinetti, *J. Less-Common Met.* **1983**, *90*, 49.
- [143] A. E. Dwight, *Argonne Nat. Lab. Rep. ANL* **1982**, 1.
- [144] M. V. Rudometkina, Yu. D. Seropgin, A. V. Griobanov, L. S. Gusei, *J. Less-Common Met.* **1989**, *147*, 239.
- [145] E. S. Makarov, V. N. Bykov, *Kristallografiya* **1959**, *4*, 164.
- [146] H. Boller, H. Nowotny, A. Wittmann, *Monatsh. Chem.* **1960**, *91*, 1174.
- [147] H. Nowotny, H. Schachner, *Monatsh. Chem.* **1953**, *84*, 169.
- [148] P. Villars, K. Mathis, F. Hulliger in *The Structures of Binary Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: F. R. de Boer, D. G. Pettifor), North-Holland, Amsterdam, **1989**, Kap. 1.
- [149] P. Villars, *J. Less-Common Met.* **1984**, *99*, 33.
- [150] J. Evers, G. Oehlinger, A. Weiss, F. Hulliger, *J. Less-Common Met.* **1983**, *90*, L19.
- [151] R. Nesper, H. G. von Schnerring, J. Curda, *Solid Compounds of Transition Elements VI*, International Conference (Stuttgart) **1979**, S. 150.
- [152] J. Evers, *J. Solid. State Chem.* **1979**, *28*, 369.
- [153] J. Evers, G. Oehlinger, A. Weiss, *J. Solid. State Chem.* **1977**, *20*, 173.
- [154] K. Janzon, H. Schäfer, A. Weiss, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 245.
- [155] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 79. Aufl. (Hrsg.: D. R. Lide), CRC Press, Washington, DC, USA **1979**.
- [156] A. Iandelli, A. Palenzona, *Atti Accad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* **1966**, *40*, 623.
- [157] F. A. Schidt, O. D. McMasters, O. N. Carlson, *J. Less-Common Met.* **1972**, *26*, 53.
- [158] I. Mayer, Y. Eshdat, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1904.
- [159] I. Mayer, E. Yanir, I. Schidlovsky, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 842.
- [160] I. Binder, *J. Am. Ceram. Soc.* **1960**, *43*, 287.
- [161] A. Iandelli, A. Palenzona, G. L. Olcese, *J. Less-Common Met.* **1979**, *64*, 213.
- [162] J. Pierre, B. Lambert-Andron, J. L. Soubeyroux, *J. Magn. Magn. Mater.* **1989**, *81*, 39.
- [163] P. Schobinger-Papamantellos, D. B. De Mooij, K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.* **1989**, *79*, 231.
- [164] G. Borzone, A. Borsese, R. Ferro, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *501*, 199.
- [165] G. Borzone, A. Borsese, R. Ferro, *J. Less-Common Met.* **1982**, *85*, 195.
- [166] F. Weitzer, K. Hiebl, P. Rogl, *J. Solid. State Chem.* **1992**, *98*, 291.
- [167] F. Weitzer, K. Hiebl, P. Rogl, *Solid State Commun.* **1992**, *82*, 353.
- [168] A. Palenzona, P. Manfrinetti, *J. Alloys Comp.* **1993**, *201*, 43.
- [169] E. I. Gladyshevskii, *J. Struct. Chem. (Engl. Transl.)* **1964**, *5*, 523.
- [170] K. Sekizawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1966**, *21*, 274.
- [171] P. Schobinger-Papamantellos, D. B. De Mooij, K. H. J. Buschow, *J. Less-Common Met.* **1988**, *144*, 265.
- [172] V. N. Eremenko, K. A. Meleshevich, Yu. I. Buyanov, P. S. Martensyuk, *Poroshk. Metallurg. (Kiev)* **1989**, *28*, 543.
- [173] V. N. Eremenko, X. Q. Che, Yu. I. Buyanov, A. M. Khar'kova, *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)* **1975**, *11*, 133.
- [174] J. Perry, I. Binder, B. Post, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 616.
- [175] J. Perry, E. Banks, B. Post, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 2073.
- [176] A. Iandelli, A. Palenzona in *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 2 (Hrsg.: K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring), North-Holland, Amsterdam, **1979**, Kap. 13.
- [177] J. Pierre, E. Slaud, D. Frachon, *J. Less-Common Met.* **1988**, *139*, 321.
- [178] S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 101.
- [179] G. V. Vajenine, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4200.
- [180] G. A. Papoian, M. D. Bojin, R. Hoffmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [181] V. V. Pavlyuk, O. I. Bodak, V. K. Pecharskii, R. V. Skolozdra, E. I. Gladyshevskii, *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)* **1989**, *25*, 962.
- [182] W. Dörrscheidt, G. Savelsberg, J. Stöhr, H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* **1982**, *83*, 269.
- [183] L. V. Krivulya, O. I. Bodak, Yu. K. Gorelenko, *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)* **1986**, *22*, 1685.
- [184] G. Venturini, B. Malaman, M. Meot-Meyer, D. Fruchart, G. Le Caer, D. Malterre, B. Roques, *Rev. Chim. Miner.* **1986**, *23*, 162.
- [185] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr., L. L. Miller, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 10906.
- [186] W. Bazela, J. Leciejewicz, K. Maletka, A. Szytula, *J. Magn. Magn. Mater.* **1992**, *109*, 305.
- [187] H. Kumigashira, A. Chainani, T. Yokoya, O. Akaki, T. Takahashi, M. Ito, M. Kasaya, O. Sakai, *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 2565.
- [188] P. Schobinger-Papamantellos, K. H. J. Buschow, C. Wilkinson, F. Fauth, C. Ritter, *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, *189*, 214.
- [189] D. M. Proserpio, G. Chacon, C. Zheng, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1286.
- [190] E. Parté, B. Chabot in *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 6 (Hrsg.: K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring), Elsevier Science, Amsterdam, **1984**, Kap. 48.
- [191] P. Rogl in *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 7 (Hrsg.: K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring), Elsevier Science, Amsterdam, **1984**, Kap. 51.
- [192] H. Onken, K. Vierheilig, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *333*, 267.
- [193] W. Tremel, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 124.
- [194] R. Ferro, *Acta Crystallogr.* **1955**, *8*, 360.
- [195] R. Ferro, *Acta Crystallogr.* **1956**, *9*, 817.
- [196] R. Ferro, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 476.
- [197] V. Johnson, W. Jeitschko, *J. Solid. State Chem.* **1973**, *16*, 306.
- [198] F. Hulliger, *J. Less-Common Met.* **1973**, *30*, 397.
- [199] A. J. Klein Haneveld, F. Jellinek, *Recl. Trav. Chim. Des Pays-Bas* **1964**, *83*, 776.
- [200] A. J. Klein Haneveld, F. Jellinek, *J. Less-Common Met.* **1969**, *18*, 123.
- [201] V. Johnson, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1974**, *11*, 161.

- [202] L. S. Andrukiv, L. O. Lysenko, Ya. P. Yarmolyuk, E. I. Hladyshevsky, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR Ser. A* **1975**, 7, 645.
- [203] H. Sprenger, *J. Less-Common Met.* **1974**, 34, 39.
- [204] F. Thirion, G. Venturini, B. Malaman, J. Steinmetz, B. Roques, *J. Less-Common Met.* **1983**, 95, 47.
- [205] F. Thirion, B. Malaman, G. Venturini, J. Steinmetz, B. Roques, *J. Less-Common Met.* **1984**, 96, 153.
- [206] B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 403, 163.
- [207] C. Zheng, R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 4175.
- [208] C. Zheng, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3078.
- [209] B. Eisenmann, N. May, W. Müller, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1972**, 27, 1155.
- [210] G. Cordier, E. Czech, H. Schäfer, P. Woll, *J. Less-Common Met.* **1985**, 110, 327.
- [211] A. Dommann, F. Hulliger, H. R. Ott, V. Gramlich, *J. Less-Common Met.* **1985**, 110, 331.
- [212] A. Szytula, J. Leciejewicz in *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 1 (Hrsg.: K. A. Gschwendner, Jr., L. Eyring), Elsevier Science, Amsterdam, **1989**, Kap. 83.
- [213] A. Purwanto, R. A. Robinson, H. Nakotte, I. P. Swainson, M. S. Torikachvili, *J. Appl. Phys.* **1996**, 79, 6411.
- [214] V. V. Gridin, S. A. Sergeenko, A. Strydom, P. de V. du Plessis, *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 12995.
- [215] W. P. Beyermann, M. F. Hundley, P. C. Canfield, C. Godart, M. Selsane, Z. Fisk, J. L. Smith, J. D. Thompson, *Physica B* **1991**, 171, 373.
- [216] M. Selsane, M. Lebail, N. Hamdaoui, J. P. Kappler, H. Noël, J. C. Achard, C. Godart, *Physica B* **1990**, 163, 213.
- [217] U. Rauchschwalbe, U. Gottwick, U. Ahlheim, H. M. Mayer, F. Steglich, *J. Less-Common Met.* **1985**, 111, 265.
- [218] B. Lloret, B. Buffat, B. Chevalier, J. Etourneau, *J. Magn. Magn. Mater.* **1987**, 67, 232.
- [219] R. A. Steeman, A. J. Dirkmaat, A. A. Menovsky, E. Frikkee, G. J. Nieuwenhuys, J. A. Mydosh, *Physica B* **1990**, 163, 382.
- [220] W. Lin, H. Steinfink, E. J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 877.
- [221] R. Wang, H. Steinfink, W. F. Bradley, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 142.
- [222] J.-G. Park, I. P. Swainson, W. J. L. Buyers, M. H. Jung, Y. S. Kwon, *Physica B* **1998**, 241–243, 684.
- [223] T. H. Ramsey, H. Steinfink, E. J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1154.
- [224] M. P. Pardo, J. Flahaut, L. Domange, *Bull. Soc. Chim. France* **1964**, 3267.
- [225] S.-M. Park, S.-J. Park, S.-J. Kim, *J. Solid. State Chem.* **1998**, 140, 300.
- [226] J.-P. Marcon, R. Pascard, *C.R. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1968**, 266, 270.
- [227] P. S. Bénazeth, D. Carré, P. Laruelle, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, 38, 33.
- [228] P. S. Bénazeth, D. Carré, P. Laruelle, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, 38, 37.
- [229] J. C. Chen, P. K. Dorhout, *J. Solid State Chem.* **1995**, 117, 318.
- [230] M. H. Jung, Y. S. Kwon, T. Kinoshita, S. Kimura, *Physica B* **1997**, 230–232, 151.
- [231] M. H. Jung, Y. S. Kwon, T. Suzuki, *Physica B* **1997**, 240, 83.
- [232] B. Foran, S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 154.
- [233] A. van der Lee, L. M. Hoistad, M. Evain, B. J. Foran, S. Lee, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 218.
- [234] B. Foran, S. Lee, M. Aronson, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 974.
- [235] P. S. Bénazeth, D. Carré, M. Guittard, M. J. Flahaut, *C.R. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1975**, 280, 1021.
- [236] M. Grupe, W. Urland, *J. Less-Common Met.* **1991**, 170, 271.
- [237] P. Plambeck-Fischer, W. Abriel, W. Urland, *J. Solid. State Chem.* **1989**, 78, 164.
- [238] B. K. Norling, H. Steinfink, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1488.
- [239] E. DiMasi, B. Foran, M. Aronson, S. Lee, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1867.
- [240] G.-H. Gweon, J. D. Denlinger, J. A. Clack, J. W. Allen, C. G. Olson, E. DiMasi, M. C. Aronson, B. Foran, S. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 886.
- [241] H. Noël, J. C. Levet, *J. Solid State Chem.* **1989**, 79, 28.
- [242] R. Patschke, J. Heising, M. G. Kanatzidis, P. Brazis, C. R. Kannewurf, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 695.
- [243] R. Patschke, J. Heising, J. Schindler, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *J. Solid State Chem.* **1998**, 135, 111.
- [244] G. A. Landrum, <http://overlap.chem.cornell.edu:8080/yaehmop.html>, **1995**.
- [245] E. Brechtel, G. Cordier, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1981**, 36, 1341.
- [246] O. Liebrich, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1970**, 25, 650.
- [247] N. A. Ignat'ev, Ya. A. Ugai, K. B. Aleinikova, N. S. Rabotkina, *J. Struct. Chem. (Engl. Transl.)* **1971**, 12, 665.
- [248] H. W. Mayer, I. Mikhail, K. Schubert, *J. Less-Common Met.* **1978**, 59, 43.
- [249] K. E. Al min, *Acta Chem. Scand.* **1948**, 2, 400.
- [250] W. K. Hofmann, W. Jeitschko, *J. Less-Common Met.* **1988**, 138, 313.
- [251] K. Deller, B. Eisenmann, *Z. Naturforsch. B* **1976**, 31, 29.
- [252] H. G. von Schnering, W. Höhne, G. Krogull, *Z. Naturforsch. B* **1979**, 34, 1678.
- [253] K. Deller, B. Eisenmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 425, 104.
- [254] A. Rehr, F. Guerra, S. Parkin, H. Hope, S. M. Kauzlarich, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 6218.
- [255] A. Kjekshus, T. Rakke, A. F. Andresen, *Acta Chem. Scand.* **1970**, 24, 3309.
- [256] T. Rosenqvist, *Acta Metall.* **1953**, 1, 761.
- [257] A. Kjekshus, T. Rakke, A. F. Andresen, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1974**, 28, 996.
- [258] B. R. Wang, H. Steinfink, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 1685.
- [259] N. L. Eatough, T. Hall, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1439.
- [260] M. N. Abdusalyamova, *J. Alloys Comp.* **1993**, 202, 15.
- [261] M. Brylak, W. Jeitschko, *Z. Naturforsch. B* **1995**, 50, 899.
- [262] J. Dünner, A. Mewis, M. Roepke, G. Michels, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1523.
- [263] J. Weiss, H. Schäfer, B. Eisenmann, G. Schön, *Z. Naturforsch. B* **1974**, 29, 585.
- [264] I. Schewe, P. Böttcher, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1989**, 188, 287.
- [265] E. W. Breeze, N. H. Brett, J. White, *J. Nucl. Mater.* **1971**, 39, 157.
- [266] J. A. Cody, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3165.
- [267] H. Noël, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 109, 205.
- [268] T. Hughbanks, R. Hoffmann, M.-H. Whangbo, K. R. Stewart, O. E. Eisenstein, E. Canadell, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3876.
- [269] K. Tatsumi, A. Nakamura, P. Hofmann, P. Stauffert, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4440.
- [270] K. Stöwe, *J. Solid State Chem.* **2000**, 149, 123.
- [271] K. Stöwe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 803.