

# [Ga<sub>24</sub>Br<sub>18</sub>Se<sub>2</sub>]: ein hochsymmetrischer metalloider Cluster und seine eindimensionale Anordnung im kristallinen Zustand als Modell für photoleitendes festes GaSe\*

Jens Hartig, Frederik Klöwer, Julia Rinck, Andreas-Neil Unterreiner und Hansgeorg Schnöckel\*

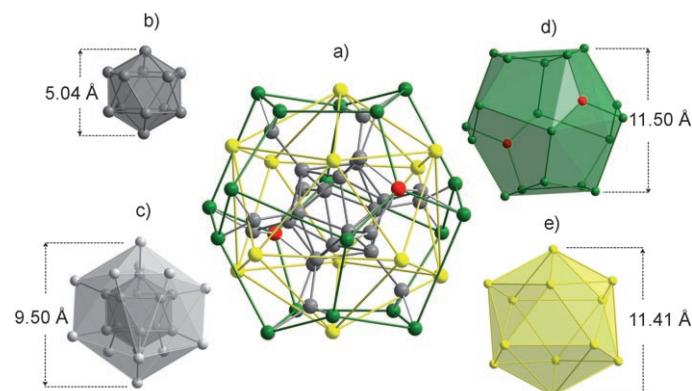
Professor Dieter Fenske zum 65. Geburtstag gewidmet

Vor einiger Zeit ist es uns gelungen, mit [Al<sub>22</sub>Br<sub>20</sub>]·12thf (**1**)<sup>[1,2]</sup> und [Ga<sub>24</sub>Br<sub>22</sub>]·10thf (**2**)<sup>[3]</sup> zwei Subhalogenide der Elemente der XIII. Gruppe mit zentralem M<sub>12</sub>-Ikosaeder herzustellen. Solche neutralen binären metalloiden Clustermoleküle sind in der Clusterchemie singulär und nehmen innerhalb der metalloiden Al- und Ga-Cluster eine Sonderstellung ein, insofern ihre thermodynamische Metastabilität bei der Disproportionierung von AlX- oder GaX<sub>3</sub> (3 AlX → 2 Al + AlX<sub>3</sub>) anhand experimenteller Daten (MX, MX<sub>3</sub> und M) und mit Hilfe von quantenchemischen Methoden ermittelt werden kann. Anhand der dabei erzielten Ergebnisse wurden **1** und **2** als mögliche Intermediate auf dem Weg zu einer hypothetischen nichtmetallischen Modifikation von Aluminium und Gallium (z.B. wie  $\alpha$ -Bor) gedeutet.<sup>[1-3]</sup> Durch eine Funktionalisierung (Substitution) von **1** und **2** ergibt sich die Möglichkeit, solche definierten Cluster und ihre Wechselwirkungen z.B. an Au-Oberflächen oder an Au-Clustern zu untersuchen. Wir haben uns für die Substitution der Halogen durch Selenatome entschieden, da geeignete Vorstufen wie Se(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> leicht zugänglich sind, die ohne Salzeliminierung neutrale Spezies ergeben, ohne dass Ga-Ga-Bindungen im Clustergerüst gebrochen werden.

Eine schwarze Lösung von GaBr in Toluol/THF (3:1), die aus der gemeinsamen Kondensation der gasförmigen Komponenten GaBr und Toluol/THF erhalten wurde,<sup>[4]</sup> wurde tropfenweise mit einer Lösung von Se(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in THF versetzt. Nach einigen Tagen kristallisierte Verbindung [Ga<sub>24</sub>Br<sub>18</sub>Se<sub>2</sub>]·12thf (**3**) in Form gelber lufempfindlicher stäbchenförmiger Kristalle, wobei sich die Lösung deutlich

entfärbte. Auch mit anderen SeR<sub>2</sub>-Spezies wie SePhSiMe<sub>3</sub> und SeiPrSiMe<sub>3</sub> ist **3** in hoher Ausbeute erhältlich.

Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse ist in Abbildung 1 gezeigt.<sup>[5]</sup> Das zentrale Grundgerüst des Ga<sub>24</sub>-Clusters in **3** ist ein aus zwölf Galliumatomen bestehendes Ikosaeder



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von [Ga<sub>24</sub>Br<sub>18</sub>Se<sub>2</sub>]·12thf (**3**) im Kristall; Ga grau, Br grün, Se rot, O gelb: a) Ga<sub>24</sub>Br<sub>18</sub>Se<sub>2</sub>O<sub>12</sub>-Einheit, b) innerer Ga<sub>12</sub>-Ikosaeder, c) äußerer Ga<sub>12</sub>-Ikosaeder, d) Br<sub>18</sub>Se<sub>2</sub>-Pentagondodekaeder, e) O<sub>12</sub>-Ikosaeder der thf-Moleküle.

(Abbildung 1b). Die „nackten“ Ga-Atome weisen ausschließlich Metall-Metall-Bindungen auf, d.h., es handelt sich um einen metalloiden Cluster.<sup>[6,7]</sup> Jedes der zwölf inneren Ga-Atome wird von jeweils einem ligandentragenden Ga-Atom koordiniert, sodass ein zweites äußeres, allerdings verzerrtes Ga<sub>12</sub>-Ikosaeder gebildet wird (Abbildung 1c); jedes innere Ga-Atom ist somit von insgesamt sechs Ga-Atomen koordiniert. Jedes der äußeren Ga-Atome trägt wiederum zwei Liganden und jeweils ein thf-Molekül. Dabei sind an sechs dieser Ga-Atome zwei Br-Atome terminal gebunden, die übrigen sechs Ga-Atome tragen ein terminales Br-Atom und binden insgesamt zwei dreifach überdachende Selenatome, sodass alle äußeren Ga-Atome insgesamt eine Koordinationszahl von 4 aufweisen. Die beiden Selenatome befinden sich an gegenüberliegenden Enden des Clusters und bilden zusammen mit den 18 Br-Atomen ein Pentagondodekaeder (Abbildung 1d).

Die Ga<sub>24</sub>Se<sub>2</sub>Br<sub>18</sub>-Einheiten sind von einer ikosaedrischen Hülle aus zwölf Sauerstoffatomen der thf-Moleküle umgeben (Abbildung 1e). Die kleinsten Ga-Ga-Abstände liegen zwischen den Atomen des inneren und des äußeren Ikosaeders

[\*] Dr. J. Hartig, Dipl.-Chem. F. Klöwer, Dipl.-Chem. J. Rinck, Prof. Dr. H. Schnöckel  
Institut für Anorganische Chemie, Universität Karlsruhe  
Engesserstraße 15, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-608-4854  
E-Mail: hansgeorg.schnoeckel@chemie.uni-karlsruhe.de

Dr. A.-N. Unterreiner  
Institut für Physikalische Chemie, Universität Karlsruhe  
Kaiserstraße 12, 76128 Karlsruhe (Deutschland)

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Centrum für funktionelle Nanostrukturen (CFN) und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

vor (2.40 und 2.42 Å). Innerhalb des inneren Ikosaeders betragen die Ga-Ga-Abstände zwischen 2.57 und 2.67 Å, d.h., es liegen ähnliche Bindungsverhältnisse vor, wie sie für **1** und **2** diskutiert wurden.<sup>[1-3]</sup> Die Ga-Se-Abstände variieren nur leicht zwischen 2.49 und 2.50 Å. Die Ga-O-Abstände zum thf und die Ga-Br-Abstände liegen zwischen 1.98 und 2.00 Å bzw. zwischen 2.36 und 2.38 Å.

Verglichen mit dem Ga<sub>24</sub>-Cluster **2** und dem Al<sub>22</sub>-Cluster **1** weist **3** eine nahezu unverzerrte Topologie von Ikosaeder- und Dodekaedereinheiten auf. Dieser Befund erscheint plausibel, da zwar alle drei Cluster neben dem Metallatomgerüst eine „Hülle“ aus 32 Nichtmetallatomen enthalten<sup>[3]</sup> (**1**: 20 Halogenatome + 12 O-Atome (thf); **2**: 22 Br-Atome + 10 O-Atome; **3**: 18 Br-Atome + 2 Se-Atome + 12 O-Atome), aber nur in **3** die Zahl der Schalenatome derjenigen der dualen Polyeder (Ikosaeder und Dodekaeder) entspricht: 12 + 12 + 20 + 12.

Die hier vorgelegten Ergebnisse bestätigen außerdem die Struktur von **2**,<sup>[8]</sup> da in **2** und **3** der gleiche Oxidationszustand für das Ga<sub>24</sub>-Gerüst vorliegt: 22 einfach negativ geladene Substituenten werden durch 22 positive Ladungen im Ga<sub>24</sub>-Gerüst kompensiert, sodass eine mittlere Oxidationszahl von 0.912 resultiert. Offensichtlich benötigt man in **2** und auch in **3** über die interne Disproportionierung hinaus (2GaX → Ga-GaX<sub>2</sub>, d.h., die mittlere Oxidationsstufe aller Ga-Atome ändert sich nicht) noch zwei zusätzliche Elektronen (formal aus Ga<sup>0</sup>-Einheiten) zur Stabilisierung. Eine ähnliche Situation liegt in **1** vor, da hier zusätzlich zur Disproportionierung von AlIX-Spezies Al<sup>0</sup>-Einheiten erforderlich sind, sodass insgesamt etwa der gleiche mittlere Oxidationszustand für die 22 Al-Atome in **1** (0.910) wie für die 24 Ga-Atome in **2** und **3** resultiert. Der neutrale Cluster **3** ist nach **1** und **2** erst die dritte Clusterspezies, die den beschriebenen Strukturtyp aufweist.<sup>[9]</sup>

In Abbildung 2 wird die Koordination der Einzelcluster wiedergegeben, durch deren kugelförmige Ausdehnung sich eine fast perfekte dichteste Packung bildet. Die Abstände zu

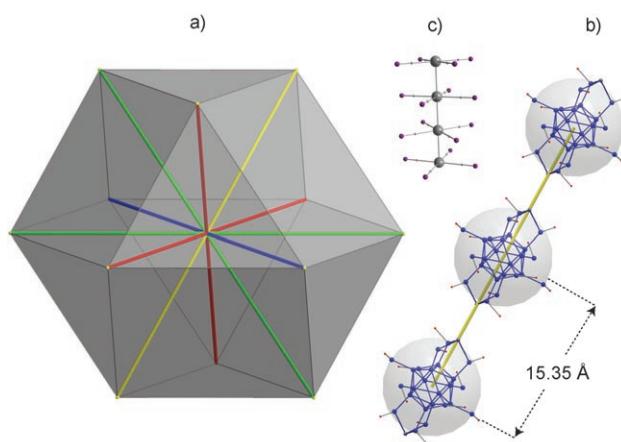
zehn der zwölf benachbarten Clustermoleküle variieren nur wenig zwischen 16.097 und 15.819 Å,<sup>[10]</sup> und nur der Abstand zu den beiden übrigen Clustern ist auf 15.346 Å verkleinert, und zwar über Se-Se-Kontakte entlang der kristallographischen *b*-Achse. Die resultierende Verknüpfung ist in Abbildung 2 wiedergegeben und maßstabsgetreu der eindimensionalen Verknüpfung von Pt-Atomen in den Krogmann-Salzen gegenübergestellt.<sup>[11]</sup> Demnach kann **3** plausibel als Kette aus Ga<sub>24</sub>-Superatomen<sup>[12]</sup> beschrieben werden.<sup>[13-15]</sup>

Um die Se-Se-Wechselwirkungen zu analysieren, haben wir die Modellverbindung [Ga<sub>24</sub>Br<sub>18</sub>Se<sub>2</sub>]·12H<sub>2</sub>O (**3'**) und das entsprechende Dimer (**3'**)<sub>2</sub> mit DFT-Methoden untersucht. Die Dimerisierungsenergie wurde zu 286 kJ mol<sup>-1</sup> berechnet, allerdings dürfte dieser Wert überschätzt sein, da die Bindungsenergien für eine kovalente Se-Se-Bindung z.B. in Se<sub>6</sub>-Molekülen und im grauen Selen mit ca. 220 kJ mol<sup>-1</sup> bestimmt wurden.<sup>[16]</sup> Demnach sollten die Se-Se-Wechselwirkungen in (**3'**)<sub>2</sub> deutlich unter 220 kJ mol<sup>-1</sup> liegen. Andererseits ist nur schwer abzuschätzen, inwieweit bei der Dimerisierung von **3'** eine Stabilisierung der Ga<sub>24</sub>-Cluster zum berechneten Wert von 286 kJ mol<sup>-1</sup> beiträgt.

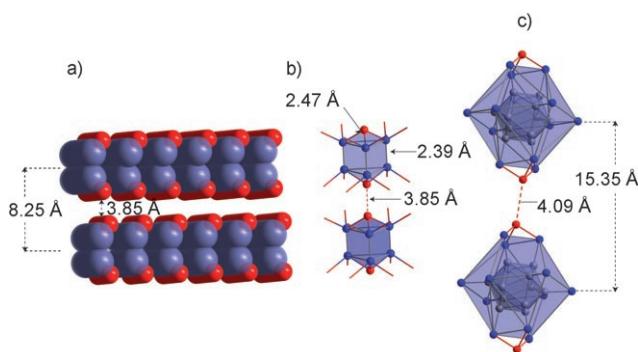
Der berechnete Se-Se-Abstand im dimeren **3'** ist ca. 4 Å und liegt damit im gleichen Bereich wie der gemessene Abstand in **3** (4.09 Å). Im grauen Selen ist die Se-Se-Bindung mit 2.27 Å deutlich kürzer, und sogar die Se-Se-Abstände zwischen den Se<sub>n</sub>-Strängen sind mit 3.42 Å noch deutlich kleiner als die Se-Se-Abstände in **3'**.<sup>[17]</sup>

Obwohl die berechnete HOMO-LUMO-Lücke im dimeren **3'** mit 2.26 eV etwas größer als im photoleitenden festen Selen ist (1.8 eV), erschien eine Photoleitfähigkeit für **3** entlang der Ketten nicht unrealistisch. Wir haben deshalb in Anlehnung an die Deutung bei den Krogmann-Salzen<sup>[11]</sup> die elektronische Struktur der Kationen und Anionen der monomeren und dimeren Modellverbindung **3'** untersucht. Dabei zeigte sich aber, dass der Se-Se-Abstand sowohl durch das Entfernen als auch durch das Hinzufügen eines Elektrons kaum verändert wird (siehe Hintergrundinformationen). Da die Verknüpfung der Einzelcluster über Se-Se-Kontakte zwar einige Gemeinsamkeiten, aber doch auch deutliche Unterschiede zu den Bindungsverhältnissen in festem Selen und auch in den Krogmann-Salzen aufweist, haben wir die Struktur von festem GaSe als deutlich besseres Vergleichssystem herangezogen. Diese Schichtverbindung mit Doppelschichten aus Ga-Atomen,<sup>[18]</sup> die sehr kleine Ga-Ga-Abstände aufweisen (2.39 Å gegenüber 2.32 Å bei der Ga-Ga-Dreifachbindung)<sup>[19,20]</sup> und die durch kurze Ga-Se-Bindungen oberhalb und unterhalb der Schichten abgesättigt werden, zeigt schwache Se-Se-Wechselwirkungen zwischen den Schichten (Abbildung 3). Demnach entsprechen die lokalen Ga<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>···SeGa<sub>3</sub>-Wechselwirkungen in festem GaSe weitgehend der Topologie zwischen den Einzelclustern in **3** entlang der *b*-Achse (Abbildung 3).

Neben dieser deutlichen topologischen Analogie zwischen den Se-Se-verknüpften Ketten in **3** und den Se-Se-verknüpften Ga<sub>2</sub>-Schichten in festem GaSe wird der Modellcharakter von **3** für festes GaSe auch durch das Absorptionsspektrum beider Verbindungen deutlich (siehe Hintergrundinformationen): Für **3** beobachtet man zwischen 200 und 3000 nm zwei schwache Absorptionsbanden bei 590 nm



**Abbildung 2.** Dichteste Packung der Ga<sub>24</sub>-Cluster von **3** im Kristall:  
a) Koordinationssphäre: 4×16.10 Å (grün), 4×15.88 Å (rot),  
2×15.82 Å (blau), 2×15.35 Å (gelb); b) Verknüpfung der Cluster über  
Se-Se-Kontakte entlang der *b*-Achse; c) Verknüpfung von {Pt(CN)<sub>4</sub>}-  
Einheiten über Pt-Pt-Bindungen (2.88 Å) in den Krogmann-Salzen (z.B.  
K<sub>2</sub>[Pt(CN)<sub>4</sub>X<sub>0.3</sub>]·2.5H<sub>2</sub>O als partiell oxidiertes K<sub>2</sub>[Pt(CN)<sub>4</sub>]).<sup>[11]</sup>



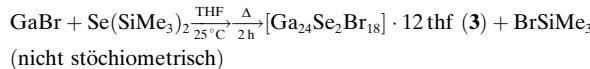
**Abbildung 3.** a) Schichtstruktur von GaSe (Ga-Atome: blau, Se-Atome: rot); b) Koordinationsphäre der Se- und Ga-Atome in GaSe; c) Koordination der Se- und Ga-Atome in den  $\text{Ga}_{24}\text{Se}_2\text{Br}_{18}$ -Clustern von **3** entlang der *b*-Achse.

und 633 nm, wobei letztere gut mit dem Absorptionsmaximum von festem GaSe übereinstimmt (631 nm; bei 300 K).<sup>[21]</sup> Die Absorption kann durch Dotierung (z. B. Sn, Cl) verändert werden und ist außerdem temperaturabhängig.<sup>[22]</sup> Die zweite Bande von **3** bei 590 nm könnte mit einer Temperaturänderung von 300 K auf 77 K erklärbar sein,<sup>[21]</sup> da die Spektren aber bei 295 K aufgenommen wurden, lässt sich ein solcher Temperatureffekt ausschließen. Da Temperaturänderungen auch mit kleinen Änderungen der Bindungslängen einhergehen, dürfte das Auftreten des Maximums bei 590 nm hauptsächlich auf strukturelle Veränderungen zurückzuführen sein. Übertragen auf **3** würde dies bedeuten, dass bei Raumtemperatur zwei leicht unterschiedliche Se-Se-Verknüpfungen vorliegen müssen (siehe Hintergrundinformationen). Diese ersten Befunde sollen durch spektroskopische Untersuchungen an Einkristallen vertieft werden.

Die vorgelegten Ergebnisse weisen sowohl für die Einzelcluster von **3** als auch für ihre Anordnung im Kristall auf einige bemerkenswerte Besonderheiten hin: Die Strukturen von metalloiden Einzelclustern lassen sich durch so verschiedene Modelle wie das Wade-Konzept,<sup>[23,24]</sup> das Jellium-Modell<sup>[25]</sup> oder durch die topologische Nähe zu den Elementstrukturen (elementoide oder metalloide Cluster)<sup>[7,26]</sup> plausibel machen. Im Fall von **3** spielt offensichtlich eine besondere Stabilisierung im Kristall über ungewöhnliche Se-Se-Wechselwirkungen eine Rolle; offenbar werden Topologie und Stabilität solcher Cluster in bisher noch nicht verstandener Weise durch viele Faktoren unterschiedlicher Gewichtung beeinflusst. Unsere ursprüngliche Frage nach der Stabilität und den Bindungsverhältnissen von Clusterverbindungen, die der reinen Grundlagenforschung zuzuordnen ist, führt somit zu interessanten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Clustern oder Nanomaterialien. So könnte z. B. **3** als eindimensionale Modellverbindung zum besseren Verständnis der Photoleitfähigkeit von festem GaSe beitragen, als photoaktiver Schalter genutzt werden, oder, wegen des aurophilen Charakter von Selenverbindungen, für Anwendungen als AuSe-Kontakt einsetzbar sein (z. B. an Au-Clustern oder Au-Oberflächen). Davon abgesehen könnten die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von **3** Aufschluss über Leitungsphänomene (z. B. Supraleitfähigkeit) in Ketten nanoskaliger metalloider Partikel geben.<sup>[27–31]</sup>

## Experimentelles

In einem Zweihalskolben mit Tropftrichter werden bei Raumtemperatur 30 mL (10 mmol)  $\text{GaBr}$ -Lösung (Toluol/THF 3:1) vorgelegt<sup>[4]</sup> und tropfenweise mit 1.56 mL (10 mmol, 1.783 g)  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  in 10 mL THF versetzt. Anschließend wird die Lösung 2 h zum Rückfluss erhitzt, vom Rückstand durch eine Filterkanüle abgetrennt und im Vakuum auf die Hälfte eingeengt. Bei 50°C fallen innerhalb weniger Tage gelbe stäbchenförmige Kristalle von **3** aus.



Die Ausbeute ist nahezu quantitativ bezogen auf die eingesetzte Galliummenge. Die Bildung von  $\text{BrSiMe}_3$  lässt sich NMR-spektroskopisch nachweisen. Da Kristalle von **3** nicht unzersetzt gelöst werden können, ist eine NMR-spektroskopische Charakterisierung nicht möglich.

Optische Absorptionsspektren wurden zwischen 200 und 3000 nm mit einem UV/Vis-NIR-Spektrometer (Cary 5e, Varian) bei einer Umgebungstemperatur von 295 K aufgenommen (Schrittweite 1 nm). Die Spektren von **3**, die in KBr-Presslingen und von Kristallen in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen erhalten wurden, zeigen unterschiedliche absolute Hintergrundwerte, die nicht korrigiert wurden.

Die quantenchemischen Rechnungen am Modellsystem **3'** wurden mit dem Programm paket Turbomole ausgeführt.<sup>[32–36]</sup> Für die DFT-Rechnungen wurde das Modul RI-DFT genutzt (BP86-Funktionale, SVP-Basisätze).

Eingegangen am 4. Mai 2007

Online veröffentlicht am 25. Juli 2007

**Stichwörter:** Clusterverbindungen · Gallium · Metalloide Cluster · Photoleitung · Selen

- [1] C. Klemp, M. Bruns, J. Gauss, U. Häussermann, G. Stößer, L. van Wüllen, M. Jansen, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9099.
- [2] C. Klemp, R. Köppe, E. Weckert, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *11*, 1851; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1739.
- [3] T. Duan, E. Baum, R. Burgert, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *116*, 3252; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 3190.
- [4] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *108*, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129.
- [5]  $[\text{Ga}_{24}\text{Se}_2\text{Br}_{18}] \cdot 12\text{ thf}$ :  $M_r = 4254.93 \text{ g mol}^{-1}$ , Kristallabmessungen:  $0.5 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $P21/n$ ,  $a = 15.8190(9)$ ,  $b = 15.34550(10)$ ,  $c = 23.1659(13) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.101(5)^\circ$ ,  $V = 5622.5(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.513 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 3964$ ,  $T = 153(2) \text{ K}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ mm}^{-1}$ , 22309 Reflexe, 9648 unabhangig ( $R_{\text{int}} = 0.0858$ ), Verfeinerung auf  $F^2$  ( $q_{\text{max}} = 25^\circ$ ), 489 Parameter, 0 Restraints,  $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0554$ ,  $wR_2$  (alle Daten) = 0.1314,  $\text{GooF}(F^2) = 0.99$ , Restelektronendichte (min/max):  $-1.942/1.806 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ ; Elementarzellenbestimmung: 22309 Reflexe; Lorentz-, Polarisations- und numerische Absorptionskorrektur:  $T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.1329/0.5818$ . Diffraktometer:  $\lambda = 0.7103 \text{ \AA}$ , Stoe-IPDS-II-Flächendetektor, Zweikreisgoniometer; Computerprogramme: SHELXS-97, SHELXL-97, Stoe-IPDS-Software; Strukturverfeinerung mit Direkten Methoden, H-Atome berechnet; CCDC 642557 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [6] A. Schnepf, G. Stößer, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9178.

- [7] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3683–3704; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3532.
- [8] **2** lässt sich nur unter experimentell sehr genau eingestellten Bedingungen herstellen; es war problematisch, für die Strukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten.
- [9] Sogar in der vielfältigen Strukturchemie polyedrischer Borane ist eine solche Struktur bisher unbekannt.
- [10] Die Anordnung der Cluster im Kristall ist in **2** ähnlich wie in **3** (fälschlicherweise wurde in Lit. [3] die Anordnung als innenzentriert bezeichnet). In **2** gibt es in Analogie zu den beiden Se-Atomen in **3** zwei terminale Br-Atome in jedem Clustermolekül. Da der Abstand zwischen diesen beiden Br-Atomen mit 12.1 Å etwas größer ist als der zwischen den Se-Atomen von **3**, weichen sich die Br-Atome unterschiedlicher Cluster aus, damit die Gesamtpacking möglichst dicht bleibt. Insgesamt resultiert für **2** eine Zwölffachkoordination:  $4 \times 15.37 \text{ Å}$ ,  $4 \times 15.55 \text{ Å}$ ,  $2 \times 14.94 \text{ Å}$ ,  $2 \times 16.42 \text{ Å}$ .
- [11] K. Krogmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 10–17; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 35.
- [12] D. E. Bergeron, P. J. Roach, A. W. Castleman, N. Jones, S. N. Khanna, *Science* **2005**, *307*, 231.
- [13] H. Brumm, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1433.
- [14] K. Himmel, M. Jansen, *Chem. Commun.* **1998**, 1205.
- [15] J. Vollet, J. R. Hartig, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3248; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3186.
- [16] M. Binnewies, E. Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [17] R. Steudel, Y. Drozdova, *Chemie der Nichtmetalle*, de Gruyter, Berlin, **1998**.
- [18] K. Cenzual, L. M. Gelato, M. Penzo, E. Parthe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 433.
- [19] J. R. Su, X. W. Li, R. C. Crittendon, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5471.
- [20] G. Linti, H. Schnöckel, W. Uhl, N. Wiberg in *Molecular Clusters of the Main Group Elements* (Hrsg.: M. Drieß, H. Nöth), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 126.
- [21] J. Camassel, P. Merle, H. Mathieu, A. Gouskov, *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 1060.
- [22] R. Bube, E. Lind, *Phys. Rev.* **1959**, *115*, 1159.
- [23] W. Hiller, K. W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 179.
- [24] N. Wiberg, T. Blank, A. Purath, G. Stößer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2745; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2563.
- [25] J. Hartig, A. Stößer, P. Hauser, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1687; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1658.
- [26] H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2005**, 3131.
- [27] J. Friedel, *J. Phys. II* **1992**, *2*, 959.
- [28] O. N. Bakharev, D. Bono, H. B. Brom, A. Schnepf, H. Schnöckel, L. J. de Jongh, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 117002.
- [29] D. Bono, A. Schnepf, J. Hartig, H. Schnöckel, G. J. Nieuwenhuys, A. Amato, L. J. de Jongh, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*.
- [30] J. Hartig, A. Schnepf, L. J. de Jongh, D. Bono, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 63.
- [31] D. Bono, O. N. Bakharev, A. Schnepf, J. Hartig, H. Schnöckel, L. J. de Jongh, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [32] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283.
- [33] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119.
- [34] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kolmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- [35] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331.
- [36] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143.