

## Relativität, Gold, Wechselwirkungen zwischen gefüllten Schalen und $\text{CsAu} \cdot \text{NH}_3$

Pekka Pyykkö\*

Die chemischen Eigenschaften von Gold werden stark durch relativistische Effekte beeinflusst. Eine Beispiel ist die große Elektronegativität von Au, die die Stabilität von (festem oder flüssigem) Caesiumaurid  $\text{Cs}^+\text{Au}^-$  und anderen Verbindungen mit  $\text{Au}^-$ -Ionen qualitativ erklärt. Eine besonders beeindruckende Substanz ist  $\text{CsAu} \cdot \text{NH}_3$ , dessen Struktur und Bindungsverhältnisse hier diskutiert werden. Zudem werden Möglichkeiten, weitere Auride zu entdecken, skizziert.

### Relativität und Gold

Relativistische Effekte in der Chemie beruhen auf der hohen Geschwindigkeit von Elektronen bei der Bewegung in der Nähe eines schweren Atomkerns. Diese Effekte können mit der Dirac-Gleichung, oder einer Näherung für sie, beschrieben werden und erklären viele der Unterschiede sowie einige der Ähnlichkeiten zwischen der fünften und der sechsten Reihe des Periodensystems. Insbesondere das Beispiel Silber/Gold ist gut bekannt. Relativistische Effekte in Valenzschalen nehmen etwa mit  $Z^2$  zu, wobei  $Z$  die volle Kernladung ist. In der sechsten Reihe ( $Z = 55 - 86$ ) werden sie ähnlich groß wie einige andere Schalenstruktureffekte.

Für Silber und Gold gilt, dass die nichtrelativistischen (NR) Energien der 5d- und 6s-Orbitale von Au den 4d- und 5s-Orbitalenergien von Ag ähneln, während dies für die relativistischen (R) weder bei den atomaren Metallen M noch bei den diatomaren Hydriden MH zutrifft.<sup>[1-3]</sup> Die Originaldaten (aus Lit. [1]) sind in Abbildung 1 wiedergegeben. Die relativistische Bindungslängenkontraktion ist ebenfalls annähernd proportional zu  $Z^2$ . Daher sind Au-L-Einfachbindungen (L=Ligand) nicht länger oder sogar kürzer als die entsprechenden Ag-L-Bindungen, und zugleich sind Au-L-Bindungen stärker als die entsprechenden Ag-L-Bindungen.<sup>[1,4]</sup>

Eine weitere Besonderheit ist das lokale Gold-Maximum<sup>[3-5]</sup> relativistischer Effekte innerhalb einer Reihe des

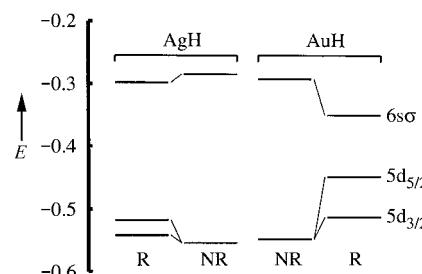


Abbildung 1. Relativistische (R) und nichtrelativistische (NR) Orbitalenergien von AgH und AuH. Die Daten stammen von Desclaux und Pyykkö,<sup>[1]</sup> die daraus und aus den Bindungslängen folgerten „... that the chemical difference between silver and gold may mainly be a relativistic effect.“  $E$  in Hartree.

Periodensystems von Gruppe 1 bis Gruppe 18: Alle Münzmetalle in Gruppe 11 (Cu – Au) sind „relativistischer“ als ihre linken oder rechten Nachbarn. Dieses Maximum tritt bei allen Eigenschaften der ns-Schalen auf (siehe z.B. Abbildung 2). Diese Anomalie kann qualitativ einer Wechselwirkung zwischen relativistischen und Schalenstrukturreffekten zugeschrieben werden und röhrt teilweise von der Überlappung der  $(n-1)d$ - und ns-Schalen her. Abbildung 2 hat nicht nur Eingang in Lehrbücher gefunden,<sup>[6]</sup> sondern ist auch so etwas wie das Wahrzeichen der globalen Goldindustrie geworden.<sup>[7]</sup> Die einfachen Moleküle AuH und  $\text{Au}_2$  werden in der Quantenchemie inzwischen als klassische Testsysteme für relativis-

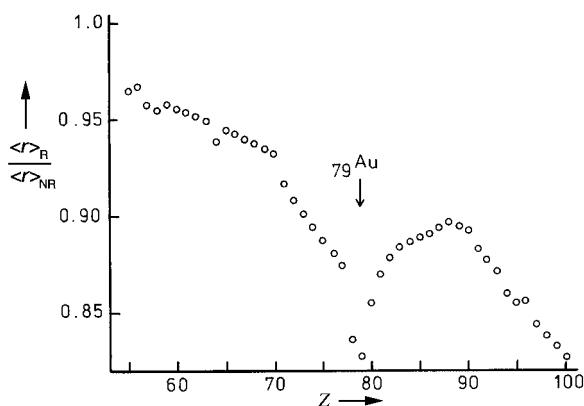


Abbildung 2. Verhältnis relativistischer ( $\langle r \rangle_R$ ) zu nichtrelativistischen 6s-Orbitalradien ( $\langle r \rangle_{NR}$ ) in den Grundzuständen der Elemente 55–100 (aus Pyykkö und Desclaux;<sup>[3]</sup> Copyright © 1979 American Chemical Society).

[\*] Prof. P. Pyykkö

Department of Chemistry, University of Helsinki  
P.O.B. 55 (A.I. Virtasen aukio 1), 00014 Helsinki (Finnland)  
Fax: (+358) 9-191-50169  
E-mail: Pekka.Pyykko@helsinki.fi

tische Effekte eingesetzt.<sup>[1,8,9]</sup> Die genauesten Ergebnisse<sup>[10–13]</sup> für diese beiden Moleküle sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Die Literatur über relativistische Berechnungen von Goldverbindungen ist umfangreich. So gibt es Vorhersagen<sup>[15,16]</sup> für erst später nachgewiesene<sup>[16]</sup> Moleküle wie AuF. Auch eine Au≡C<sup>+</sup>-Dreifachbindung wurde erst vorhergesagt<sup>[17]</sup> und da-

Tabelle 1. Ergebnisse aktueller relativistischer Rechnungen zu AuH und Au<sub>2</sub> und die entsprechenden nichtrelativistischen Bezugswerte. Bindungslängen R<sub>e</sub> in pm, Schwingungsfrequenzen ω<sub>e</sub> in cm<sup>−1</sup> und Dissoziationsenergien D<sub>e</sub> in eV. Auffällig ist die Übereinstimmung zwischen Allelektronen(AE)- und Pseudopotential(PP)-Verfahren.

Molekül	R <sub>e</sub>	ω <sub>e</sub>	D <sub>e</sub>	Verfahren	Lit.
AuH	175.0	1565	1.79	NR AE CCSD(T)	[10]
	152.5	2288	2.92	R AE CCSD(T)	[10]
	174.7	1575	2.086	NR PP CCSD(T)	[11]
	152.7	2306	3.124	R PP CCSD(T)	[11]
	151.0	2330	3.31	R PP CCSD(T)	[12]
	152.4	2305	3.36	exp.	[12]
Au <sub>2</sub>	248.8	187	2.19	R AE cp-CCSD(T)	[13]
	249.0	187	2.23	R PP CCSD(T)	[12]
	247.2	191	2.302(8)	exp.	[14]

nach nachgewiesen.<sup>[18]</sup> Ferner wurde die Möglichkeit kovalenter chemischer Bindungen zwischen Gold und Xenon in Ionen wie AuXe<sup>+</sup> und XeAuXe<sup>+</sup> aufgezeigt.<sup>[19]</sup> Beide Ionen wurden inzwischen massenspektrometrisch nachgewiesen.<sup>[20]</sup> Mehrere in Substanz erhältliche Verbindungen mit kovalenten Au-Xe-Bindungen wie (AuXe<sub>4</sub><sup>2+</sup>)(Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub><sup>−</sup>)<sub>2</sub> wurden kürzlich synthetisiert und theoretisch untersucht;<sup>[21–23]</sup> für Anmerkungen zu Lit. [21] sei auf Lit. [24] verwiesen.

Die höheren Goldhydride AuH<sub>3</sub> [(H<sub>2</sub>)AuH] und AuH<sub>5</sub> [(H<sub>2</sub>)AuH<sub>3</sub>] wurden in Matrices nachgewiesen.<sup>[25]</sup> Zu Goldclustern existieren zahlreiche Untersuchungen (siehe beispielsweise Lit. [26,27]). Ferner wurde die Bedeutung der Relativität für die Änderung der Oxidationszahl von Au<sup>I</sup> zu Au<sup>III</sup> in Halogenidkomplexen demonstriert.<sup>[28]</sup> Das weite Gebiet aurophiler Anziehungskräfte zwischen Au<sup>I</sup>-Ionen in Verbindungen wurde ebenfalls untersucht.<sup>[29,30]</sup> Diese Anziehung stellte sich als Dispersions(Van-der-Waals)-Effekt heraus, der bei Gold durch relativistische Einflüsse verstärkt wird. Ihre Stärke kann die einer starken Wasserstoffbrückenbindung erreichen. Die Gleichgewichtsabstände R<sub>e</sub> zwischen Au<sup>I</sup>-Zentren betragen typischerweise etwa 300 pm. Für eine aktuelle theoretische Studie, in der die unterschiedlichen Beiträge detailliert untersucht werden, siehe Lit. [31].

Vor diesem Hintergrund stellt sich die Frage, wie groß denn nun genau die relativistischen Einflüsse auf bestimmte messbare Eigenschaften des Goldatoms oder von metallischem Gold sind. Die neuesten Antworten sind in Tabelle 2 bzw. 3 wiedergegeben. Beim ersten Ionisationspotential, IP1, von Gold weichen die besten relativistischen Rechenergebnisse von den sehr genauen experimentellen Daten nur um 0.0285 eV ab, während die entsprechenden nichtrelativistischen Werte 2.169 eV unter dem experimentellen Wert liegen. (Die NR-Grenzwerte können oft mit den gleichen Näherungsverfahren gewonnen werden, sofern man einen sehr hohen Wert für die Lichtgeschwindigkeit einsetzt.) Bei der Elektronenaffinität, EA, von Gold, die hier von besonderer

Tabelle 2. Atomare Eigenschaften einiger Edelmetalle.

Eigenschaft	Cu	Ag	Au	111	Pt
Elektronenkonfiguration	3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	6d <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup>	5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>
EA [eV]	experimentell <sup>[a]</sup>	1.23578(4)	1.30447(2)	2.30861(3)	1.56 <sup>[33]</sup> 2.12510(5)
berechnet <sup>[b]</sup>		1.350		2.295	
berechnet <sup>[c]</sup>		1.140		1.283	
IP1 [eV]	experimentell <sup>[d]</sup>	7.72636(2)	7.576237(25)	9.22554(2)	10.6 <sup>[e]</sup>
berechnet <sup>[b]</sup>		7.512		9.197	
berechnet <sup>[c]</sup>		6.948		7.057	
IP2 [eV]		20.29240	21.49	20.203(25) <sup>[36]</sup>	
IP3 [eV]		36.841	34.83		

[a] Aus Lit. [32], wenn nicht anders angegeben. [b] Relativistische Berechnung, Lit. [34]. [c] Nichtrelativistische Berechnung, Lit. [34]. [d] Aus Lit. [35], wenn nicht anders angegeben. [e] Lit. [33], Ionisierung in einen 6d<sup>8</sup>7s<sup>2</sup>-Zustand.

Tabelle 3. Eigenschaften fester Münzmetalle.

Eigenschaft	Ag (R)	Ag (NR)	Ag (exp.)	Au (NR)	Au (R)	Au (exp.)
a <sub>0</sub> [pm] <sup>[37]</sup>	403	411	409	429	407	408
E <sub>koh</sub> [eV] <sup>[37]</sup>	3.34	3.01	2.95	3.03	3.96	3.81
B <sub>0</sub> [GPa] <sup>[37][a]</sup>	127	106	100.7	108	182	173.2
ΔE <sub>Interband</sub> [eV] <sup>[38]</sup>			4	2.38		2.4

[a] Kompressionsmodul B<sub>0</sub> = −V(dρ/dV) = [V(d<sup>2</sup>U/dV<sup>2</sup>)]V<sub>0</sub>.

Bedeutung ist, ist der relativistische Wert 0.014 eV kleiner als das experimentelle Ergebnis, während der NR-Wert 1.026 eV kleiner ist. Damit stammt fast die Hälfte der Elektronenaffinität von Gold von relativistischen Effekten; sein NR-Wert liegt nahe dem von Silber. Der experimentelle EA-Wert von Gold (2.30863 eV) ähnelt qualitativ dem von Iod (3.059038(10) eV).<sup>[32]</sup>

Tabelle 3 verdeutlicht, dass relativistische Effekte die Atome in metallischem Gold auf den Gitterabstand a<sub>0</sub> in Silber komprimieren. Bei der Kohäsionsenergie E<sub>koh</sub> und dem Kompressionsmodul B<sub>0</sub> von Ag und Au sind die NR-Daten beider Metalle ähnlich, während die R-Werte bei Gold deutlich höher liegen. Die größere Bindungsstärke und die identischen Atomradien von Gold und Silber röhren also beide von relativistischen Effekten her. Schließlich wird auch die gelbe Farbe von Gold relativistischen Einflüssen zugeschrieben,<sup>[3,39]</sup> weil die relativistische Bandlücke ΔE<sub>Interband</sub> zwischen der Oberkante des 5d-Bands und dem Fermi-Niveau nahe dem experimentellen Wert liegt, während die NR-Bandlücke viel größer wäre.<sup>[38]</sup> Vergleichende R-/NR-Berechnungen der Reflektivität existieren offenbar nicht.

Die Eigenschaften von Gold und seinen Verbindungen werden also zweifellos durch relativistische Effekte beeinflusst. Die wichtigsten Effekte auf der Ebene der Atomorbitale sind die relativistische energetische Stabilisierung und radiale Kontraktion der 6s-Schale und die Destabilisierung und Expansion der 5d-Schale.

## QED?

Gelten diese Schlussfolgerungen bei Einbeziehung einer noch komplexeren Physik, der Quantenelektrodynamik

(QED), weiter? Die Haupteffekte der QED sind die Vakuumpolarisation und die Vakuumfluktuation. Nach ersten Berechnungen für die Valenzelektronen schwerer Elemente<sup>[40]</sup> sollte die Stärke dieser Effekte nur ca. – 1 % der Stärke der relativistischen Effekte bei Gold auf dem Dirac-Niveau ausmachen. Obige Schlussfolgerungen bleiben also unverändert gültig.

Anders ausgedrückt war die relativistische Quantenchemie also „101 % korrekt“ und ihre Einbeziehung in die Chemielehrbücher angemessen. Die QED trägt ca. – 0.026 eV zu IP1(Au) bei, die Relativität dagegen + 2.14 eV.<sup>[34]</sup> Die QED-Anteile sind also klein, aber nicht völlig vernachlässigbar. In der Tat könnte der Einschluss der QED auf der Ebene fundamentaler Wechselwirkungen „der letzte Zug von der Physik zur Chemie“ sein. Das Haupthindernis bei der genaueren theoretischen Ermittlung des Ionisationspotentials oder der Elektronenaffinität von Gold ist nun die Elektronenkorrelation.

## Die Lanthanidenkontraktion

Die Lanthanidenkontraktion im Sinne eines teilweisen Abschirms der äußeren 6s-Valenzschale durch die dazukommenden 4f-Elektronen wurde in der älteren anorganischen Literatur zur Erklärung der Eigenschaften von Gold und anderen Elementen der sechsten Reihe herangezogen. Kenneth S. Pitzer verdeutlichte schon früh durch das Einbeziehen und Weglassen der 4f-Elektronen bei Berechnungen von Atomen,<sup>[41]</sup> dass Trends in den experimentellen Daten nur bei Berücksichtigung sowohl der Lanthanidenkontraktion als auch der Relativität reproduziert werden können. Beide Effekte sind von ähnlicher Stärke und wirken in dieselbe Richtung.

## Caesiumaurid

Caesiumaurid wurde 1943 von Sommer entdeckt.<sup>[42]</sup> Eine Übersicht über experimentell nachgewiesene Alkalimetallaurid-Phasen wurde von Zachwieja erstellt.<sup>[43]</sup> Hensel<sup>[44]</sup> fasste die physikalischen Eigenschaften von flüssigem CsAu und anderen flüssigen ionischen Legierungen zusammen. Das tiefe Leitfähigkeitsminimum bei der Zusammensetzung 1:1 ist ein wesentliches Merkmal dieser Verbindungen (Abbildung 3). Als ersten Hinweis auf Aurid-Ionen Au<sup>–</sup> nennt Hensel die Beobachtung von Heymann und Weber,<sup>[46]</sup> dass Natrium-Gold-Legierungen etwas in geschmolzenem NaBr löslich sind. Goodman wies auf die empirisch bekannte hohe Stabilität der 6s<sup>2</sup>-Elektronenkonfiguration hin.<sup>[48]</sup> Einige dieser Auride sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Auch Aurid-Kryptate, bei denen sich das Au<sup>–</sup>-Ion im Innern eines Kronenethers befindet, sind bekannt.<sup>[51]</sup> In Gegenwart von Basen wie den Alkalimetallen disproportioniert metallisches Gold zu Auridauraten mit Au<sup>–1</sup>- und Au<sup>1</sup>-Ionen. Beispiele hierfür sind [CsAu]<sub>4</sub>[Cs<sub>3</sub>AuO<sub>2</sub>] und Cs<sub>7</sub>Au<sub>5</sub>O<sub>2</sub>.<sup>[49]</sup>

Die Bandenstruktur von CsAu wurde berechnet. Ein R-NR-Vergleich zeigt, dass die Verbindung ohne Relativitäts effekte kein Halbleiter, sondern metallisch wäre.<sup>[52]</sup> Auch

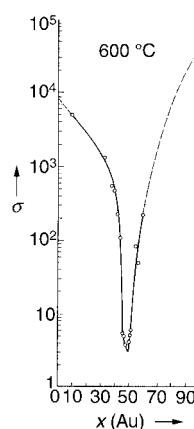


Abbildung 3. Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  (in  $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) flüssiger Caesium-Gold-Legierungen bei 600 °C (mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [45]; Copyright © 1975 Elsevier). x(Au): Au-Gehalt in Atom-%.

Tabelle 4. Einige synthetisierte Auride.

Aurid	Jahr	Lit.	Bemerkungen
RbAu, CsAu	1943	[42]	
M <sub>3</sub> AuO; M = K – Cs	1993	[47]	ternäre Auridoxide
Rb <sub>3</sub> Au <sub>5</sub> O <sub>2</sub> , M <sub>7</sub> Au <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ; M = Rb,Cs	2000	[49,50]	Auridaurate
[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Au	2002	[51]	erstes Nichtmetallaurid, isostrukturell mit N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Br

Schmelzen von CsAu sind simuliert worden.<sup>[53]</sup> Die Ergebnisse hängen zwar von den Anfangsparametern ab, dennoch sind Au-Au-Abstände von ca. 300 pm für die Auride bemerkenswert.<sup>[53a]</sup> Dagegen ermittelte Matsunaga einen viel größeren Wert für das erste Au-Au-Maximum der radialen Verteilungsfunktion.<sup>[53b]</sup>

Trotz des kleineren Werts von EA(Ag) ist in flüssigem Ammoniak elektrochemisch auch das Argentid-Ion Ag<sup>–</sup> erhalten worden,<sup>[54]</sup> das eine UV-Bande bei 382 nm aufweist. Allgemein gesprochen gibt es einige Fälle, bei denen eine Verbindung zweier Metalle klar ionischen Charakter hat (mit oder ohne elektronische Leitfähigkeit). Hensel nennt als Beispiele Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>, Li<sub>3</sub>Bi und Li<sub>4</sub>Pb.<sup>[44]</sup>

## Von CsAu zu BaAu<sub>2</sub>

Da die Auride von Rb und Cs bekannt waren, fragte sich Goodman 1958, ob auch das benachbarte Ba ein Aurid bildet.<sup>[48]</sup> Das von ihm erwähnte BaAu<sub>2</sub> war bereits 1938 von Biltz und Weibke synthetisiert worden.<sup>[55]</sup> Shishkin charakterisierte es als Halbleiter.<sup>[56]</sup> Die Kristallstruktur der gelben Substanz ist vom Typ AlB<sub>2</sub> mit Au-Au-Abständen von 277 pm.<sup>[57]</sup> BaAu<sub>2</sub> wurde, warum auch immer, bisher viel weniger Aufmerksamkeit zuteil als CsAu.

## Von Au<sup>–</sup> zu Pt<sup>2+</sup>?

Wie wäre es nun mit einem Schritt im Periodensystem nach links, von Au<sup>–</sup> zum formalen Pt<sup>2+</sup>? Goodman<sup>[48]</sup> erwähnte auch die mögliche Existenz von Na<sub>2</sub>Pt und BaPt. Am günstigsten

tigsten sollte  $\text{Cs}_2\text{Pt}$  sein, das noch nicht bekannt ist. Dasselbe gilt für festes BaPt. Auch der Versuch, BaPt in der Gasphase herzustellen, misslang.<sup>[58]</sup> Bedenkt man, dass für Quecksilber, dessen Elektronenaffinität wesentlich kleiner ist, schon hoch geladene Anionen (z.B.  $\text{Hg}_4^{6-}$ ) formuliert wurden,<sup>[73]</sup> ist Goodmans These von Verbindungen mit formal zweifach negativ geladenen  $\text{Pt}^{2-}$ - oder „Platinid“-Ionen keineswegs abwegig.

## Anziehungskräfte zwischen gefüllten Schalen

Obwohl Dispersions(Van-der-Waals)-Wechselwirkungen seit langem bekannt sind, wurden sie erst vor relativ kurzer Zeit als mechanistische Ursache der „aurophilen“ oder „metallophilic“ Anziehungskräfte identifiziert,<sup>[29, 30]</sup> die von Schmidbaur<sup>[59]</sup> und anderen untersucht wurden. Analoge Anziehungskräfte zwischen  $\text{Ag}^{\text{l}}$ -Ionen wurden von Jansen diskutiert.<sup>[60]</sup> Solche Wechselwirkungen treten in überbrückten und nichtüberbrückten Paaren, in Oligomeren, Ketten und Schichten auf, und zwar unter anderem aus Hauptgruppenelementen (besonders Se und Te),  $d^{10}$ -Ionen wie  $\text{Au}^{\text{l}}$ ,  $s^2$ -Ionen wie  $\text{In}^{\text{l}}$  und  $\text{Tl}^{\text{l}}$  und auch  $d^8$ -Ionen wie  $\text{Ir}^{\text{l}}$  sowie bei fast jeder Kombination daraus. Gade verfasste hierzu kürzlich eine Übersicht.<sup>[61]</sup> Extrem starke attraktive  $6s^2\text{-}6s^2$ -Wechselwirkungen wurden von Wesendrup und Schwerdtfeger für die zweiatomigen Ionen  $\text{AuBa}^-$  und  $\text{AuHg}^-$  gefunden.<sup>[62]</sup> Die berechnete Bindungslänge von Letzterem ähnelt mit etwa 300 pm den Interaurid-Abständen (siehe unten).

Neben den Dispersionsbeiträgen  $V(R) = -C_6 R^{-6}$  ( $R$  = M-M-Abstand,  $V$  = M-M-Wechselwirkungsstärke,  $C_6$  = Van-der-Waals-Koeffizient) spielen nahe dem Gleichgewichtsabstand  $R_e$  auch virtuelle Ladungstransferbeiträge eine Rolle.<sup>[63]</sup> Letztere nehmen bei großen Werten von  $R$  exponentiell ab. Relativistische Effekte vergrößerten die Stärke der Au-Au-Wechselwirkung  $V(R_e)$  in einem Fall, bei der Berechnung von  $(\text{ClAuPH}_3)_2$ , um 27%.<sup>[64]</sup> Aurophile Wechselwirkungen sind somit nicht vorwiegend relativistisch. Bei Rechenverfahren auf der Basis von Wellenfunktionen (wie MP2 oder CCSD(T)) muss die Elektronenkorrelation berücksichtigt werden, um diese Wechselwirkungen zu reproduzieren. Mit Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen für die Monomere können die Van-der-Waals-Koeffizienten  $C_6$  bei großen Werten von  $R$  erhalten werden, das Verfahren versagt aber beim supramolekularen System, d.h. in der Nähe von  $R_e$ , weil die Dispersion in dieser Theorie nicht implementiert wurde. Ein Problem ist, dass unterschiedliche Mechanismen zu unterschiedlichen Kraftgesetzen führen können. So gehorcht die Wechselwirkung zweier stationärer elektrischer Dipole einem Kraftgesetz des Typs  $C_3 R^{-3}$ , Dispersionseffekte aber der Beziehung  $C_6 R^{-6}$ . Beim DFT-Ansatz führt die Behandlung der beiden Moleküle als ein „Supermolekül“ nicht einmal zu diesem Kraftgesetz, sondern zum exponentiellen Zerfall. Die Wechselwirkungsenergie in der Nähe des Van-der-Waals-Minimums wird ebenfalls nicht verlässlich reproduziert, weil die Korrelationsenergie zweier lokaler Dipolmomente nicht korrekt beschrieben wird.

## $\text{CsAu} \cdot \text{NH}_3$

$\text{CsAu} \cdot \text{NH}_3$  **1** wurde von Mudring et al.<sup>[65]</sup> erhalten, indem sie  $\text{CsAu}$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  lösten und dieses anschließend verdampften. **1** weist einige Besonderheiten auf:

- 1) Die Kristalle sind tiefblau.
- 2) Im Kristall bilden die Aurid-Ionen Zickzackketten, in denen der Au-Au-Abstand 302 pm beträgt (Abbildung 4).

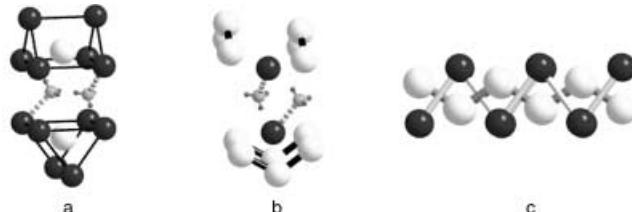


Abbildung 4. Details der experimentell ermittelten Kristallstruktur von **1** (freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Dr. Anja-Verena Mudring). a), b) Koordination der Ammoniummoleküle; c) die Ketten aus Goldatomen. Große, weiße Kreise: Au, große, schwarze Kreise: Cs, kleine, graue Kreise: N.

Eine derartige Wechselwirkung könnte „auridophile Anziehung“ genannt werden. Obwohl es sich um die Anziehung zwischen  $d^{10}s^2\text{-}\text{Au}^{\text{l}}$ -Anionen handelt, ergibt sich also ein ähnlicher Abstand wie bei der aurophilen Anziehung zwischen zwei  $d^{10}\text{-}\text{Au}^{\text{l}}$ -Kationen, für die man einen kürzeren Abstand erwarten könnte. Eine theoretische Erklärung hierfür steht noch aus; sowohl Dispersionseffekte wie eine Nettobindung durch partielle Oxidation an der Oberkante des 6s-Bands könnten eine Rolle spielen. Die gemessene Mößbauer-Isomerieverschiebung ( $\text{CsAu}$  7.00,  $\text{RbAu}$  6.70, **1** 5.96, Au – 1.23) ergibt keine volle negative Ladung auf Gold in **1** und schließt eine Nettobindung daher nicht aus. Attraktive Wechselwirkungen zwischen Aurid-Ionen in Verbindungen sind eigentlich nicht überraschend, da eine solche metallophile Anziehung auch bei anderen  $d^{10}s^2$ -Systemen auftritt. Gut bekannt ist das Beispiel  $\text{Tl}^{\text{l}}\text{-}\text{Tl}^{\text{l}}$ , bei dem die Wechselwirkung recht schwach ist und tendenziell zu längeren M-M-Abständen führt.<sup>[66]</sup> Ein anderes Beispiel sind die kleinsten nichtmetallischen Quecksilbercluster  $\text{Hg}_n$ . In ihnen betragen die Hg-Hg-Abstände etwa 350 pm (für  $n = 2\text{--}6$ ).<sup>[67]</sup>

- 3) Die Kristalle enthalten Lösungsmittelmoleküle. Kristallwasser tritt häufig auf, aber auch Fälle von „Kristallammoniak“ wurden, neben den bekannten Komplexen von Übergangsmetallen mit Ammoniak als innerer Solvathülle, nachgewiesen. In seiner Übersicht über Zintl-Phasen erwähnt Corbett<sup>[68]</sup>  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n^+$ -Kationen in Kristallen. Eine Koordination von Alkalimetallen durch tertiäre Amine ist ebenfalls bekannt. Ferner koordinieren Ammoniummoleküle an das Superoxid-Anion  $\text{O}_2^-$ ,<sup>[69]</sup> und es gibt Beispiele für Ammoniak in Alkalimetallpnictiden.<sup>[70]</sup> Ihre Cs-N-Abstände ähneln dem von **1** (323 pm). In **1** koordiniert jedes  $\text{NH}_3$ -Molekül an zwei  $\text{Cs}^+$ -Ionen – auf einer Seite mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom (siehe Abbildung 4a). Zwischen die  $\text{CsAu}$ -Schichten sind Monoschichten aus  $\text{NH}_3$ -Molekülen eingelagert (siehe Abbildung 4b). Für eine Diskussion der Lösungseigen-

- schaften von flüssigem Ammoniak sei auf Lit. [71] verwiesen.
- 4) Bei thermogravimetrischen Experimenten wird Ammoniak bei 225(5) K, also unterhalb seines Siedepunkts von 239 K, freigesetzt. Durch die Messung des Ammoniak-Dampfdrucks als Funktion der Temperatur ließe sich über die Clausius-Clapeyron-Gleichung  $\Delta H_{\text{vap}} = R T^2 d(\ln p)/dT$  die Verdampfungsenthalpie erhalten.
  - 5) Von **1** wurden  $^1\text{H}$ - und  $^{133}\text{Cs}$ -NMR-Spektren sowie  $^{199}\text{Au}$ -Mößbauer-Spektren aufgenommen.  $\delta(\text{Cs})$  von **1** ist 420 ppm relativ zu 1M  $\text{CsNO}_3(\text{aq})$ ; es gibt also keinen Hinweis auf eine Knight-Verschiebung, wie sie für Metalle typisch ist. Das Signal ist, anders als bei  $\text{CsAu}$ , auf der hochfrequenten Seite verbreitert. Die Ursache dafür ist noch nicht genau bekannt. Das Protonenspektrum deutet auf eine gehinderte Rotation der Ammoniakmoleküle um ihre dreizähnige Achse bei tieferen Temperaturen hin; eine Koaleszenz bei 180 K lässt den Übergang zu einer geringeren Hinderung erkennen. Aus einer Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  könnte die Aktivierungsenergie der Rotation des Ammoniakmoleküls bestimmt werden. Dies wurde später realisiert, und dabei wurde eine scheinbare Aktivierungsenergie von 88(3) meV (oder 8.5(3)  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) erhalten.<sup>[72]</sup> Dieser Wert liegt um etwa 10% unter dem von Ammoniak selbst.
  - 6) Die DFT-Rechnungen sind für dispersive Wechselwirkungen nicht adäquat, sollten für die übrigen, dominanten Bindungsanteile aber akzeptable Ergebnisse liefern.

## Ammoniate

Neben den unter Punkt 3 oben genannten Arbeiten möchten wir auch die sorgfältigen Untersuchungen von Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumhalogenidammoniaten erwähnen, die größtenteils vor etwa acht Jahrzehnten veröffentlicht wurden (Tabelle 5). Als Faustregel gilt, dass Ammoniate entweder von Verbindungen gebildet werden, die Kationen mit relativ hoher Ladungsdichte enthalten (z.B. Li, Mg, Ca),<sup>[82]</sup> oder von Salzen mit leicht polarisierbaren Anionen (z.B.  $\text{NaI}$  und  $\text{RbI}$ ). Fasst man Gold als weiteres Halogen auf, wird **1** ein natürliches Mitglied dieser Reihe. Möglicherweise ist **1** also nur ein Spezialfall einer viel größeren Gruppe. Gold ist das einzige „Halogen“, das mit Caesium ein Ammoniat bildet (die echten Halogene Cl, Br und I tun dies nicht; siehe Tabelle 5). Die berechneten relativistischen und nichtrelati-

Tabelle 5. Ammoniate von Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumhalogeniden. Die Zahlen geben die Zahl der  $\text{NH}_3$ -Moleküle an (von Lagowski<sup>[83]</sup>).

Kation	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	Lit.
$\text{Li}^+$	6.5, 5, 4, 3, 2, 1	6.5, 5, 4, 3, 2, 1	7, 5.5, 5, 4, 3, 2, 1	[74, 75]
$\text{Na}^+$	5	5.75, 5.25	6, 4.5	[74]
$\text{K}^+$	–	4	6, 4	[74]
$\text{NH}_4^+$	3	–	4, 3, 2, 1	[76–78]
$\text{Rb}^+$	–	3	6	[74]
$\text{Cs}^+$	–	–	–	[74]
$\text{Ca}^{2+}$	8, 4, 2, 1	8, 6, 2, 1	8, 2, 1	[79]
$\text{Sr}^{2+}$	8, 1	8, 2, 1	8, 6, 2, 1	[80]
$\text{Ba}^{2+}$	8	8, 4, 2, 1	10, 9, 8, 6, 4, 2	[81]

vistischen statischen elektrischen Polarisierbarkeiten freier  $\text{Au}^-$ -Ionen betragen 93 bzw. 256 a.u.<sup>[83]</sup> Die größte Polarisierbarkeit eines Halogenids, die von  $\text{I}^-$ -Ionen, beträgt 69 a.u.,<sup>[84]</sup> was nicht sehr weit vom Wert 93 a.u. für das Aurid entfernt ist. (1 a.u. der Polarisierbarkeit  $\alpha \doteq 1.6488 \times 10^{-41} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1}$  in SI-Einheiten.)

Wenn Wasser- und Ammoniakmoleküle in einen Kristall eingebaut werden können, wie sieht es dann mit HF aus? Bei der Kristallisation aus wasserfreier HF wurden tatsächlich Verbindungen wie  $\text{Ca}(\text{HF})(\text{AsF}_6)$  sowie die Pb- und La-Analoga erhalten.<sup>[85]</sup> Die HF-Moleküle sind dabei direkt an das Metallatom gebunden.

## Schlussbemerkungen

Die Chemie ist eine Wissenschaft der Analogien und Zufälle. Ein großer Teil der vorgestellten Überlegungen basiert auf der Betrachtung des Aurid-Ions als chemisches Analogon von Halogenid-Ionen wie Iodid. Da wir es hier mit sehr elektropositiven Reagentien zu tun haben, könnten wir uns Feynmans Ausspruch<sup>[86]</sup> „There is plenty of room at the bottom“ (womit er kleine Bauteile oder „Nanotechnologie“ meinte) bedienen, um die Möglichkeit weiterer Überraschungen am unteren Ende der Elektronegativitätsskala anzudeuten. Die unerwartete Entdeckung und die Untersuchung von  $\text{CsAu} \cdot \text{NH}_3$  **1** in Stuttgart, Bonn, Evora (Portugal) und Santiago de Chile<sup>[65]</sup> könnte dabei hilfreich sein.<sup>[87]</sup>

Dieser Beitrag wurde von der finnischen Akademie gefördert. Ich möchte den Kollegen danken, die das Manuskript vor der Veröffentlichung gelesen haben, insbesondere Prof. J. J. Lagowski für die Überlassung von Tabelle 5 und Dr. A.-V. Mudring für Abbildung 4. Herr M. P. Johansson half bei der Handhabung der Abbildungsdateien.

Eingegangen am 4. März 2002 [M1554]

- [1] J. P. Desclaux, P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 39, 300.
- [2] P. Pyykkö, *Adv. Quantum Chem.* **1978**, 11, 353.
- [3] P. Pyykkö, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 276.
- [4] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563.
- [5] Das Gold-Maximum scheint zum ersten Mal in Lit. [3] (siehe dortige Abbildung 4 ff.) erwähnt worden zu sein. Seine Existenz wird durch die R-/NR-Hartree-Fock-Daten von J. P. Desclaux, *At. Data Nucl. Data Tables* **1973**, 12, 311, belegt (siehe dort S. 391–404).
- [6] a) Siehe Abbildung 99 in: A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 339; b) siehe Abbildung 1–25 in: F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6. Aufl., Wiley, New York, **1999**, S. 39.
- [7] Siehe Abbildung 2 in: G. C. Bond, *Gold Bull.* **2001**, 34, 117.
- [8] P. J. Hay, W. R. Wadt, L. R. Kahn, F. W. Bobrowicz, *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 984.
- [9] Y. S. Lee, W. C. Ermler, K. S. Pitzer, A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 288.
- [10] U. Kaldor, B. A. Hess, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 230, 1, und persönliche Mitteilung.
- [11] P. Schwerdtfeger, J. R. Brown, J. K. Laerdahl, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 7110.
- [12] H.-S. Lee, Y.-K. Han, M. C. Kim, C.-B. Bae, Y. S. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 293, 97.

- [13] B. A. Hess, U. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 1809.  
 [14] G. A. Bishea, M. D. Morse, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 5646.  
 [15] P. Schwerdtfeger, J. S. McFeathers, R. L. Stephens, M. J. Liddell, M. Dolg, B. A. Hess, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *218*, 362. Vorgestellt auf der REHE-Konferenz, de Haan, Belgien, 10.–14. Juni 1993.  
 [16] D. Schröder, J. Hrušák, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 223; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 212.  
 [17] M. Barysz, P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *398*.  
 [18] F. Aguirre, J. Husband, C. J. Thompson, R. B. Metz, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *318*, 466.  
 [19] P. Pyykkö, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2067.  
 [20] D. Schröder, H. Schwarz, J. Hrušák, P. Pyykkö, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 624.  
 [21] S. Seidel, K. Seppelt, *Science* **2000**, *290*, 117.  
 [22] T. Drews, S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 470; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 454.  
 [23] W.-P. Hu, C.-H. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2340.  
 [24] P. Pyykkö, *Science* **2000**, *290*, 64.  
 [25] X.-F. Wang, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12899.  
 [26] K. Balasubramanian, *Relativistic Effects in Chemistry, Part B. Applications*, Wiley, New York, 1997.  
 [27] H. Häkkinen, U. Landman, *Phys. Rev. A* **2000**, *62*, R2287. Viele weitere Rechnungen sind im Internet ([www.csc.fi/rtam](http://www.csc.fi/rtam)) unter den Stichwörtern „gold“ oder „Au“ abrufbar.  
 [28] P. Schwerdtfeger, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7261.  
 [29] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597.  
 [30] P. Pyykkö, T. Tamm, *Organometallics* **1998**, *17*, 4842.  
 [31] L. Magnko, M. Schweizer, G. Rauhut, M. Schütz, H. Stoll, H.-J. Werner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1006.  
 [32] T. Andersen, H. K. Haugen, H. Hotop, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1999**, *28*, 1511.  
 [33] E. Eliav, U. Kaldor, P. Schwerdtfeger, B. A. Hess, Y. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 3203.  
 [34] E. Eliav, U. Kaldor, Y. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **1994**, *49*, 1724, und persönliche Mitteilung. Die zitierten Werte schließen die Breit-Wechselwirkung ein und wurden mit einem größeren Basissatz berechnet.  
 [35] H.-P. Loock, L. M. Beaty, B. Simard, *Phys. Rev. A* **1999**, *59*, 873.  
 [36] M. Rosberg, J. F. Wyart, *Phys. Scr.* **1997**, *55*, 690.  
 [37] C. Elsässer, N. Takeuchi, K. M. Ho, C. T. Chan, P. Braun, M. Fähnle, *J. Phys. Condens. Matter* **1990**, *2*, 4371.  
 [38] a) N. E. Christensen, B. O. Seraphin, *Phys. Rev. B* **1972**, *4*, 3321; b) N. E. Christensen, *Int. J. Quantum Chem.* **1984**, *25*, 233, vor allem S. 238.  
 [39] Siehe S. 583 und Zitat 359 in Lit. [4].  
 [40] a) P. Pyykkö, M. Tokman, L. N. Labzowsky, *Phys. Rev. A* **1998**, R689; b) L. N. Labzowsky, I. Goidenko, M. Tokman, P. Pyykkö, *Phys. Rev. A* **1999**, *2707*.  
 [41] K. S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 271. Die Originalarbeit dazu ist P. S. Bagus, Y. S. Lee, K. S. Pitzer, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *33*, 408.  
 [42] a) A. Sommer, *Nature* **1943**, *152*, 215; b) W. E. Spicer, A. H. Sommer, J. G. White, *Phys. Rev.* **1959**, *115*, 57.  
 [43] U. Zachwieja in *Gold. Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology* (Hrsg.: H. Schmidbaur), Wiley, New York, **1999**, S. 495–509.  
 [44] F. Hensel, *Z. Phys. Chem. N. F.* **1987**, *154*, 201.  
 [45] H. Hoshino, R. W. Schmutzler, F. Hensel, *Phys. Lett. A* **1975**, *51*, 7.  
 [46] E. Heymann, H. P. Weber, *Trans. Faraday Soc.* **1938**, *1492*.  
 [47] Siehe a) C. Feldmann, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1049; b) C. Feldmann, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 201; c) M. Jansen, A. V. Mudring in *Gold. Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology* (Hrsg.: H. Schmidbaur), Wiley, New York, **1999**, S. 747–793.  
 [48] C. H. L. Goodman, *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, *6*, 305.  
 [49] A.-V. Mudring, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3194; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3066.  
 [50] A.-V. Mudring, J. Nuss, U. Wedig, M. Jansen, *J. Solid State Chem.* **2000**, *155*, 29.  
 [51] P. D. C. Dietzel, M. Jansen, *Chem. Commun.* **2002**, 2208.  
 [52] a) R. E. Watson, M. Weinert, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 7148, zit. Lit. Die Bedeutung relativistischer Effekte bei CsAu wurde untersucht von:
- b) A. Hasegawa, M. Watabe, *J. Phys. F* **1977**, *7*, 75; c) N. E. Christensen, J. Kollar, *Solid State Commun.* **1983**, *46*, 727.  
 [53] a) B. J. Costa Cabral, F. M. S. Silva Fernandes, *AIP Conf. Proc.* **1995**, *330*, 129; b) S. Matsunaga, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2000**, *69*, 1712.  
 [54] N. E. Tran, J. J. Lagowski, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1067.  
 [55] W. Biltz, F. Weibke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1938**, *236*, 12.  
 [56] Yu. G. Shishkin, *Vestn. Leningr. Univ. Fiz.-Khim.* **1966**, *3*, 58, zit. Lit.; *Chem. Abstr.* **1967**, *66*, 23442. Für BaAu<sub>2</sub> wurde eine Arbeitsfunktion von 4 eV erhalten.  
 [57] a) G. Bruzzone, *Atti Accad. Naz. Lincei Rend. Cl. Sci. Fis. Mat. Nat.* **1970**, *48*, 235; *Chem. Abstr.* **1970**, *73*, 103005; b) C. B. Alcock, V. P. Itkin, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **1986**, *7*, 336; *Chem. Abstr.* **1986**, *106*, 144846.  
 [58] I. L. Sokol'skaya, *J. Tech. Phys. (Leningrad)* **1957**, *2*, 108; I. L. Sokol'skaya, *Zh. Tekh. Fiz.* **1957**, *27*, 127; *Chem. Abstr.* **1959**, *53*, 2799c.  
 [59] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, *23*, 11.  
 [60] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1136; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1098.  
 [61] L. H. Gade, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3685; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3573.  
 [62] R. Wesendrup, P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 938; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 907.  
 [63] N. Runeberg, M. Schütz, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7210.  
 [64] P. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1451.  
 [65] A.-V. Mudring, M. Jansen, J. Daniels, S. Krämer, M. Mehring, J. P. Prates Ramalho, A. H. Romero, M. Parrinello, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 128; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 120.  
 [66] Für die neueste Ab-initio-Rechnung siehe: P. Pyykkö, M. Straka, T. Tamm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3441. Rechnungen für das dimere, *C*<sub>2h</sub>-symmetrische Hydrid (TiH)<sub>2</sub> und das Dimer (TiCp)<sub>2</sub> lieferten Ti-Ti-Abstände von 322 bzw. 382 pm. Cp = Cyclopentadienyl.  
 [67] H.-J. Flad, F. Schautz, Y.-X. Wang, M. Dolg, A. Savin, *Eur. Phys. J. D* **1999**, *6*, 243.  
 [68] J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 383.  
 [69] H. Seyeda, M. Jansen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 875.  
 [70] D. Knittel, M. Reil, N. Korber, *Z. Naturforsch.* **2001**, *56*, 965, zit. Lit.  
 [71] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, **1984**, S. 486–489.  
 [72] S. Krämer, M. Mehring, A.-V. Mudring, M. Jansen, unveröffentlichte Ergebnisse.  
 [73] A. E. Kuznetsov, J. D. Corbett, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3473; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3369.  
 [74] W. Biltz, W. Hansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1923**, *127*, 1.  
 [75] S. Kumao, T. Toriumi, *Bull. Chem. Res. Inst. Non-Aqueous Solutions Tohoku Univ.* **1951**, *1*, 125; *Chem. Abstr.* **1954**, *48*, 7394.  
 [76] R. Hara, *Jpn. Sci. Rev. Ser. I* **1944**, *1*, 32; gemäß Angaben von Lit. [82].  
 [77] S. Abe, K. Watanabe, R. Hara, *J. Soc. Chem. Ind. Jpn.* **1935**, *38*, 632, Suppl. Binding.  
 [78] W. Lindberg, wie von J. J. Lagowski<sup>[82]</sup> zitiert.  
 [79] W. Hüttig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1922**, *123*, 31.  
 [80] W. Hüttig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1922**, *124*, 322.  
 [81] W. Hüttig, W. Martin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1923**, *125*, 269.  
 [82] J. J. Lagowski (University of Texas, Austin), 11. Februar 2002, persönliche Mitteilung.  
 [83] V. Kellö, M. Urban, A. J. Sadlej, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *253*, 383.  
 [84] C. Härtig, B. A. Hess, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 3863.  
 [85] M. Tramšek, P. Benkić, A. Turičnik, G. Tavčar, B. Žemva, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *114*, 143.  
 [86] R. P. Feynman, *Engineering and Science (CalTech)*, February **1960**. Erhältlich unter [www.zyvex.com/nanotech/feynman.html](http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html).  
 [87] Anmerkung bei der Korrektur (20. August 2002): 1) Die Größe des Valenzschalen-QED-Effekts<sup>[40]</sup> wurde von Sapirstein und Cheng bestätigt.<sup>[88]</sup> 2) In diesem Jahr wurden weitere Ammoniate beschrieben: AlX<sub>3</sub>·5NH<sub>3</sub>, X = Cl – I,<sup>[89]</sup> ScCl<sub>3</sub>·NH<sub>3</sub> und ScCl<sub>3</sub>·2NH<sub>3</sub>,<sup>[90]</sup> sowie MNH<sub>2</sub>·NH<sub>3</sub>, M = K, Cs.<sup>[91]</sup>  
 [88] J. Sapirstein, K. T. Cheng, *Phys. Rev. A*, im Druck.  
 [89] H. Jacobs, F. O. Schröder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 951.  
 [90] G. Meyer, D. Klein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1437.  
 [91] D. Peters, A. Tenten, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1521.