

Neue Ga-Cluster-Verbände im Na₇Ga₁₃-II

New Ga-Cluster Compounds: The Structure of Na₇Ga₁₃-II

Ursula Frank-Cordier, Gerhard Cordier und Herbert Schäfer*

Abteilung II für Anorganische Chemie im Eduard-Zintl-Institut
der Technischen Hochschule Darmstadt, Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

Z. Naturforsch. **37 b**, 127–135 (1982); eingegangen am 5. Oktober 1981

Natrium Gallides, Crystal Structure, Bonding Scheme

Na₇Ga₁₃-II crystallizes in the orthorhombic system, space group Pnma with the constants

$a = 1562.5(3)$ pm, $b = 1497.9(3)$ pm, $c = 2167.8(4)$ pm.

The Ga-atoms form Ga₁₂ icosahedra and Ga₁₅ clusters connected to a threedimensional network. The centres of these clusters correspond to the atomic positions of the MgCu₂ structure. The number of bonding electrons is related to the Na content of the compound.

Bei unseren Untersuchungen des NaGa-Systems konnten wir, wie in der voranstehenden Arbeit gezeigt [1], die Verbindungen NaGa₄ und Na₇Ga₁₃-I in Form von Einkristallen isolieren und strukturell aufklären. Na₇Ga₁₃-I erhält man streng reproduzierbar durch Aufschmelzen der Komponenten im Ta-Tiegel, wobei ein, wenn auch geringer Überschuß an Ga gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung in der Schmelze vorliegen muß. Enthalten demgegenüber die Schmelzen einen geringen Überschuß an Natrium, dann entsteht Na₇Ga₁₃-II, das ebenfalls in Form von Einkristallen isoliert und strukturell geklärt werden konnte.

Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

Zur Darstellung wurden stöchiometrische Gemische der Elemente mit einem geringen Na-Überschuß (3 Gew.-%) unter trockenem, sauerstofffreiem Argon in Ta-Tiegeln eingewogen, diese, um ein Verspritzen zu vermeiden, mit einem Deckel lose verschlossen und in gasdicht verschraubbare Eisenbomben überführt. Die Proben wurden innerhalb von 3 h auf 970 K aufgeheizt, eine Stunde getempert und dann abgekühlt. An den hellgrau metallisch glänzenden Reguli ließen sich optisch keine Konturen von Kristallflächen finden. Auch durch langes Tempern unterhalb des Schmelzpunkts [2] konnte keine Verbesserung der Kristallqualität erreicht werden. Gegenüber feuchter Luft ist die Verbindung äußerst empfindlich, sie konnte

daher nur für kurze Zeit – bedeckt mit scharf getrocknetem Paraffinöl – unter der Stereolupe gehandhabt werden. Trotz dieser extremen präparativen Schwierigkeiten gelang es, ein einkristallines Bruchstück auszulesen. Die linienreichen Pulverdiagramme ließen sich quantitativ mit den kristallographischen Daten der vollständigen Strukturbestimmung deuten. Auf eine Analyse und eine Dichtebestimmung mußte verzichtet werden. Die Stöchiometrie stützt sich auf eine vollständige Strukturbestimmung mit Einkristalldaten.

Kristallstrukturbestimmung

Weissenberg- (CuK α) und Precessionaufnahmen (MoK α) eines unter trockenem Paraffinöl in einem Markröhrchen eingeschmolzenen Einkristalls zeigten orthorhombische Symmetrie. Die aus diesen Aufnahmen abgeleiteten Gitterkonstanten wurden entsprechend den Winkelwerten von 25 sorgfältig zentrierten Reflexen an einem Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100, MoK α , Graphitmonochromator) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert (Tab. I). Zur Bestimmung der Atomanordnung wurden die Intensitäten von 3070 Reflexen (ω -scan, $5^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$) vermessen. Dabei wurde während der Datensammlung in Intervallen von jeweils 350 Reflexen die Intensitäten dreier Standardreflexe verfolgt. Infolge der Zersetzung des Kristalls war, wie im Falle des Na₇Ga₁₃-I, ein kontinuierliches Abfallen der Intensitäten bis zu 80% der ursprünglichen Werte zu beobachten. Bei der Datenreduktion wurden die Reflexintensitäten dementsprechend angepaßt, die Absorptionseinflüsse über eine Kugelkorrektur berücksichtigt. Nach den üblichen winkelabhängigen Korrekturen

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Herbert Schäfer.

0340-5087/82/0200-0127/\$ 01.00/0

verblieben 1875 unabhängige F²-Werte. Nach den beobachteten zonalen Interferenzbedingungen Reflexe 0kl nur vorhanden für k+l=2n und h0k nur vorhanden für h=2n sind die Raumgruppen Pnma bzw. Pna₂ möglich. Die Lösung der Struktur gelang über statistische Phasenbestimmungsmethoden in der Raumgruppe Pnma und anschließenden

Fourier- und Differenzfouriersynthesen [3]. Die erhaltenen Atomparameter wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert, wobei die Temperaturfaktoren wegen der nur annähernd korrigierten Absorption isotrop belassen wurden (Tab. I). Die Atomabstände sind in der Tab. II zusammengestellt.

Tab. I. Die kristallographischen Daten von Na₇Ga₁₃-II.

Der isotrope Temperaturfaktor ist definiert als: exp (-8π² · U · sin²θ/λ²), U in pm². Standardabweichungen in Klammern.

Kristallsystem:	orthorhombisch			
Raumgruppe:	Pnma			
Achsen (pm):	a = 1562,5(3)	b = 1497,9(3)	c = 2167,8(4)	
Volumen der Elementarzelle (pm ³):	5074 · 10 ⁶			
Zahl der Formeleinheiten:	12			
Dichte rö. (g/cm ³):	4,19			
Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹):	199,55			
Atomparameter:	x	y	z	U
Ga(1) auf 8d	0,4975(5)	0,1637(5)	0,4956(3)	212(17)
Ga(2) auf 8d	0,5777(4)	0,0744(4)	0,5888(3)	159(16)
Ga(3) auf 8d	0,4040(4)	0,0770(5)	0,5812(3)	162(17)
Ga(4) auf 4c	0,4048(6)	0,2500	0,7551(4)	154(23)
Ga(5) auf 8d	0,3566(4)	0,0793(4)	0,4557(3)	149(16)
Ga(6) auf 8d	0,1204(4)	0,4397(5)	0,3171(3)	219(18)
Ga(7) auf 4c	0,5761(6)	0,2500	0,7621(4)	123(22)
Ga(8) auf 4c	0,3079(6)	0,2500	0,8554(4)	116(22)
Ga(9) auf 8d	0,5118(4)	0,0756(5)	0,3877(3)	184(16)
Ga(10) auf 8d	0,6606(4)	0,3409(5)	0,6753(3)	154(16)
Ga(11) auf 8d	0,8105(4)	0,0957(5)	0,7193(3)	165(17)
Ga(12) auf 8d	0,3154(4)	0,1616(5)	0,6655(3)	145(16)
Ga(13) auf 4c	0,8769(6)	0,2500	0,5344(4)	170(23)
Ga(14) auf 8d	0,6440(4)	0,4260(4)	0,4713(3)	139(16)
Ga(15) auf 4c	0,4004(6)	0,2500	0,2424(5)	219(24)
Ga(16) auf 8d	0,2900(4)	0,3502(5)	0,0566(3)	168(16)
Ga(17) auf 4c	0,1663(6)	0,2500	0,6329(4)	156(23)
Ga(18) auf 8d	0,1639(4)	0,0963(5)	0,7061(3)	163(16)
Ga(19) auf 8d	0,5702(4)	0,4441(5)	0,0624(3)	169(17)
Ga(20) auf 8d	0,9303(4)	0,0928(5)	0,4926(3)	175(16)
Ga(21) auf 8d	0,0294(4)	0,3489(5)	0,2273(3)	235(18)
Ga(22) auf 8d	0,7087(4)	0,3430(4)	0,0866(3)	164(16)
Ga(23) auf 4c	0,8089(6)	0,2500	0,3481(5)	206(24)
Na(1) auf 8d	0,2826(14)	0,0619(15)	0,9220(10)	162(47)
Na(2) auf 8d	0,4196(13)	0,4222(15)	0,1564(10)	143(46)
Na(3) auf 8d	0,1991(14)	0,0618(16)	0,1776(11)	221(49)
Na(4) auf 8d	0,6860(14)	0,4359(16)	0,9433(11)	222(50)
Na(5) auf 8d	0,3317(14)	0,4305(16)	0,3035(10)	184(48)
Na(6) auf 8d	0,9854(14)	0,1259(15)	0,6299(10)	206(48)
Na(7) auf 4c	0,8928(21)	0,2500	0,1213(16)	215(61)
Na(8) auf 4c	0,2004(21)	0,2500	0,2790(16)	230(61)
Na(9) auf 4c	0,1735(21)	0,2500	0,9573(16)	216(61)
Na(10) auf 8d	0,9895(13)	0,0607(14)	0,7777(9)	71(43)
Na(11) auf 4c	0,0230(27)	0,2500	0,3730(21)	499(69)
Na(12) auf 4c	0,5735(20)	0,2500	0,9930(15)	154(58)
Na(13) auf 4c	0,8035(22)	0,2500	0,9709(16)	255(62)
Na(14) auf 4c	0,6219(21)	0,2500	0,3832(16)	212(60)

R = 0,1166 (1875 symmetrieeunabhängige Reflexe)

Tab. II. Atomabstände (pm) der Verbindung Na₇Ga₁₃-II.

Die Standardabweichungen betragen für die Ga-Ga-Abstände bis zu 1,4 pm, für die Na-Ga-Abstände bis zu 3,7 pm und für die Na-Na-Abstände bis zu 4,8 pm.

	Abstand	Häufigkeit KZ		Abstand	Häufigkeit KZ		
Ga(1)	-Ga(1) -Ga(5) -Ga(9) -Ga(3) -Ga(14) -Ga(2) -Na(9) -Na(7) -Na(13) -Na(14)	258,5 268,2 269,3 269,6 270,6 272,7 320,5 328,0 337,4 337,5	10	Ga(2)	-Ga(10) -Ga(9) -Ga(5) -Ga(3) -Ga(1) -Ga(14) -Na(9) -Na(10) -Na(1) -Na(5)	260,9 269,6 269,9 271,9 272,7 275,0 318,7 321,2 321,6 348,0	10
Ga(3)	-Ga(12) -Ga(14) -Ga(1) -Ga(2) -Ga(9) -Ga(2) -Na(13) -Na(10) -Na(3) -Na(4)	261,9 264,0 269,6 271,9 272,2 282,0 323,4 334,7 335,9 345,2	10	Ga(4)	-Ga(8) -Ga(7) -Ga(12) -Ga(11) -Na(10) -Na(6)	265,1 268,1 273,5 279,7 320,9 335,5	10 2× 2× 2× 2× 2×
Ga(5)	-Ga(1) -Ga(2) -Ga(22) -Ga(14) -Ga(3) -Ga(9) -Na(7) -Na(1) -Na(13) -Na(5) -Na(4)	268,2 269,9 274,5 278,9 282,0 283,9 310,5 312,0 312,4 332,6 345,6	11	Ga(6)	-Ga(11) -Ga(19) -Ga(21) -Ga(22) -Na(2) -Na(8) -Na(10) -Na(3) -Na(1) -Na(5) -Na(6) -Na(11)	269,1 272,8 275,9 289,0 320,1 321,3 323,5 326,6 328,9 331,8 344,0 344,4	12
Ga(7)	-Ga(10) -Ga(17) -Ga(4) -Ga(18) -Na(10) -Na(6)	267,1 267,7 268,1 276,7 325,7 330,8	2× 10 2× 2× 2× 2×	Ga(8)	-Ga(13) -Ga(4) -Ga(10) -Ga(11) -Na(9) -Na(1) -Na(6)	262,1 265,1 275,5 282,3 304,8 319,1 335,4	11 2× 2× 2× 2×
Ga(9)	-Ga(1) -Ga(2) -Ga(3) -Ga(14) -Ga(21) -Ga(5) -Na(14) -Na(10) -Na(7) -Na(3) -Na(5)	269,3 269,6 272,2 274,7 275,3 283,9 312,9 314,1 321,3 325,7 335,7	11	Ga(10)	-Ga(2) -Ga(7) -Ga(11) -Ga(10) -Ga(18) -Ga(8) -Ga(9) -Na(1) -Na(10) -Na(5)	260,9 267,1 270,3 272,3 273,7 275,5 318,7 319,5 321,7 345,7	10
Ga(11)-Ga(12)	-Ga(12) -Ga(6) -Ga(10) -Ga(4) -Ga(18) -Ga(8)	268,7 269,1 270,3 279,7 280,3 282,3	11	Ga(12)-Ga(3)	-Ga(12) -Ga(11) -Ga(18) -Ga(4) -Ga(17)	261,9 264,9 268,7 270,8 273,5 277,1	10

Tab. II (Fortsetzung).

	Abstand	Häufigkeit KZ		Abstand	Häufigkeit KZ
-Na(10)	311,4		-Na(13)	324,5	
-Na(1)	313,7		-Na(10)	334,8	
-Na(3)	325,4		-Na(3)	336,4	
-Na(5)	336,2		-Na(4)	343,2	
-Na(6)	338,1				
Ga(13)-Ga(8)	262,1		11	Ga(14)-Ga(16)	261,9
-Ga(20)	265,8	2×		-Ga(3)	264,0
-Ga(16)	282,7	2×		-Ga(1)	270,6
-Na(12)	312,9			-Ga(9)	274,7
-Na(9)	318,3			-Ga(2)	275,0
-Na(6)	325,9	2×		-Ga(5)	278,9
-Na(1)	331,6	2×		-Na(9)	309,1
				-Na(1)	317,3
				-Na(14)	327,4
				-Na(3)	334,5
				-Na(4)	342,0
Ga(15)-Ga(23)	242,7		10	Ga(16)-Ga(23)	257,1
-Ga(21)	259,4	2×		-Ga(20)	258,4
-Na(7)	295,8			-Ga(14)	261,9
-Na(11)	315,2			-Ga(13)	282,7
-Na(5)	319,6	2×		-Ga(16)	300,2
-Na(2)	319,8	2×		-Na(2)	315,2
-Na(8)	322,3			-Na(9)	319,4
				-Na(1)	320,3
				-Na(4)	322,5
				-Na(3)	326,0
				-Na(14)	329,5
Ga(17)-Ga(7)	267,7		11	Ga(18)-Ga(12)	270,8
-Ga(12)	277,1	2×		-Ga(10)	273,7
-Ga(18)	279,7	2×		-Ga(7)	276,7
-Na(12)	309,0			-Ga(17)	279,7
-Na(13)	310,9			-Ga(11)	280,3
-Na(4)	325,4	2×		-Na(2)	310,9
-Na(6)	338,3	2×		-Na(10)	318,0
				-Na(3)	325,1
				-Na(5)	325,9
				-Na(6)	327,2
				-Na(4)	329,5
Ga(19)-Ga(20)	255,0		10	Ga(20)-Ga(19)	255,0
-Ga(20)	269,2			-Ga(16)	258,4
-Ga(22)	269,3			-Ga(13)	265,8
-Ga(6)	272,8			-Ga(19)	269,2
-Na(1)	291,9			-Na(1)	299,4
-Na(2)	313,0			-Na(6)	313,8
-Na(4)	315,4			-Na(4)	315,7
-Na(6)	321,3			-Na(2)	324,2
-Na(12)	327,4			-Na(12)	326,4
-Na(11)	331,0				
Ga(21)-Ga(15)	259,4		12	Ga(22)-Ga(19)	269,3
-Ga(9)	275,3			-Ga(5)	274,5
-Ga(6)	275,9			-Ga(22)	278,7
-Ga(21)	298,0			-Ga(6)	289,0
-Na(3)	315,4			-Na(13)	323,0
-Na(14)	317,0			-Na(8)	323,2
-Na(10)	318,1			-Na(12)	324,4
-Na(2)	323,8			-Na(7)	328,3
-Na(8)	325,3			-Na(1)	328,7
-Na(5)	339,0			-Na(5)	333,0
-Na(7)	347,8			-Na(11)	333,6
-Na(11)	349,0			-Na(4)	342,2

Tab. II (Fortsetzung).

	Abstand	Häufigkeit KZ		Abstand	Häufigkeit KZ			
Ga(23)–Ga(15)	242,7		10					
–Ga(16)	257,1	2×						
–Na(14)	301,8							
–Na(2)	310,8	2×						
–Na(8)	323,3							
–Na(3)	334,5	2×						
–Na(11)	338,9							
Na(1)	–Ga(19)	291,9	16	Na(2)	–Ga(23)	310,8	14	
	–Ga(20)	299,4			–Ga(18)	310,9		
	–Ga(5)	312,0			–Na(11)	311,0		
	–Ga(11)	313,7			–Ga(19)	313,0		
	–Ga(14)	317,3			–Ga(16)	315,2		
	–Ga(8)	319,1			–Ga(15)	319,8		
	–Ga(10)	319,5			–Ga(6)	320,1		
	–Ga(16)	320,3			–Ga(21)	323,8		
	–Ga(2)	321,6			–Ga(20)	324,2		
	–Ga(22)	328,7			–Na(6)	344,1		
	–Ga(6)	328,9			–Na(4)	345,1		
	–Ga(13)	331,6			–Na(5)	347,4		
	–Na(9)	338,0			–Na(3)	348,3		
	–Na(6)	349,8			–Na(10)	363,8		
	–Na(4)	350,9						
	–Na(5)	369,8						
Na(3)	–Ga(21)	315,4	16	Na(4)	–Ga(19)	315,4	16	
	–Ga(18)	325,1			–Ga(20)	315,7		
	–Ga(11)	325,4			–Ga(16)	322,5		
	–Ga(9)	325,7			–Ga(17)	325,4		
	–Ga(16)	326,0			–Ga(18)	329,5		
	–Ga(6)	326,6			–Na(13)	338,9		
	–Na(14)	333,7			–Ga(14)	342,0		
	–Ga(14)	334,5			–Ga(22)	342,2		
	–Ga(23)	334,5			–Ga(12)	343,2		
	–Ga(3)	335,9			–Na(2)	345,1		
	–Ga(12)	336,4			–Ga(3)	345,2		
	–Na(5)	342,9			–Ga(5)	345,6		
	–Na(2)	348,3			–Na(12)	346,5		
	–Na(8)	357,4			–Na(1)	350,9		
	–Na(10)	360,6			–Na(6)	363,4		
	–Na(4)	369,4			–Na(3)	369,4		
Na(5)	–Ga(15)	319,6	16	Na(6)	–Ga(20)	313,8	16	
	–Ga(18)	325,9			–Ga(19)	321,3		
	–Na(7)	329,9			–Ga(13)	325,9		
	–Ga(6)	331,8			–Ga(18)	327,2		
	–Ga(5)	332,6			–Ga(7)	330,8		
	–Ga(22)	333,0			–Na(10)	334,9		
	–Ga(9)	335,7			–Ga(8)	335,4		
	–Ga(11)	336,2			–Ga(4)	335,5		
	–Ga(21)	339,0			–Ga(11)	338,1		
	–Na(3)	342,9			–Ga(17)	338,3		
	–Na(8)	343,6			–Ga(6)	344,0		
	–Na(10)	345,2			–Na(2)	344,1		
	–Ga(10)	345,7			–Na(1)	349,8		
	–Na(2)	347,4			–Na(12)	352,8		
	–Ga(2)	348,0			–Na(4)	363,4		
	–Na(1)	369,8			–Na(6)	371,6		
Na(7)	–Ga(15)	295,8	16	Na(8)	–Ga(6)	321,3	2×	15
	–Ga(5)	310,5	2×		–Ga(15)	322,3		
	–Ga(9)	321,3	2×		–Ga(22)	323,2	2×	
	–Ga(1)	328,0	2×		–Ga(23)	323,3		
	–Ga(22)	328,3	2×		–Ga(21)	325,3	2×	
	–Na(5)	329,9	2×		–Na(5)	343,6	2×	

Tab. II (Fortsetzung).

	Abstand	Häufigkeit KZ		Abstand	Häufigkeit KZ	
	-Ga(21)	347,8	2 ×		-Na(11)	344,1
	-Na(13)	354,5			-Na(3)	357,4
	-Na(14)	358,1			-Na(7)	370,4
	-Na(8)	370,4			-Na(14)	372,2
Na(9)	-Ga(8)	304,8		Na(10)-Ga(11)	311,4	
	-Ga(14)	309,1	2 ×		-Ga(9)	314,1
	-Ga(13)	318,3			-Ga(18)	318,0
	-Ga(2)	318,7	2 ×		-Ga(21)	318,1
	-Ga(10)	318,7	2 ×		-Ga(4)	320,9
	-Ga(16)	319,4	2 ×		-Ga(2)	321,2
	-Ga(1)	320,5	2 ×		-Ga(10)	321,7
	-Na(1)	338,0	2 ×		-Ga(6)	323,5
	-Na(14)	355,1			-Ga(7)	325,7
					-Ga(3)	334,7
					-Ga(12)	334,8
					-Na(6)	334,9
					-Na(5)	345,2
					-Na(3)	360,6
					-Na(2)	363,8
Na(11)-Na(12)		301,1		Na(12)-Na(11)	301,1	
	-Na(2)	311,0	2 ×		-Ga(17)	309,0
	-Ga(15)	315,2			-Ga(13)	312,9
	-Ga(19)	331,0	2 ×		-Ga(22)	324,4
	-Ga(22)	333,6	2 ×		-Ga(20)	326,4
	-Ga(23)	338,9			-Ga(19)	327,4
	-Na(8)	344,1			-Na(4)	346,5
	-Ga(6)	344,4	2 ×		-Na(6)	352,8
	-Ga(21)	349,0	2 ×		-Na(13)	362,5
Na(13)-Ga(17)		310,9		Na(14)-Ga(23)	301,8	
	-Ga(5)	312,4	2 ×		-Ga(9)	312,9
	-Ga(22)	323,0	2 ×		-Ga(21)	317,0
	-Ga(3)	323,4	2 ×		-Ga(14)	327,4
	-Ga(12)	324,5	2 ×		-Ga(16)	329,5
	-Ga(1)	337,4	2 ×		-Na(3)	333,7
	-Na(4)	338,9	2 ×		-Ga(1)	337,5
	-Na(7)	354,5			-Na(9)	355,1
	-Na(12)	362,5			-Na(7)	358,1
					-Na(8)	372,2

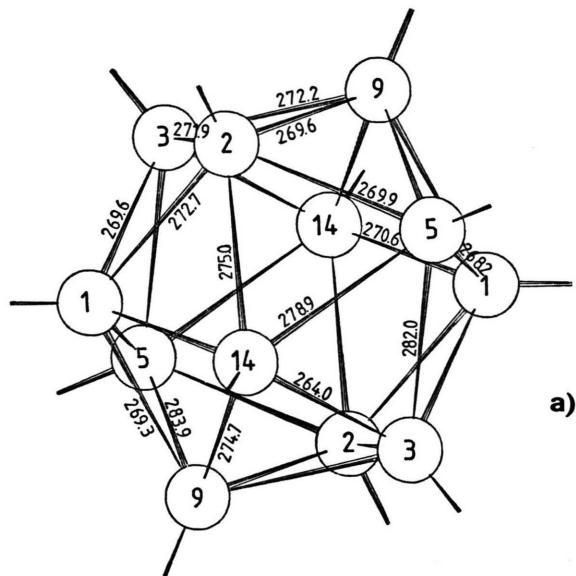
Die Ga-Teilstruktur wird durch zwei charakteristische Cluster, Ga₁₂-Ikosaeder (zwei kristallographisch unterschiedliche Formen) (A) und Ga₁₅-Polyeder (B) (Abb. 1a, 1b und 2), geprägt, die zu einem dreidimensionalen Netz verbunden sind. Diese Cluster treten im Verhältnis A:B = 2:1 auf und bilden bezüglich ihrer Schwerpunkte eine Anordnung wie in der MgCu₂-Struktur (Abb. 3a und 3b). Eine weitgehend analoge Anordnung ist bereits im Na₇Ga₁₃-I gefunden worden, wobei allerdings der Cluster B, verglichen mit dem im Na₇Ga₁₃-I unterschiedlich gebaut ist und zudem mit einem Na-Atom besetzt ist. Die übrigen Natriumatome finden sich in den Lücken des von den Clustern gebildeten Raumnetzverbands. Als Koordinationszahlen werden dabei 16, 15 und 14 beobachtet

(Tab. II). Eine perspektivische Gesamtansicht der Struktur ist in der Abb. 4 dargestellt.

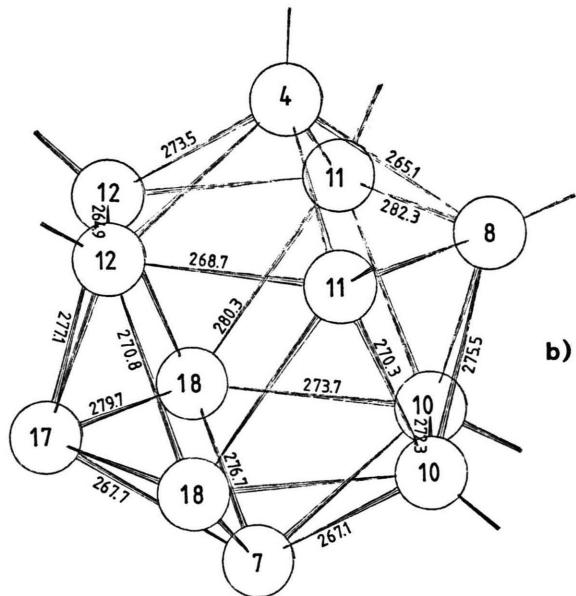
Diskussion

In der voranstehenden Arbeit wurde gezeigt, daß die sehr komplizierten Stöchiometrien und Strukturen von K₃Ga₁₃ [4] und Na₇Ga₁₃-I verständlich werden, wenn den jeweils vorliegenden Ga-Clustern in Anlehnung an von Wade [5] entwickelten Vorstellungen bestimmte charakteristische Elektronenkonfigurationen zugeschrieben werden, zu denen die Alkaliatome ihre Valenzelektronen beisteuern. In Analogie dazu zeigt eine Analyse der Bindungsabstände, daß im hier beschriebenen Na₇Ga₁₃-II zwei Arten von Ikosaedern auftreten, die sich hinsichtlich ihrer Verknüpfung unterscheiden. Im ersten

Fall tragen alle Ga-Atome durch „exo“-Bindungen zur Vernetzung des Ga-Verbändes bei, im zweiten Fall hingegen findet man nur 9 „exo“-Bindungen, 3 Atome haben nur Bindungen zu gleichnamigen Nachbarn innerhalb desselben Ikosaeders. Zur Deutung der Struktur wird man den Ikosaedern jeweils 26 Skelettelektronen zuteilen, die „exo“-Bindungen haben den Charakter von Einfachbindungen, den



a)



b)

Abb. 1a und 1b. Die aus Ga-Atomen gebildeten Ikosaeder der Phase Na₇Ga₁₃-II mit den dazugehörigen Atomabständen.

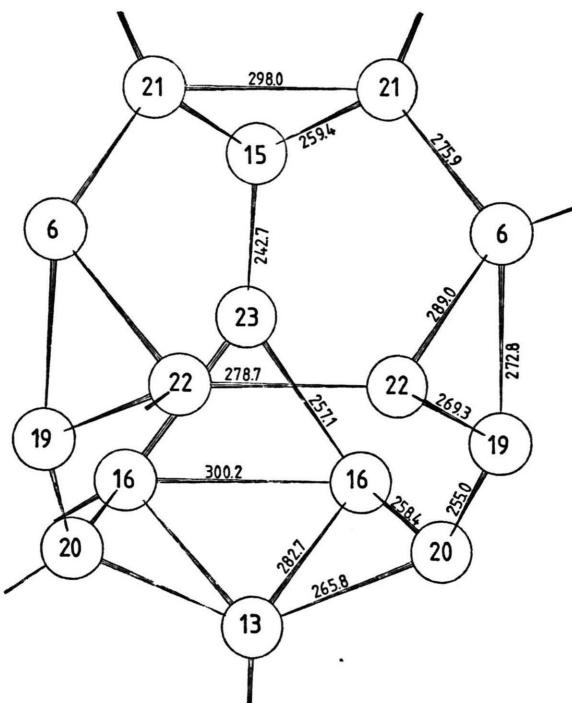


Abb. 2. Der aus 15 Ga-Atomen gebildete Cluster der Phase Na₇Ga₁₃-II mit den dazugehörigen Atomabständen.

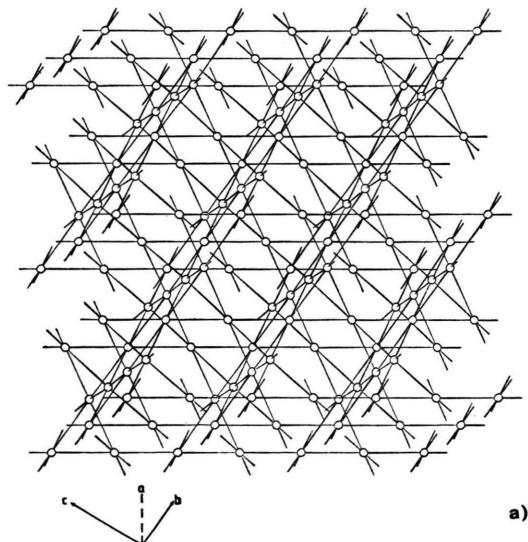


Abb. 3a. Dreidimensionaler Verband der Ikosaeder (Mittelpunkte symbolisiert durch Kreise) der Phase Na₇Ga₁₃-II. Die Anordnung entspricht der Cu-Atome im MgCu₂-Typ. Die Abbildung stellt eine Ansicht auf die (0-11)-Ebene dar.

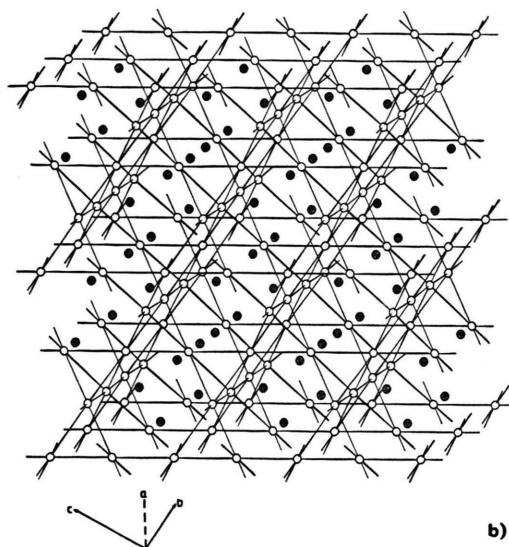


Abb. 3b. Der Ikosaederverband (wie in Abb. 3a) mit den Ga₁₅-Clustern, deren Mittelpunkte ebenfalls durch Kreise symbolisiert sind.
Leere Kreise \triangleq Ikosaedermittelpunkte,
schraffierte Kreise \triangleq Ga₁₅-Clustermittelpunkte.

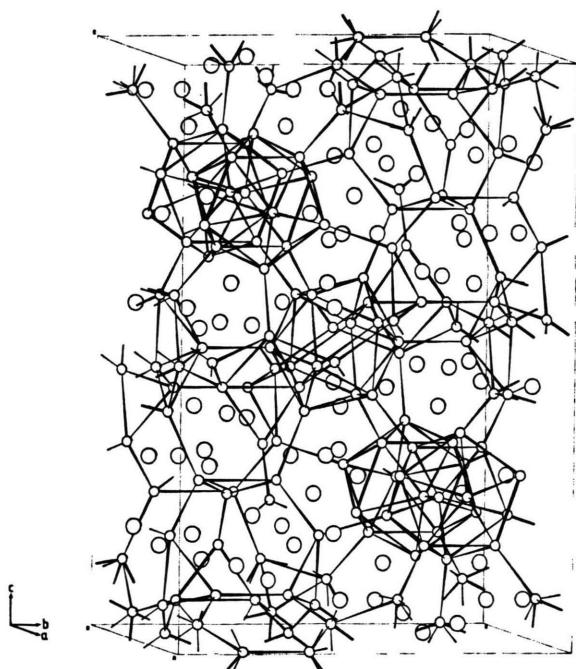


Abb. 4. Perspektivische Gesamtansicht der Struktur der Phase Na₇Ga₁₃-II.
Kleine Kreise \triangleq Ga-Atome,
große Kreise \triangleq Na-Atome.

3 „endständigen“ Ga-Atomen muß man entsprechend den Voraussetzungen nach Wade [5] jeweils ein freies nicht bindendes Elektronenpaar zuteilen. Insgesamt sind daher dem Ikosaederverband $8 \times 26 + 4 \times 12 + 4 \times 9 + 4 \times 6 = 316$ Elektronen zuzurechnen. Für die gefundenen Ga₁₅-Cluster fehlen bisher in der Literatur Angaben für eine charakteristische Skelettelektronenzahl. Man ist daher gezwungen, aus den gegebenen strukturellen Befunden plausible Annahmen zu treffen. Nach den gefundenen Atomabständen wird als rechnerischer Ansatz für diese Cluster von Einfachbindungen ausgegangen mit Ausnahme der Dreiecksgruppierung Ga(16)-Ga(16)-Ga(13), der wegen der 3 langen Abstände (282,7 (2×) pm und 300,2 pm) eine geschlossene 2e-Dreizentrenbindung zugeschrieben werden muß. Mit dieser Vorgabe errechnen sich für den Ga₁₃-Polyeder 21 Einfachbindungen, die durch die eine 2e-Dreizentrenbindung zu ergänzen sind. Daraus ergeben sich 44 Skelettelektronen für diesen Cluster, der als Besonderheit zwei Ga-Atome enthält, die keine „exo“-Bindung zeigen. In auffällender Weise treten sie nebeneinander im Polyeder auf und sind durch einen besonders kurzen Abstand von 242,7 pm (im Element 246,5 pm) miteinander verbunden. In der Elementarzelle finden sich 4 solche Ga₁₅-Polyeder. Ihr Beitrag zur Gesamtelektronenzahl errechnet sich daher zu $4 \times (44 + 13) = 228$ Elektronen. Insgesamt sind also, berechnet aus den Bindigkeiten, $316 + 228 = 544$ Bindungselektronen in der Elementarzelle enthalten. In der Zelle finden sich neben den 156 Ga- weiter 84 Na-Atome. Als Summe ihrer Valenzelektronen erhält man 552 Elektronen, d. h., es sind 8 Elektronen mehr als man nach den Bindigkeiten errechnet. Bezogen auf die 4 Ga₁₅-Cluster in der Zelle bedeutet dies, daß jeweils ein Elektronenpaar noch nicht lokalisiert ist. Für seine Zuordnung kommen besonders die beiden dreibindigen nebeneinander auf unterschiedlichen kristallographischen Lagen sitzenden Ga-Atome dieses Clusters ohne „exo“-Bindung in Frage, wobei wegen der sehr ähnlichen Nachbarschaftsgeometrie eine Resonanz des freien nicht bindenden Elektronenpaares zwischen beiden Atomen diskutiert werden muß.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

- [1] U. Frank-Cordier, G. Cordier u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. **37b**, 119 (1982).
- [2] P. Feschotte u. E. Rinck, C. R. Acad. Sci. **243**, 1525 (1956).
- [3] G. Sheldrick, SHEL-X-Programmsystem 1976, Univ. Cambridge, Cambridge, England (nicht publiziert). (Eine Liste der beobachteten und berechneten F-Werte wird von den Autoren auf Anfrage zur Verfügung gestellt.)
- [4] Cl. Belin, Acta Crystallogr. B **36**, 1339 (1980).
- [5] K. Wade, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **18**, 1 (1976).