

# Dunkelrote O<sub>8</sub>-Moleküle in festem Sauerstoff: rhombusförmige Cluster statt S<sub>8</sub>-ähnlicher Ringe

Ralf Steudel\* und Ming Wah Wong\*

## Stichwörter:

Ab-initio-Rechnungen · Hochdruckchemie ·  $\pi$ -Wechselwirkungen · Sauerstoff · Schwefel

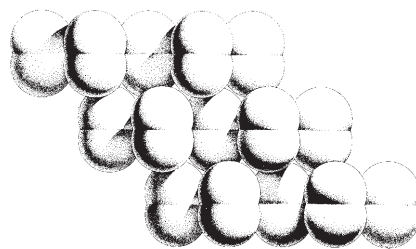
Die aktuelle Hochdruckforschung hat gezeigt, dass bekannte Nichtmetalle wie Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel, d.h. typische Isolatoren unter Standardbedingungen, unter hohen Drücken zu Halbleitern und schließlich sogar metallisch werden.<sup>[1]</sup> Einige dieser „Metalle“ verwandeln sich in Supraleiter, wenn die Temperatur auf Werte in der Nähe des absoluten Nullpunktes abgesenkt wird.<sup>[2,3]</sup> Diese großen Unterschiede in der elektrischen Leitfähigkeit deuten auf starke strukturelle Veränderungen hin, wenn man die Dichte des Materials immer weiter erhöht. Im Fall von Sauerstoff bedarf es einer Dichte von ca. 10<sup>23</sup> Atomen pro Kubikzentimeter, um den metallischen Zustand zu erreichen!<sup>[3]</sup> Es ist alles andere als trivial, die Eigenschaften derartiger Proben im Labor zu untersuchen, da das Probenvolumen gewöhnlich sehr klein ist, die Probe sich in einem dickwandigen Behälter befindet und die Probestemperatur unter Umständen weit von der Raumtemperatur entfernt ist. Zu den ersten Methoden, mit denen die Strukturen von Hochdruckphasen studiert wurden, zählten die Messung der elektrischen Leitfähigkeit,

die Schwingungsspektroskopie und die UV/Vis-Spektroskopie.

Der molekulare Sauerstoff lieferte jetzt eine neue große Überraschung. Dieses farblose Gas kondensiert unter Normaldruck bei 90 K zu einer hellblauen, paramagnetischen Flüssigkeit, die bei 55 K zu blauen Kristallen von  $\gamma$ -O<sub>2</sub> erstarrt. Diese wandeln sich bei 44 K in rhomboedrisches  $\beta$ -O<sub>2</sub> und bei 24 K schließlich in monoklines  $\alpha$ -O<sub>2</sub> um, das die Tieftemperaturphase darstellt. Erhöht man den Druck, entsteht zunächst orangefarbenes  $\delta$ -O<sub>2</sub> (bei Raumtemperatur stabil im Bereich von 9.6 bis 10 GPa), dann dunkelrotes  $\epsilon$ -O<sub>2</sub> (im Bereich von 10 bis 96 GPa) und schließlich die metallische Phase  $\zeta$ -O<sub>2</sub> (oberhalb von 96 GPa). Natürlich hängen diese Druckbereiche von der Temperatur ab. Das Phasendiagramm von Sauerstoff ist bis zu Temperaturen von ca. 650 K und Drücken von ca. 130 GPa bekannt.<sup>[4]</sup>

Die Strukturen der beim Gleichgewichtsdampfdruck stabilen Sauerstoffallotrope sind schon seit einiger Zeit aufgeklärt. Während die Hochtemperatur- $\gamma$ -Phase eine fehlgeordnete Anordnung von O<sub>2</sub>-Molekülen darstellt, bestehen sowohl die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Phase als auch die orthorhombische Hochdruck- $\delta$ -Phase aus planaren Schichten parallel angeordneter O<sub>2</sub>-Moleküle in unterschiedlichen Packungsmustern, wobei die Molekülachsen jeweils senkrecht zu den Schichtebenen stehen (siehe Abbildung 1).<sup>[4]</sup>

Die Wechselwirkung der Moleküle innerhalb dieser Schichten beruht auf Van-der-Waals-Bindungen (Dispersionskräften), allerdings beobachtet man auch eine relativ starke magnetische Kopplung der Spins der beiden unge-



**Abbildung 1.** Packung der O<sub>2</sub>-Moleküle in der Tieftemperaturphase  $\alpha$ -O<sub>2</sub>. Jedes Molekül ist innerhalb der Schichten von sechs Nachbarn umgeben. Der kleinste intermolekulare Abstand beträgt  $(320 \pm 12)$  pm. Nach Lit. [20].

paarten Elektronen in den entarteten  $\pi^*$ -Niveaus benachbarter O<sub>2</sub>-Moleküle. Diese Kopplung ist erwartungsgemäß temperaturabhängig. Daher ist die Tieftemperaturphase  $\alpha$ -O<sub>2</sub> antiferromagnetisch (langreichweitige Ordnung; auch bei  $\delta$ -O<sub>2</sub>),  $\beta$ -O<sub>2</sub> diamagnetisch (kurzreichweitige Ordnung) und die Hochtemperaturphase  $\gamma$ -O<sub>2</sub> paramagnetisch, genau wie flüssiges O<sub>2</sub>. Die magnetischen Eigenschaften von  $\epsilon$ -O<sub>2</sub> sind noch nicht mit Sicherheit bekannt, aber höchstwahrscheinlich ist diese Phase ebenfalls diamagnetisch.<sup>[4]</sup>

Es war immer eine spannende Frage, ob sich kleine Ausschnitte aus den Schichten des festen Sauerstoffs, d.h. Oligomere wie O<sub>4</sub>, O<sub>6</sub>, O<sub>8</sub> usw., herstellen oder sich wenigstens als definitive molekulare Einheiten in gasförmigem Sauerstoff nachweisen lassen. Beim Schwisterelement Schwefel sind entsprechende Moleküle bekannt.<sup>[5]</sup> Das Dimer O<sub>4</sub> ist tatsächlich beobachtet worden, ist aber ein schwach gebundenes van-der-Waals-Molekül (O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> von D<sub>2h</sub>-Symmetrie, dessen Bindungsenthalpie nur 1.2(1) kJ mol<sup>-1</sup> beträgt.<sup>[6]</sup> Mit den ersten überzeugenden Strukturbe-

[\*] Prof. Dr. R. Steudel  
Institut für Chemie  
Technische Universität Berlin, Sekr. C2  
10623 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 30-3142-6519  
E-Mail: steudel@sulfur-research.de  
Prof. Dr. M. W. Wong  
Department of Chemistry  
National University of Singapore  
3 Science Drive 3  
Singapore 117543 (Singapur)  
Fax: (+65) 67-791-691  
E-Mail: chmwmw@nus.edu.sg

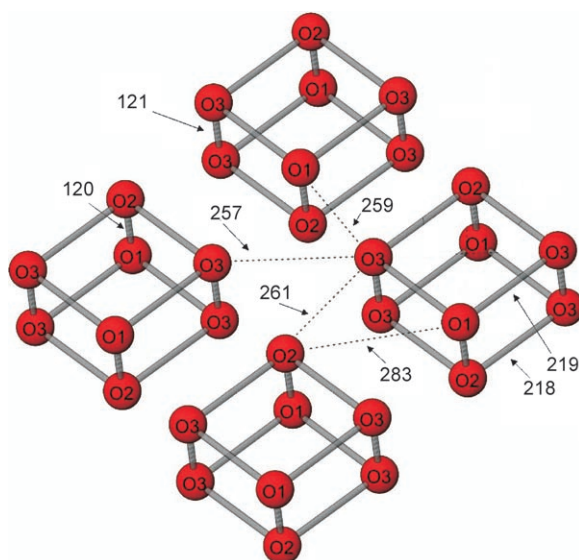
stimmungen der Hochdruckphase  $\epsilon$ -O<sub>2</sub> wurde nun allerdings erstmals ein wirkliches Oligomer von O<sub>2</sub> entdeckt. Zwei unabhängigen Röntgenstrukturanalysen zufolge besteht die  $\epsilon$ -Phase aus Schichten definierter O<sub>8</sub>-Moleküle (genauer: (O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Moleküle).<sup>[7]</sup> Diese Phase wurde erstmals bereits 1979 in Deutschland hergestellt,<sup>[8]</sup> aber ihre molekulare Zusammensetzung blieb lange Zeit strittig. Unter anderem wurde O<sub>4</sub> als dominierende molekulare Einheit vorgeschlagen.<sup>[9]</sup>

Lundegaard et al. gelang jetzt die Züchtung von  $\epsilon$ -O<sub>2</sub>-Einkristallen aus einer Mischung von Helium und O<sub>2</sub> (2.6 Mol-%) in einer Diamantstempelzelle bei 450 K und einem Druck von 22.5 GPa. Sie erhielten dunkelrote, monokline Kristalle, die eine eindeutige röntgenkristallographische Strukturbestimmung ermöglichten, obwohl die Kristalle verzwillingt waren.<sup>[7a]</sup> Gleichzeitig postulierte eine japanische Gruppe im Wesentlichen die gleiche Struktur, und zwar auf der Basis von winkeldispersiven Röntgenpulveraufnahmen und einer Rietveld-Verfeinerung.<sup>[7b]</sup>

Die Phase  $\epsilon$ -O<sub>2</sub> besteht danach aus Schichten parallel angeordneter O<sub>2</sub>-Moleküle, deren Achsen senkrecht zu diesen Schichten stehen; aber anders als bei den Phasen  $\alpha$ - $\delta$  sind die kleinsten Abstände zwischen den O<sub>2</sub>-Einheiten innerhalb der Schichten nicht gleich; vielmehr lassen sich definierte O<sub>8</sub>-

Gruppen erkennen. Die Symmetrie dieser rhombusförmigen O<sub>8</sub>-Moleküle ist  $D_{2h}$  mit drei charakteristischen kleinsten Kernabständen: 120–121 pm innerhalb der O<sub>2</sub>-Einheiten, 218–219 pm zwischen benachbarten O<sub>2</sub>-Einheiten innerhalb der O<sub>8</sub>-Gruppen und 257–261 pm zwischen benachbarten O<sub>8</sub>-Bausteinen (Abbildung 2).<sup>[7a]</sup> Der kleinste Kernabstand zwischen den Schichten beträgt 250 pm. Zum Vergleich: der Van-der-Waals-Abstand zwischen zwei O-Atomen wird mit 300 pm angegeben. Die charakteristischen Valenzwinkel innerhalb der O<sub>8</sub>-Moleküle betragen 84° (O3-O1-O3 und O3-O2-O3) und 96° (O1-O3-O2) neben dem trivialen Wert 90° (z.B. O3-O1-O2).<sup>[7a]</sup>

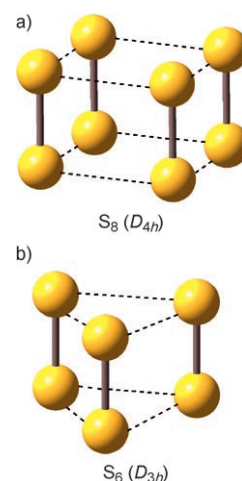
Bei der Umwandlung von  $\delta$ -O<sub>2</sub> in  $\epsilon$ -O<sub>2</sub> tritt eine starke Volumenkontraktion ein.<sup>[4]</sup> Diese Beobachtung lässt sich jetzt dadurch erklären, dass sich die intermolekularen O-O-Abstände von 257 pm innerhalb der Schichten von  $\delta$ -O<sub>2</sub><sup>[10]</sup> auf 219 pm innerhalb der O<sub>8</sub>-Einheiten von  $\epsilon$ -O<sub>2</sub> verringern. Offenkundig tritt eine Art druckinduzierter Peierls-Verzerrung ein. Der enorme Dichteanstieg (ca. 10 %) begünstigt nicht nur die Bildung von  $\epsilon$ -O<sub>2</sub> bei hohem Druck, sondern ist auch für dessen Stabilität in einem bemerkenswert großen Druckbereich verantwortlich. Ungeachtet der unpolaren Natur von O<sub>2</sub> und O<sub>8</sub> zeigt O<sub>8</sub> eine starke Infrarotabsorption.<sup>[4,7,9]</sup>



**Abbildung 2.** Struktur und Packung der O<sub>8</sub>-Moleküle in der Hochdruck- $\epsilon$ -Phase von festem Sauerstoff (Kernabstände in pm bei 17.6 GPa; modifiziert nach Lit. [7a]). Die Kernabstände innerhalb der O<sub>2</sub>-Einheiten (Standardabweichung 1 pm) sind identisch mit dem Gasphasenwert.

Wie kann man nun die Bindung in diesem spektakulären O<sub>8</sub>-Molekül erklären? Frühere theoretische Arbeiten haben sich hauptsächlich mit dem kronenförmigen O<sub>8</sub>-Ring beschäftigt,<sup>[11]</sup> dem valenzisoelektronischen Analogon der Molekülstruktur von S<sub>8</sub>. Dieses kronenförmige O<sub>8</sub>-Molekül ist extrem instabil: Seine Energie liegt mehr als 500 kJ mol<sup>-1</sup> über derjenigen von vier O<sub>2</sub>-Molekülen.<sup>[11a]</sup> Dichtefunktionalrechnungen ergaben, dass diese  $D_{4d}$ -symmetrische O<sub>8</sub>-Struktur wahrscheinlich in einem sehr flachen Potentialminimum liegt.<sup>[11c]</sup>

Im Fall von S<sub>8</sub> wurde jedoch auch ein quaderförmiges Isomer von  $D_{4h}$ -Symmetrie vorgeschlagen, dessen Struktur der von O<sub>8</sub> ähnelt (Abbildung 3).<sup>[12]</sup> Auf



**Abbildung 3.** Strukturen von a) quaderförmigem S<sub>8</sub> ( $D_{4h}$ )<sup>[12]</sup> und b) prismenförmigem S<sub>6</sub> ( $D_{3h}$ ).<sup>[13]</sup> Die  $\pi^*$ - $\pi^*$ -Wechselwirkung zwischen den S<sub>2</sub>-Molekülen ist durch gestrichelte Linien angezeigt.

dem MP2/6-31G\*-Niveau entspricht diese Struktur einem lokalen Energieminimum. Das Molekül besteht aus vier parallel angeordneten S<sub>2</sub>-Einheiten, die offensichtlich von einer Anziehungskraft zusammengehalten werden, wie man an den berechneten Kernabständen von 281 pm zwischen den S<sub>2</sub>-Handeln erkennen kann (Abbildung 3).<sup>[13]</sup> Die Bindungslänge der S<sub>2</sub>-Einheiten (194 pm) ist fast mit dem Gasphasenwert identisch (192 pm, auf dem gleichen Niveau berechnet). Diese ungewöhnliche Quaderstruktur wurde mit einer  $\pi^*$ - $\pi^*$ -Wechselwirkung erklärt.

Allerdings entspricht dieses interessante Molekül auf einem höheren Theorieniveau keinem Minimum mehr.

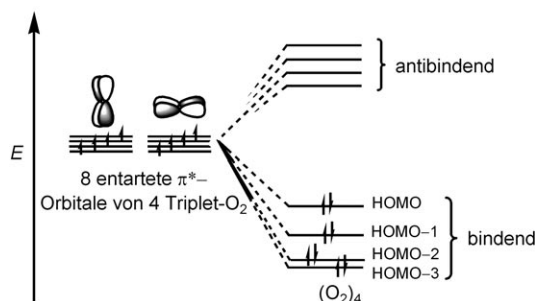
Im Fall von  $S_6$  ergaben Rechnungen allerdings, dass ein ähnliches Isomer, nämlich das  $D_{3h}$ -symmetrische  $(S_2)_3$ , einem lokalen Energieminimum auf der Potentialhyperfläche entspricht (Abbildung 3).<sup>[13]</sup> Dieses prismenförmige Molekül besteht aus drei  $S_2$ -Molekülen, die durch relativ schwache  $\pi^*-\pi^*$ -Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Die Kernabstände wurden zu 190 und 276 pm berechnet. Durch eine topologische Analyse der Ladungsdichte ( $\rho$ ) und der Laplace-Funktion ( $\nabla^2\rho$ ) wurden die  $\pi^*-\pi^*$ -Bindungen nachgewiesen, wobei sich eine Bindungsordnung von 0.28 zwischen den  $S_2$ -Hanteln ergab.<sup>[13]</sup> Die relative Energie dieser Struktur ist um 51 kJ mol<sup>-1</sup> größer als die von *cyclo-S*<sub>6</sub> mit  $D_{3d}$ -Symmetrie.

Ausgehend von diesen theoretischen Ergebnissen für  $S_6$  und  $S_8$  kann man erwarten, dass eine quaderförmige  $O_8$ -Struktur ein mögliches Hochenergiemolekül darstellt. Tatsächlich haben erste Rechnungen nach der G3X(MP2)-Methode ergeben, dass ein rhombusförmiges  $O_8$ -Molekül von  $D_{2h}$ -Symmetrie einem lokalen Energieminimum entspricht.<sup>[14]</sup> Erstaunlicherweise ist dieses Isomer um 281 kJ mol<sup>-1</sup> stabiler als der oben erwähnte, kronenförmige  $O_8$ -Ring von  $D_{4d}$ -Symmetrie. Die Kernabstände wurden zu 120 und 212 pm berechnet, die Valenzwinkel betragen 82.3 und 96.7°, d.h. die Struktur ist fast quaderförmig ( $D_{4h}$ -Symmetrie).<sup>[14]</sup> Diese Strukturparameter sind gut in Einklang mit der experimentellen  $O_8$ -Struktur in der  $\epsilon$ - $O_2$ -Phase.

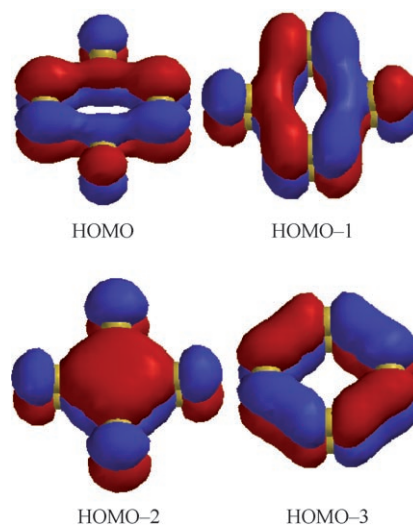
Wie ist nun der Spinzustand des rhombusförmigen  $O_8$ -Moleküls? Die

$\pi^*-\pi^*$ -Wechselwirkung entspricht einer Zwei-Elektronen-Stabilisierung, ausgehend von den zwei halbbesetzten  $\pi^*$ -Orbitalen des  $O_2$ -Moleküls. Im Fall von  $(O_2)_4$  führen vier Sätze von  $\pi^*-\pi^*$ -Wechselwirkungen zu acht Molekülorbitalen, und zwar vier bindenden und vier antibindenden. Die acht Elektronen in den  $\pi^*$ -Niveaus der vier  $O_2$ -Moleküle besetzen nun die vier bindenden MOs und führen somit zu einem abgeschlossenen Elektronenzustand (Abbildung 4). Unsere quantenchemischen Rechnungen bestätigen den Singulett-Grundzustand dieses Moleküls.<sup>[14]</sup> Das Ergebnis dieser Analyse stimmt mit dem aufgrund spektroskopischer Befunde vermuteten Diamagnetismus der  $\epsilon$ - $O_2$ -Phase überein. Die entscheidende Rolle der  $\pi^*-\pi^*$ -Wechselwirkungen im  $(O_2)_4$ -Molekül ist auch an der Gestalt der vier obersten besetzten Molekülorbitale zu erkennen, die in Abbildung 5 gezeigt sind.

Die bemerkenswerte Bildung einer  $O_8$ -Einheit in festem Sauerstoff ist das erste Beispiel dafür, dass bei der Kompression eines chemischen Elementes ein neues kleines Molekül entsteht, über dessen Existenz zuvor nicht einmal spekuliert wurde. Quantenchemische Rechnungen können helfen, dieses Molekül besser zu verstehen. Das Konzept der  $\pi^*-\pi^*$ -Bindungen zwischen den offenschaligen  $O_2$ -Molekülen kann die Bildung von geschlossenschaligem  $O_8$  erklären. Derartige Bindungen sind bei den Chalkogenen weit verbreitet<sup>[15]</sup> und wurden z.B. in den Dimeren heterocyclischer Disulfan-Radikale und -Radikalkationen identifiziert, die rechteckige Anordnungen von vier Schwefelatomen enthalten.<sup>[16]</sup> Auch die Strukturen und Konformationen aller binären



**Abbildung 4.** Energieniveaudiagramm für die Wechselwirkung der acht entarteten  $\pi^*$ -Orbitale von vier  $O_2$ -Molekülen, das zu vier bindenden und vier antibindenden Molekülorbitalen im rhombusförmigen  $(O_2)_4$  führt.<sup>[14]</sup>



**Abbildung 5.** Gestalt der vier obersten besetzten Molekülorbitale des rhombusförmigen  $(O_2)_4$ -Moleküls.<sup>[14]</sup>

schwefelreichen Oxide können nur mit dem Konzept der  $\pi^*-\pi^*$ -Bindungen verstanden werden.<sup>[17]</sup> Bei Halogenverbindungen sind derartige Bindungen ebenfalls bekannt.

Man kann erwarten, dass in naher Zukunft noch andere, zum  $O_8$ -Molekül analoge Moleküle entdeckt oder rechnerisch vorhergesagt werden; gleiches gilt auch für Selen und Tellur, die höheren Homologen des Sauerstoffs. Die Raman-Spektren der metallischen Sauerstoffphase  $\zeta$ - $O_2$  zeigen z. B. klar, dass dieses Material ebenfalls aus molekularen  $O_2$ -Einheiten besteht.<sup>[4]</sup> Da die Volumenkontraktion beim  $\epsilon \rightarrow \zeta$ -Übergang weniger als 1.4% beträgt, kann man unterstellen, dass auch metallischer Sauerstoff aus oligomeren  $(O_2)_n$ -Molekülen ( $n > 2$ ) aufgebaut ist.

Weitere Kandidaten für  $\pi^*-\pi^*$ -Bindungen in der 16. Gruppe des Periodensystems sind gemischte Cluster von Disauerstoff mit Distickstoff oder Kohlenmonoxid, z. B.  $(N_2)(O_2)_3$  und  $(N_2)_2(O_2)_2$ . Bei festen Gemischen von  $O_2$  und  $N_2$  gibt es bereits Hinweise sowohl aus dem Phasendiagramm als auch aus Röntgenbeugungsmessungen, denen zufolge bei hohen Drücken zwei inkongruent schmelzende Phasen der Zusammensetzung  $(N_2)_3(O_2)$  sowie  $(N_2)(O_2)_2$  vorliegen. Wahrscheinlich bestehen diese Phasen jedoch nicht aus molekularen Einheiten der entsprechenden Zusammensetzung.<sup>[18]</sup>

Auch Schwefelmonoxid, der valenzisoelektronische Verwandte von  $O_2$ , ist eine Verbindung, bei der man intermolekulare  $\pi^*-\pi^*$ -Wechselwirkungen erwarten kann. Der hypothetische Komplex  $(SO)_4$  mit benachbarten Molekülen in einer antiparallelen Anordnung könnte nicht nur durch vier  $\pi^*-\pi^*$ -Bindungen zusammengehalten werden, sondern zusätzlich auch durch Coulomb-Kräfte, die aus den unterschiedlichen Ladungen auf den O- und S-Atomen resultieren. Ein solcher Cluster könnte helfen, die extreme Reaktionsfähigkeit von SO zu verstehen, das in der Gasphase eine äußerst kurzlebige Spezies ist.<sup>[19]</sup>

Online veröffentlicht am 23. Januar 2007

- [1] Ein aktueller Übersichtsartikel zur Hochdruckchemie: W. Grochala, R. Hoffmann, J. Feng, N. W. Ashcroft, *Angew. Chem.*, DOI: 10.1002/ange.200602485; *Angew. Chem. Int. Ed.*, DOI: 10.1002/anie.200602485.
- [2] a) R. Steudel, *Chemie der Nichtmetalle*, 2. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1998**; b) M. Bastea, A. C. Mitchell, W. J. Nellis, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 3108.
- [3] P. P. Edwards, F. Hensel, *ChemPhys-Chem* **2002**, 3, 53. Eine Diskussion des Isolator-Metall-Überganges in fluidem Sauerstoff.
- [4] Y. A. Freyman, H. J. Jodl, *Phys. Rep.* **2004**, 401, 1. Eine Übersicht zum Thema „fester Sauerstoff“ mit mehr als 400 Zitaten.
- [5] a) R. Steudel, B. Eckert, *Top. Curr. Chem.* **2003**, 230, 1; b) R. Steudel, Y. Steudel, M. W. Wong, *Top. Curr. Chem.* **2003**, 230, 117.
- [6] a) F. Cacace, G. de Petris, A. Troiani, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4186; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4062; b) V. Aquilanti, D. Ascenzi, M. Bartolomei, D. Cappelletti, S. Cavalli, M. de Castro Vitores, F. Pirani, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10794; c) K. Pfeilsticker, H. Boesch, R. Fitzenberger, C. Camy-Peyret, *NATO Sci. Ser. IV* **2003**, 27, 273.
- [7] a) L. F. Lundegaard, G. Weck, M. I. McMahon, S. Desgreniers, P. Loubeyre, *Nature* **2006**, 443, 201; b) H. Fujihisa, Y. Akahama, H. Kawamura, Y. Ohishi, O. Shimomura, H. Yamawaki, M. Sakashita, Y. Gotoh, S. Takeya, K. Honda, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 085503.
- [8] M. Nicol, K. R. Hirsch, W. B. Holzapfel, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 68, 49.
- [9] F. A. Gorelli, L. Ulivi, M. Santoro, R. Bini, *Phys. Rev. B* **2001**, 63, 104110.
- [10] D. Schiferl, D. T. Cramer, L. A. Schwalbe, R. L. Mills, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1983**, 39, 153.
- [11] a) K. S. Kim, J. H. Jang, S. Kim, B.-J. Mhin, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 1887; b) M. Zhao, B. M. Girmar, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4023; c) P. Politzer, P. Lane, *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, 77, 336.
- [12] M. W. Wong, Y. Steudel, R. Steudel, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 364, 387.
- [13] M. W. Wong, Y. Steudel, R. Steudel, *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 5899.
- [14] M. W. Wong, R. Steudel, unveröffentlichte Ergebnisse, **2006**. Eine quaderförmige Struktur mit  $D_{4h}$ -Symmetrie liegt zwar auf dem Niveau der Dichtefunktionaltheorie auf einem lokalen Energieminimum, ist aber auf höheren Niveaus einer Ab-initio-Rechnung nicht stabil.
- [15] a) I. Krossing, *Top. Curr. Chem.* **2003**, 230, 135; b) W. A. S. Nandana, J. Passmore, P. S. White, C.-M. Wong, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3529.
- [16] a) R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 442; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 444; b) R. T. Oakley, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, 36, 299; c) R. T. Oakley, *Can J. Chem.*, **1993**, 71, 1775.
- [17] a) M. W. Wong, R. Steudel, *Chem. Commun.* **2005**, 3712; b) M. W. Wong, R. Steudel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1292; c) M. W. Wong, Y. Steudel, R. Steudel, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 502.
- [18] D. Sihachakr, P. Loubeyre, *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 134105.
- [19] R. Steudel, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Schwefeloxide, Springer, Berlin, **1980**, S. 1–69.
- [20] J. Donohue, *The Structures of the Elements*, Wiley, New York, **1974**, S. 319.