

## Elementmodifikationen

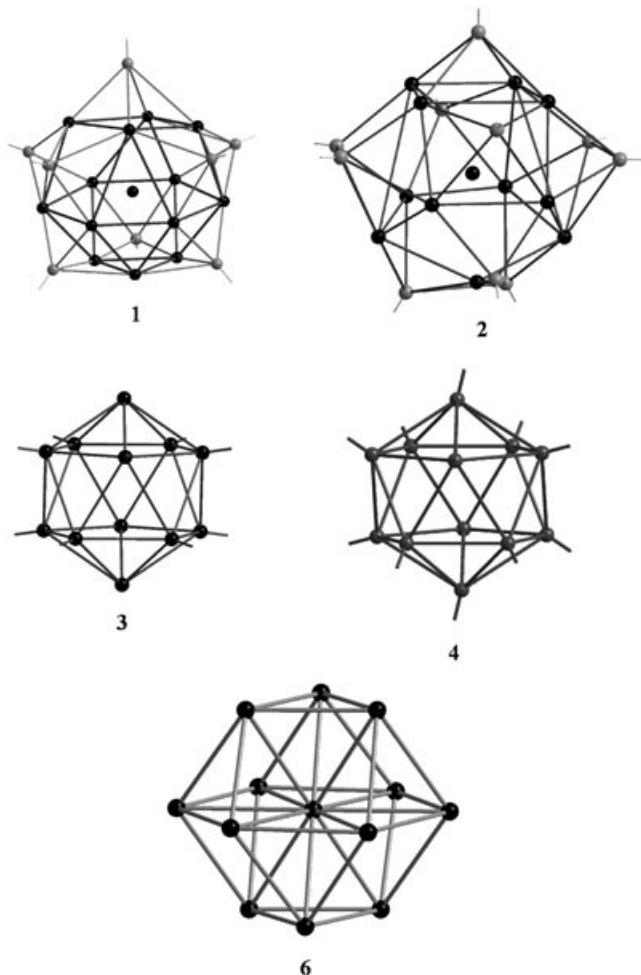
### [Ga<sub>22</sub>(PtBu<sub>2</sub>)<sub>12</sub>]: Die Vielfalt bei der Anordnung von 22 Gallium-Atomen – eine Singularität im Bereich metalloider Cluster?\*\*

Jochen Steiner, Gregor Stößer und Hansgeorg Schnöckel\*

Professor Nils Wiberg zum 70. Geburtstag gewidmet

Mit der Bildung von drei unterschiedlichen Ga<sub>22</sub>-Gerüsten in metalloiden Clustern<sup>[1]</sup> nimmt das Element Gallium eine Sonderstellung im gesamten Bereich der Metalcluster ein, da unseres Wissens bisher bei keinem Metall Strukturisomere größerer metalloider Cluster bekannt sind. Wir berichten hier über eine weitere Strukturvariante bei der Anordnung von 22 Ga-Atomen, bei der erstmals ein ikosaedrischer Ga<sub>12</sub>-Kern trotz einer weitgehenden Reduktion des Ga<sub>22</sub>-Gerüsts (mittlere Oxidationszahl von 0.55) erhalten bleibt. Bisher haben wir niedere Oxidationszahlen nur dann für Ga<sub>22</sub>-Cluster erreicht, wenn Ga-zentrierte Anordnungen im Clusterkern vorlagen (Oxidationszahl 0.36; Abbildung 1): [Ga<sub>22</sub>R<sub>8</sub>] (**1**) mit R = SiBu<sub>3</sub> (**1a**),<sup>[2]</sup> Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**1b**)<sup>[3]</sup> und Ge(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**1c**)<sup>[4]</sup> sowie [Ga<sub>22</sub>R<sub>10</sub>]<sup>2-</sup> (**2**) mit R = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,<sup>[5]</sup> die Koordinationszahlen für die zentralen Ga-Atome betragen 13 bei **1** und 11 bei **2**. Im Falle des einzigen bisher erhaltenen Ga<sub>22</sub>-Clusters [Ga<sub>22</sub>{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>10</sub>Br<sub>10</sub>]<sup>2-</sup> (**3**)<sup>[6]</sup> mit ikosaedrischem Ga<sub>12</sub>-Kern, d. h. ohne zentrales Ga-Atom, hat sich demgegenüber die mittlere Oxidationszahl von 0.82 noch nicht weit von jener der GaX-Ausgangsverbindung entfernt. Dies gilt auch für das erste polyedrische Ga-Subhalogenid [Ga<sub>24</sub>X<sub>22</sub>] (**4**)<sup>[7]</sup> (mittlere Oxidationszahl 0.92), das möglicherweise als eine gemeinsame Vorstufe (unter Umständen in leicht modifizierter Form, z. B. als [Ga<sub>22</sub>X<sub>20</sub>]), analog zu dem bekannten [Al<sub>22</sub>X<sub>20</sub>]<sup>[8]</sup> für die Vielfalt an Ga<sub>22</sub>-Clustern angesehen werden kann (Abbildung 1). Mit dem hier verwendeten PtBu<sub>2</sub>-Ligand zeigt sich wie in früheren Fällen – z. B. in den metalloiden Clustern [Ga<sub>16</sub>(PtBu<sub>2</sub>)<sub>10</sub>] (**5**)<sup>[9]</sup> und [Ga<sub>51</sub>(PtBu<sub>2</sub>)<sub>14</sub>Br<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> (**6**),<sup>[10]</sup> dass der Clusterkern infolge der zusätzlichen Bindung an die Hülle über eine P-Brücke eingeschnürt und fester mit der Hülle (formal Ga<sup>1</sup>) verbunden wird, was die Isolierung besonderer Ga<sub>n</sub>-Gerüste ermöglicht. Solche Cluster weisen bei einer gegebenen Zahl von Metallatomen eine kleinere Ligandenanzahl als Cluster mit rein terminal koordinierenden Liganden auf, wodurch eine niedrigere Oxidationsstufe für das Galliumgerüst erreicht wird.

Wird eine durch Cokondensation von GaCl mit einer Mischung aus Toluol/Ether (4:1) hergestellte metastabile

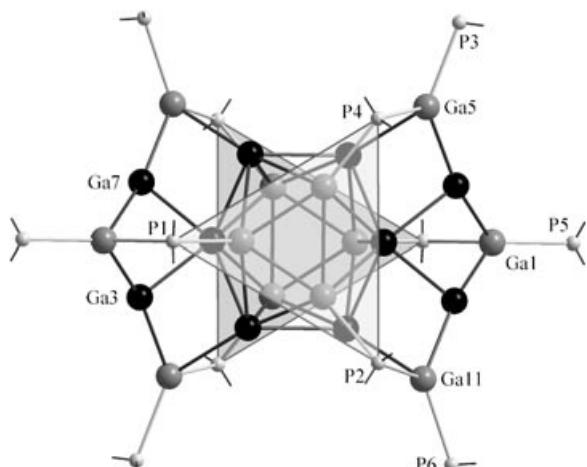


**Abbildung 1.** Kugel-Stab-Darstellungen der unterschiedlichen Anordnungen der inneren (schwarz hervorgehobenen) 12, 13 oder 14 Galliumatome in den metalloiden Clusterverbindungen **1** (1+13), **2** (1+11), **3** (12), **4** (12) und **6** (1+12). Die Angaben in Klammern bedeuten, dass z. B. in **6** ein zentrales Galliumatom von 12 Ga-Atomen in der ersten Koordinationssphäre umgeben ist.

GaCl-Lösung von  $-78^{\circ}\text{C}$  langsam auf  $-65^{\circ}\text{C}$  und dann auf  $-50^{\circ}\text{C}$  erwärmt, um die Disproportionierung zu Ga<sub>n</sub>-Clustern zu induzieren, und werden bei diesen Temperaturen zunächst nur  $\frac{1}{3}$  und dann  $\frac{2}{3}$  des für die vollständige Substitution erforderlichen LiPtBu<sub>2</sub> als Suspension in Toluol zugegeben, so findet spontan die Metathesereaktion statt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhält man mit Pentan einen dunklen Extrakt, aus dem bei  $+60^{\circ}\text{C}$  innerhalb mehrerer Tage in reproduzierbarer Weise große schwarze Kristalle von [Ga<sub>22</sub>(PtBu<sub>2</sub>)<sub>12</sub>] (**7**) erhalten werden. Die Kristallstrukturanalyse<sup>[11]</sup> von **7** ergibt den in Abbildung 2 dargestellten neutralen [Ga<sub>22</sub>(PtBu<sub>2</sub>)<sub>12</sub>]-Cluster. Die Anordnung der Clustermoleküle im Kristall entspricht derjenigen einer verzerrt hexagonal primitiven Struktur mit den Koordinationszahlen [4+4+8]. Die Abstände zwischen den Clusterzentren betragen für die genannten Koordinationszahlen 15.41, 17.62 und 23.62 Å. An das zentrale ikosaedrische Ga<sub>12</sub>-Gerüst sind jeweils drei Ga-Atome von zwei gegenüberliegenden Ga<sub>5</sub>-Einheiten über verbrückende P-

[\*] Dr. J. Steiner, Dr. G. Stößer, Prof. Dr. H. Schnöckel  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Karlsruhe (TH)  
Engesserstraße 15, Gebäude 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-608-4854  
E-mail: Hansgeorg.Schnoeckel@chemie.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

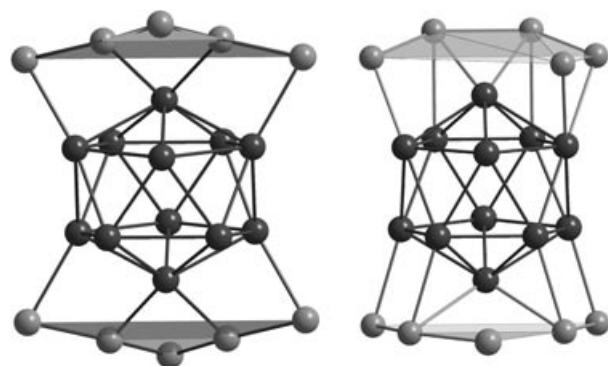


**Abbildung 2.** Kugel-Stab-Darstellung des  $\text{Ga}_{22}$ -Clusters **7**; der Übersicht halber sind von den  $\text{tBu}$ -Gruppen nur die Bindungen vom zentralen Phosphoratom zu den  $\alpha$ -Kohlenstoffatomen dargestellt, die nackten Ga-Atome sind schwarz hervorgehoben. Die oktaedrisch angeordneten P-Atome der verbrückenden Phosphaniide sind als Polyeder eingezeichnet (mit Blick auf die parallelen Dreiecksflächen des Ikosaeders und des Oktaeders).

Atome gebunden (siehe unten). Diese sechs verbrückenden P-Atome umschließen das  $\text{Ga}_{12}$ -Ikosaeder oktaederförmig (Abbildung 2). Die verbleibenden sechs sesselförmig angeordneten Ga-Atome des Ikosaeders sind direkt an weitere Ga-Atome gebunden, die das Ikosaeder in Form von zwei kettenförmig angeordneten  $\text{Ga}_5$ -Einheiten umgeben. Jede der  $\text{Ga}_5$ -Ketten enthält zwei nackte und drei mit jeweils zwei  $\text{PtBu}_2$ -Resten – einmal verbrückend (zu den hell hervorgehobenen Ga-Atomen des zentralen Ikosaeders in Abbildung 2), einmal terminal – verknüpfte Ga-Atome. Die insgesamt zehn nackten Ga-Atome sind in Abbildung 2 schwarz hervorgehoben.

Die Besonderheit des  $[\text{Ga}_{22}(\text{PtBu}_2)_{12}]$ -Clusters (**7**) liegt darin, dass die den ikosaedrischen Kern umgebenden GaR-Einheiten durch die zusätzliche Verbrückung zum Kern sehr fest gebunden sind. Daher können sie unter den üblichen Reaktionsbedingungen nicht wie andere, nichtverbrückende Liganden (z.B.  $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ,  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$  und  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ) als GaR-Einheiten entfernt werden<sup>[12]</sup> und lassen deshalb auch kein weiteres Clusterwachstum zu (anders als z.B. bei der Bildung des  $\text{Ga}_{84}$ -Clusters).  $\text{PtBu}_2$ -Liganden ermöglichen also durch ihre feste Bindung an den Clusterkern einerseits und durch ihre hohe Reaktivität als Phosphanidionen andererseits das Fixieren von Momentaufnahmen beim Clusterwachstum.<sup>[13]</sup>

Durch die verbrückende Stabilisierung der Phosphanidliganden in **7** konnte erstmals eine ikosaedrische  $\text{Ga}_{12}$ -Einheit erhalten werden, deren mittlere Oxidationszahl bereits stark zu der von metallischem Ga verschoben ist. Abbildung 3 (links) zeigt, dass die Anordnung der 22 Ga-Atome von **7** bereits stark an jene der Atome im  $\delta$ -Gallium<sup>[15]</sup> (Abbildung 3, rechts) erinnert. Die mittleren Ga-Ga-Abstände der ikosaedrischen Substruktur in **7** sind mit 2.68 Å kleiner als die in  $\delta$ -Gallium (2.82 Å); dies ist wegen der höheren Koordinationszahl im  $\delta$ -Gallium nicht unerwartet. Zudem führt die



**Abbildung 3.** Vergleich der Galliumsubstruktur im  $\text{Ga}_{22}$ -Cluster (**7**, links) mit dem entsprechenden Ausschnitt aus der  $\delta$ -Modifikation von Gallium (rechts).

Erhöhung der Oxidationszahl von 0 im  $\delta$ -Gallium auf 0.55 in **7** zu einer Verringerung der Ga-Ga-Abstände. Dieser Einfluss der Oxidationszahl auf das Volumen der ikosaedrischen  $\text{Ga}_{12}$ -Cluster konnte auch durch Einzelpunktrechnungen<sup>[16]</sup> für **7** und **3** bestätigt werden: **3** (Oxidationszahl +0.82): 377 Å<sup>3</sup>; **7** (Oxidationszahl +0.59): 395 Å<sup>3</sup>. Erwartungsgemäß ist nach analogen Rechnungen das Volumen des  $\text{Ga}_{12}$ -Ikosaeders im  $\delta$ -Gallium mit 431 Å<sup>3</sup> deutlich größer.

Leider entspricht jeder der bisher erhaltenen  $\text{Ga}_{22}$ -Cluster nur einer von vielen Momentaufnahmen auf dem Weg von den  $\text{Ga}^1$ -Spezies zum Galliummetall. Diese Momentaufnahmen zeigen aber bereits, dass dieser fundamentale Prozess der Metallbildung<sup>[17]</sup> durch Disproportionierung metastabiler Lösungen in komplexer Weise von vielen Parametern (z.B. Temperatur, Ligandenart, Donorart und Donorkonzentration) beeinflusst wird. Eine ähnliche Komplexität ist sicher auch für die Bildung anderer Metalle zu erwarten. Da Gallium jedoch als Element die Besonderheit von sieben Modifikationen aufweist, die möglicherweise über verschiedene Reaktionskanäle zu erreichen sind, dürfte hier die Klärung der Bildungsmechanismen ausgenommen schwierig sein. Besonders ist hierbei die Frage von Interesse, unter welchen Bedingungen die Bildung einer ikosaedrischen Struktur wie in **3**, **4** und **7** oder einer zentrierten kuboktaedrischen Struktur wie in **1**, **6** und  $[\text{Ga}_{10}\text{R}_6]^-$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ )<sup>[19]</sup> (**8**) begünstigt ist. Zur Klärung dieser Frage bedarf es noch zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen. Wir haben hier zunächst den Volumenbedarf der Galliumatome in einigen zentralen  $\text{Ga}_{12}$ - und  $\text{Ga}_{13}$ -Einheiten untersucht. Solchen Einzelpunktrechnungen zum Volumenbedarf zufolge findet man innerhalb der ikosaedrischen  $\text{Ga}_{12}$ -Einheiten, wie auch in den zentralen  $\text{Ga}_{13}$ -Einheiten, einen annähernd linearen Zusammenhang zwischen dem Atomvolumen und der jeweiligen mittleren Oxidationsstufe (Tabelle 1).

Diese Rechnungen, die auf den experimentell bestimmten Strukturen der  $\text{Ga}_{12}$ - und  $\text{Ga}_{13}$ -Einheiten basieren, zeigen, dass sich die mittleren Atomvolumina der kernbildenden Galliumatome je nach Koordinationspolyeder deutlich von einander unterscheiden. Während im Falle einer ikosaedrischen Anordnung der  $\text{Ga}_{12}$ -Kerne Atomvolumina zwischen

**Tabelle 1:** Berechnete Atomvolumina in ikosaedrischen und innenzentrierten Zentren von metalloiden Galliumclustern und Elementmodifikationen.

	Ox. <sup>[a]</sup>	Vol. [Å <sup>3</sup> ]/Σ(Atome)	Vol. [Å <sup>3</sup> ]/Atom
δ-Gallium	0	431 (12)	35.92
7	0.55	395 (12)	32.92
3	0.82	377 (12)	31.41
4	0.92	379 (12)	31.58
fcc Ga <sup>IV[b]</sup>	0	501 (13)	38.54
fcc Ga <sup>IV[c]</sup>	0	397 (13)	30.54
8	0.26	462 (13)	35.54
6	0.33	455 (13)	35.00
1b	0.36	484 (13+1)	34.57

[a] Mittlere Oxidationsstufe. [b] Auf Normaldruck extrapoliertes Volumen des Ga<sub>13</sub>-Kerns. [c] Aus den Gitterkonstanten bei 68 GPa berechnetes Volumen des Ga<sub>13</sub>-Kerns.

35.92 und 31.41 Å<sup>3</sup> beobachtet werden, steigen diese bei kuboktaedrischen Koordinationsmustern auf Werte zwischen 38.54 und 34.57 Å<sup>3</sup>. Innerhalb der beiden Gruppen nehmen die Atome der formal nullwertigen Elementmodifikation (fcc- bzw. δ-Gallium) das maximale Volumen an; dieses nimmt mit steigender Oxidationsstufe der Verbindungen erwartungsgemäß ab. Ziel weitergehender Untersuchungen ist es daher, Verbindungen zu synthetisieren, deren mittlere Oxidationsstufen im Bereich von 0.4 bis 0.5 liegen. Unter Verwendung identischer Liganden könnten in diesem Grenzbereich durch leichte Variationen der Reaktionsbedingungen unter Umständen beide Strukturen (Ikosaeder oder Kuboktaeder) bei gleicher Ligandenhülle zugänglich sein, wodurch sich der Einfluss der mittleren Oxidationsstufe auf die realisierten Anordnungen der Clusterzentren während der Bildung der Elemente belegen ließe.

Die hier vorgestellten Ergebnisse – für 22 Ga-Atome gibt es nach den jetzt vorliegenden Untersuchungen vier unterschiedliche Anordnungen in metalloiden Clustern – lassen erahnen, wie komplex die Bildung einer metallischen Volumenphase aus salzartigen Vorstufen ist. Die Isolierung von einzelnen metalloiden Clustern als Zwischenstufen dieses Prozesses und deren Strukturaufklärung ist zurzeit wohl der einzige direkte Zugang zur Lösung dieses fundamentalen Problems. In-situ-NMR-Untersuchungen dürften bei der Lösung dieser Fragestellung prinzipiell geeignet sein, führen allerdings aus mehreren Gründen oft nicht zum Ziel: geringe Löslichkeit der Clusterverbindungen, große Halbwertsbreite der Gallium-Signale und die Vielzahl unterschiedlicher Galliumatome in den jeweiligen Clustern, die Rechnungen zufolge zu unterschiedlichen NMR-Verschiebungen führen (es handelt sich also um gemischtvalente Verbindungen, d.h. im Ga<sub>84</sub>-Cluster<sup>[20]</sup> sind z.B. 42 unterschiedliche Ga-Atome vorhanden, die nach quantenchemischen Rechnungen auch unterschiedliche Verschiebungen aufweisen<sup>[21]</sup>). Das Verständnis der Wechselwirkung der metalloiden Cluster im Kristallverband ist noch schwieriger zu erlangen als die Kenntnis ihrer Struktur und ihres Bildungsmechanismus – wie im Fall der noch nicht einmal im Ansatz gelungenen Interpretation der elektrischen Leitung und Supraleitung der Ga<sub>84</sub>-Clusterverbindung.<sup>[22,23]</sup>

## Experimentelles

1.38 g LiPtBu<sub>2</sub> (9 mmol) werden in 30 mL Toluol bei Raumtemperatur suspendiert. In einem auf -78°C gekühlten Kolben werden 20 mL einer 0.32 M Ga<sup>IV</sup>Cl-Lösung (6.4 mmol) in Toluol/Et<sub>2</sub>O (4:1) langsam auf -65°C erwärmt und 10 mL der LiPtBu<sub>2</sub>/Toluol-Suspension mit einer Pipette zugegeben. Die Reaktionslösung wird 2 h bei -50°C gehalten, bevor die restlichen 20 mL der Ligandensuspension zugegeben werden. Danach wird innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur erwärmt. Man erhält eine tiefschwarze Lösung ohne Rückstand. Das Lösungsmittel wird im Ölumpenvakuum entfernt und der erhaltene Rückstand mit Pentan extrahiert.

Der tiefschwarze Pentanextrakt wird vom ausgefallenen LiCl abfiltriert, in ein Schlenk-Gefäß überführt und 2 h auf 60°C erwärmt. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisiert der Ga<sub>22</sub>-Cluster innerhalb weniger Tage in Form schwarzer Rauten, die jedoch nicht wieder gelöst werden können (Ausbeute: 210 mg, 0.064 mmol). Es konnten daher keine NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchungen nach der ESI-Technik durchgeführt werden. Massenspektrometrische Untersuchungen mit der MALDI-Technik führten zu unspezifischen Fragmentierungen.

Eingegangen am 25. Mai 2004

**Stichwörter:** Clusterverbindungen · Gallium · Hauptgruppenelemente · Metalloide · Strukturaufklärung

- [1] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3533.
- [2] A. Donchev, A. Schnepf, G. Stößer, E. Baum, H. Schnöckel, T. Blank, N. Wiberg, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3348.
- [3] A. Schnepf, E. Weckert, G. Linti, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3381.
- [4] G. Linti, A. Rodig, *Chem. Commun.* **2000**, 127.
- [5] A. Schnepf, G. Stößer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1959; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1882.
- [6] A. Schnepf, R. Köpke, E. Weckert, H. Schnöckel, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1977.
- [7] T. Duan, E. Baum, R. Burgert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3252; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3190.
- [8] C. Klemp, R. Köpke, E. Weckert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1851; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1740.
- [9] J. Steiner, G. Stößer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2016; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 1971.
- [10] J. Steiner, G. Stoesser, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 305; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2302.
- [11] Kristallstrukturdaten zu 7:  $M_r = 3564.75$ . Kristallabmessungen:  $0.2 \times 0.3 \times 0.2$  mm, monoklin, Raumgruppe  $P2(1)/c$ ,  $a = 17.620(4)$ ,  $b = 25.226(5)$ ,  $c = 17.619(4)$  Å,  $\beta = 96.89(3)$ °,  $V = 7775.0(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.523$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 3.90$  mm<sup>-1</sup>,  $\theta_{\text{max.}} = 19.78$ °, 24091 gemessene Reflexe, 7029 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int.}} = 0.0476$ ), Absorptionskorrektur numerisch (min./max. Transmission: 0.3758/0.6445),  $R_1 = 0.037$ ,  $wR_2 = 0.0818$ , GOOF = 1.014, Stoe-IPDS-Diffraktometer (Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å, 180 K). Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und gegen  $F^2$  für alle beobachteten Reflexe verfeinert. Verwendete Programme: Shelxs und Shelxl (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). CCDC-238624 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [12] K. Weiß, R. Köppe, H. Schnöckel, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *214*, 383.
- [13] In einem Gedankenexperiment kann man sich die Bildung von **7** auch nach folgendem Schema vorstellen: Aus einem Subhalogenid wie dem kürzlich beschriebenen  $[\text{Ga}_{24}\text{X}_{22}]$ -Cluster (**4**)<sup>[7]</sup> könnte sich durch Abspaltung von  $\text{Ga}_2\text{X}_4$ -Einheiten ein hypothetischer  $[\text{Ga}_{22}\text{X}_{18}]$ -Cluster<sup>[14]</sup> bilden, bei dem zwölf Halogenatome spontan durch  $\text{PrBu}_2$ -Reste substituiert werden. Aus dem so gebildeten  $[\text{Ga}_{22}\text{X}_6\text{R}_{12}]$ -Cluster könnten durch Verbrückung sechs Halogenliganden entfernt und gleichzeitig das  $[\text{Ga}_{22}\text{R}_{12}]^{6+}$ -Ion in der stark reduzierenden Umgebung zum neutralen  $[\text{Ga}_{22}\text{R}_{12}]$ -Cluster (**7**) reduziert werden.
- [14] Der hypothetische  $[\text{Ga}_{22}\text{X}_{18}]$ -Cluster wäre analog zu dem  $[\text{Al}_{22}\text{X}_{20}]$ -Cluster<sup>[8]</sup> gebaut, allerdings wären zwei terminale  $\text{GaX}_2$ -Gruppen durch  $\text{GaX}$ -Gruppen ersetzt.
- [15] L. Bosio, H. Curien, M. Dupont, A. Rimsky, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, *29*, 367.
- [16] Die Molekülvolumina wurden mit dem Programm paket GAUSSIAN 98 auf SCF-Niveau mit einem 3-21G\*-Basisatz berechnet. Hierzu wurden Einzelpunktrechnungen basierend auf den experimentell bestimmten Geometrien der Clusterverbindungen (**1b**, **3**, **4**, **6**, **7**, **8**), sowie  $\delta$ -Gallium und  $\text{Ga}^{IV}$  durchgeführt, bei denen mit dem „ICPM solvation model“ eine Hülle gleicher Elektronendichte ( $4 \times 10^{-3} \text{ e Å}^{-3}$ ) um die  $\text{Ga}_n$ -Einheit gelegt wurde. In analoger Weise wurden bereits die Clusterverbindungen **5** und **6** diskutiert.<sup>[9,10]</sup> a) IPCM: J. B. Foresman, T. A. Keith, K. B. Wiberg, J. Snootian, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16098; b) Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2001**.
- [17] Eine hohe Komplexität dieses Prozesses ist auch zu erwarten, weil im Bereich von nanoskaligen Galliumpartikeln andere Gleichgewichtsbedingungen gelten (z.B. für  $\beta$ - und  $\gamma$ -Gallium) als in der Volumenphase<sup>[18]</sup>.
- [18] S. Pochon, K. F. MacDonald, R. J. Knize, N. I. Zheludev, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 145702.
- [19] A. Schnepf, G. Stößer, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9178.
- [20] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 733; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 712.
- [21] J. Hartig, H. Schnöckel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [22] O. N. Bakharev, N. Zelders, H. B. Brom, A. Schnepf, H. Schnöckel, L. J. de Jongh, *Eur. Phys. J. D* **2003**, *6*, 101.
- [23] J. Hagel, M. T. Kelemen, G. Fischer, B. Pilawa, J. Wosnitza, E. Dormann, H. v. Löhneysen, L. Jos de Jongh, A. Schnepf, H. Schnöckel, U. Neisel, J. Beck, *J. Low Temp. Phys.* **2002**, *129*, 133.