

Verbindungen an der Zintl-Grenze: Darstellung und Kristallstruktur von $\text{Na}_{17}\text{Ga}_{29}\text{In}_{12}$ und $\text{K}_{17}\text{In}_{41}$

Compounds at the Zintl Border: Preparation and Crystal Structure of $\text{Na}_{17}\text{Ga}_{29}\text{In}_{12}$ and $\text{K}_{17}\text{In}_{41}$

Gerhard Cordier*, Volker Müller

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule, Anorganische Chemie II,
Hochschulstraße 10, D-64289 Darmstadt

Z. Naturforsch. **49b**, 721–728 (1994); eingegangen am 17. Dezember 1993

Intermetallic Compounds, Sodium Potassium Gallium Indium, Crystal Structure, Cluster Framework, Samson Polyhedra

$\text{Na}_{17}\text{Ga}_{29}\text{In}_{12}$ ($a = 2178.5(5)$ pm, $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, $Z = 8$, $R = 0.081$) and $\text{K}_{17}\text{In}_{41}$ ($a = 2424.1(5)$ pm, $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, $Z = 8$, $R = 0.060$) have been prepared from the elements and characterized by single crystal X-ray methods. $\text{Na}_{17}\text{Ga}_{29}\text{In}_{12}$ is a ternary variant of $\text{K}_{17}\text{In}_{41}$. The crystal structure of $\text{Na}_{17}\text{Ga}_{29}\text{In}_{12}$ contains Ga_{12} icosahedra (In_{12} icosahedra in $\text{K}_{17}\text{In}_{41}$) and truncated In_{12} tetrahedra which are four-capped and centred by additional Ga atoms (In atoms in $\text{K}_{17}\text{In}_{41}$). The packing of icosahedra and truncated tetrahedra leads to interpenetrating Samson polyhedra. The Ga_{12} icosahedra (In_{12} icosahedra in $\text{K}_{17}\text{In}_{41}$) take the Cu positions of the MgCu_2 type, the In_{12} clusters take the positions of the Mg atoms of this structure type. The alkali atoms in $\text{Na}_{17}\text{Ga}_{29}\text{In}_{12}$ and $\text{K}_{17}\text{In}_{41}$ occupy the deltahedral faces of the icosahedra and form pentagonal dodecahedra.

Einleitung

Die Kristallstrukturen der binären Verbindungen der Alkalimetalle mit Elementen der III. Hauptgruppe lassen sich in vier Gruppen einteilen. Die Kristallstrukturen von Verbindungen des Lithiums mit Aluminium, Indium und Thallium leiten sich mehrheitlich vom α -Wolfram-Typ ab [1–4]. Verbindungen der Zusammensetzung 1:1, LiX ($X = \text{Al, Ga, In}$) [5, 6], NaIn [7], NaTl [8] sowie Na_2In [9] und Na_2Tl [10] lassen sich als Zintl-Phasen auffassen. NaGa_4 [11], KIn_4 [12] und RbIn_4 [12] kristallisieren im BaAl_4 -Typ. In den alkaliarmen Gallium-Verbindungen [13] schließlich treten in den Anionenteilstrukturen Ga-Cluster auf, die direkt oder über zusätzliche drei- bzw. vierbindige Erdmetallatome zu dreidimensionalen Raumnetzen verknüpft sind. Diese Verbindungen lassen sich überwiegend nach den Wade-Regeln [14] in Kombination mit der (8-N)-Regel als elektrovalent interpretieren und können somit im weitesten Sinne den Zintl-Phasen zugerechnet werden.

In jüngster Zeit sind Verbindungen der schweren Homologen der Erdmetalle in den Vordergrund des Interesses gerückt, um den Einfluß des zunehmenden metallischen Charakters auf die Bindungsverhältnisse zu untersuchen.

Erste Ergebnisse bei Alkalimetall-Indiden und -Thalliden führten zu den Verbindungen M_8X_{11} ($\text{M} = \text{K, Rb}$; $\text{X} = \text{In, Tl}$) [17, 18] mit isolierten $[\text{X}_{11}]^{7-}$ -Clustern, in welchen für die beobachtete metallische Leitfähigkeit pro Formeleinheit ein zusätzliches überschüssiges Elektron verantwortlich gemacht wird. Ein „Zuviel“ an Elektronen wird auch in $\text{Na}_7\text{In}_{11.8}$ [19] und $\text{Na}_{4.95}\text{In}_{9.22}$ [20] ($\text{Na}_{15}\text{In}_{27.4}$) [9] gefunden. Die Kristallstruktur der ebenfalls nicht elektrovalenten Verbindung $\text{K}_{49}\text{Tl}_{108}$ [21] weist als Baueinheit ein Tl_{84} -Samson-Polyeder auf. In den Kristallstrukturen von $\text{Na}_{17}\text{Ga}_{29}\text{In}_{12}$ und $\text{K}_{17}\text{In}_{41}$, über deren Darstellung und Struktur im folgenden berichtet wird, treten neben abgestumpften Tetraedern und Ikosaedern gleichfalls Samson-Polyeder aus In- bzw. Ga- und In-Atomen auf, die zu einem Raumnetz verknüpft sind.

Darstellung

Zur Darstellung von $\text{Na}_{17}\text{Ga}_{29}\text{In}_{12}$ wurden Ge- menge der Elemente Natrium, Gallium und Indium im molaren Verhältnis 1:1:1 unter Argon

* Sonderdruckanforderungen an Dr. G. Cordier.

0932–0776/94/0600–0721 \$ 06.00

© Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-72072 Tübingen

in Korundiegel eingewogen, mit 50 K/h auf 970 K aufgeheizt und innerhalb von 40 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Darstellung von $K_{17}In_{41}$ wurden Gemenge der Elemente im molaren Verhältnis 3:7 in evakuierten, abgeschmolzenen Quarzglasampullen bei 970 K homogenisiert, in flüssigem Stickstoff abgeschreckt und anschließend acht Wochen bei 400 K getempert.

In allen Fällen entstanden silber-metallisch glänzende und spröde Reguli, aus denen sich muschelig brechende Einkristalle isolieren ließen. Röntgenpulveraufnahmen zeigten neben den Reflexen von $Na_{17}Ga_{29}In_{12}$ zusätzliche Reflexe von $NaGa_4$ und elementarem Indium bzw. neben den Reflexen von $K_{17}In_{41}$ schwache Linien von KIn_4 und Indium. Alle Proben sind sehr hydrolyseempfindlich und zersetzen sich auch unter getrocknetem Paraffinöl innerhalb kurzer Zeit zu nicht näher charakterisierten Produkten.

Strukturbeschreibung

Die Kristallstrukturen von $Na_{17}Ga_{29}In_{12}$ ($a = 2178,5(5)$ pm), $Fd\bar{3}m$, $Z = 8$, $R = 0,081$) und $K_{17}In_{41}$ ($a = 2424,1(5)$ pm, $Fd\bar{3}m$, $Z = 8$, $R = 0,06$) sind isotyp; nähere Angaben zur Kristallstrukturbestimmung beider Verbindungen finden sich in [22, 23]. In diesen Publikationen wurden korrespondierende Atomlagen unterschiedlich bezieft; zusätzlich sind die Koordinatensprünge um $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ gegeneinander verschoben. Zum besseren Vergleich sind deshalb in Tab. I die standardisierten [24] Atomparameter beider Verbindungen aufgeführt. Die Ga-Ga-Abstände in $Na_{17}Ga_{29}In_{12}$, die als bindende Wechselwirkungen definiert werden (vgl. Tab. II), liegen zwischen 262,1(4) und 274,3(3) pm und sind mit den Abständen in Li_2Ga_7 [25] von 254,7 bis 273,5 pm oder $NaGa_{13}-I$ [11] von 257,1 bis 286,8 pm vergleichbar. Die entsprechenden Abstände In-In in $Na_{17}Ga_{29}In_{12}$ und $K_{17}In_{41}$ (vgl. Tab. II) überstreichen einen Bereich von 295,6(2) bis 335,3(3) pm und sind mit den Abständen in $K_{21,33}In_{39,67}$ [26] von 286,8 bis 327,0 pm bzw. K_8In_{11} [17] mit 296,6 bis 328,7 pm in guter Übereinstimmung. Die Struktur wird im folgenden am Beispiel von $Na_{17}Ga_{29}In_{12}$ beschrieben.

Je sechs Ga1- und Ga2-Atome bilden Ga_{12} -Ikosaeder (Abb. 1) mit Ga-Ga-Abständen von 266,6(4) bis 274,3(3) pm, wobei die Ga2-Atome

Tab. I. Atomparameter und Auslenkungsparameter [pm^2] von $Na_{17}Ga_{29}In_{12}$ und $K_{17}In_{41}$ in der Standardaufstellung [24]*.

	$Na_{17}Ga_{29}In_{12}$	$K_{17}In_{41}$
Ga1/In1 auf 96g $x \ x \ z$:	$x = 0,03608(1)$ $z = 0,39096(1)$ $U_{eq} = 173(9)$	$0,03810(3)$ $0,38625(5)$ $U_{eq} = 183(4)$
Ga2/In2 auf 96g $x \ x \ z$:	$x = 0,08247(1)$ $z = 0,49435(1)$ $U_{eq} = 150(8)$	$0,08189(3)$ $0,49215(5)$ $U_{eq} = 174(4)$
Ga3/In3 auf 32e $x \ x \ x$:	$x = 0,03989(1)$ $U_{eq} = 279(11)$	$0,4515(7)$ $U_{eq} = 349(6)$
Ga4/In4 auf 8a 1/8 1/8 1/8:	$U_{eq} = 273(22)$	$U_{eq} = 267(10)$
In1/In5 auf 96g $x \ x \ z$:	$x = 0,07598(1)$ $z = 0,27227(1)$ $U_{eq} = 171(6)$	$0,08082(4)$ $0,25945(6)$ $U_{eq} = 329(6)$
Na1/K1 auf 96g $x \ x \ z$:	$x = 0,31547(3)$ $z = 0,12946(5)$ $U_{eq} = 248(37)$	$0,3128(1)$ $0,1199(2)$ $U_{eq} = 337(17)$
Na2/K2 auf 32e $x \ x \ x$:	$x = 0,28381(5)$ $U_{eq} = 304(43)$	$0,2766(2)$ $U_{eq} = 221(12)$
Na3/K3 auf 8b 3/8 3/8 3/8:	$U_{eq} = 556(146)$	$U_{eq} = 161(22)$

* Weitere Angaben zu den Strukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 370037 ($Na_{17}Ga_{29}In_{12}$) bzw. CSD 370038 ($K_{17}In_{41}$), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

zwei im Ikosaeder gegenüberliegende Dreieckflächen bilden und zu den Ga2-Atomen benachbarter Ikosaeder Abstände von 262,1(4) pm aufweisen. Die bezüglich der beiden Ga2-Dreiecke in der Äquatorebene liegenden sechs Ga1-Atome sind über „exo bonds“ mit sechs In1-Atomen

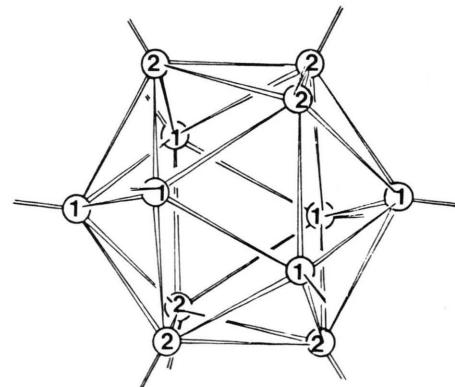


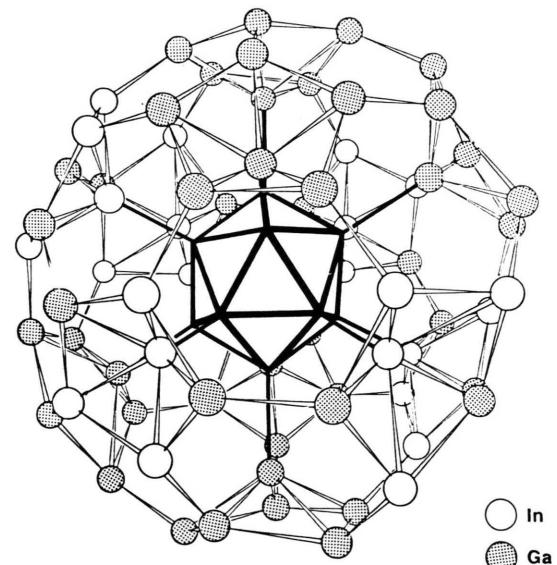
Abb. 1. Ikosaeder in $Na_{17}Ga_{29}In_{12}$ ($K_{17}In_{41}$), gebildet aus Ga1-(In1-) und Ga2-(In2-)Atomen.

Tab. II. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [$^{\circ}$] in $\text{Na}_{17}\text{Ga}_{29}\text{In}_{12}$ und $\text{K}_{17}\text{In}_{41}$.

	$\text{Na}_{17}\text{Ga}_{29}\text{In}_{12}$	$\text{K}_{17}\text{In}_{41}$
Ga1(In1)–Ga2(In2)	266,7(4)	297,4(2)
Ga1(In1)–Ga2(In2)	272,8(4)	2*
Ga1(In1)–Ga1(In1)	274,3(3)	2*
Ga1(In1)–In1(In5)	286,3(3)	340,5(2)
Ga1(In1)–Na2(K2)	317,6(5)	346,2(3)
Ga1(In1)–Na1(K1)	330,6(5)	368,1(5)
Ga1(In1)–Na1(K1)	331,4(5)	375,9(5)
Ga2(In2)–Ga1(In1)–Ga2(In2)	105,8(1)	2*
Ga2(In2)–Ga1(In1)–Ga1(In2)	60,5(1)	2*
Ga2(In2)–Ga2(In2)	262,1(4)	295,6(2)
Ga2(In2)–Ga1(In1)	266,7(4)	297,4(2)
Ga2(In2)–Ga2(In2)	271,5(3)	2*
Ga2(In2)–Ga1(In1)	272,8(3)	2*
Ga2(In2)–Na3(K3)	313,3(4)	354,3(1)
Ga2(In2)–Na2(K2)	321,3(4)	377,6(3)
Ga2(In2)–Na1(K1)	336,8(4)	393,4(5)
Ga2(In2)–Ga2(In2)–Ga1(In1)	122,4(1)	120,3(1)
Ga2(In2)–Ga2(In2)–Ga2(In2)	120,0(1)	2*
Ga2(In2)–Ga2(In2)–Ga1(In1)	121,3(1)	2*
Ga3(In3)–Ga3(In3)	301(1)	379,1(6)
Ga3(In3)–Ga4(In4)	321,1(6)	335,3(3)
Ga3(In3)–In1(In5)	331,5(8)	6*
Ga3(In3)–Na1(K1)	377(1)	3*
Ga3(In3)–Ga3(In3)–Ga4(In4)	179,9(1)	180,0(1)
Ga4(In4)–Ga3(In3)–In1(In5)	65,8(1)	6*
Ga4(In4)–Ga3(In3)	321,1(6)	4*
Ga4(In4)–In1(In5)	354,6(6)	12*
Ga3(In3)–Ga4(In4)–Ga3(In3)	109,5(1)	6*
In1(In5)–Ga1(In1)	286,3(3)	302,9(3)
In1(In5)–In1(In5)	302,0(3)	2*
In1(In5)–In1(In5)	302,7(3)	2*
In1(In5)–Ga4(In4)	331,5(4)	2*
In1(In5)–Na1(K1)	333,1(5)	2*
In1(In5)–Na1(K1)	336,5(5)	2*
In1(In5)–Na2(K2)	339,8(5)	2*
In1(In5)–In1(In5)–In1(In5)	120,0(1)	2*
Na1(K1)–Ga1(In1)	330,6(5)	2*
Na1(K1)–Ga1(In1)	331,4(5)	2*
Na1(K1)–In1(In5)	333,1(5)	2*
Na1(K1)–In1(In5)	336,5(5)	2*
Na1(K1)–Ga2(In2)	336,8(4)	2*
Na1(K1)–Na1(K1)	346(2)	2*
Na1(K1)–Na2(K2)	350(2)	399,7(6)
Na1(K1)–Na1(K1)	366(2)	425(1)
Na1(K1)–Ga3(In3)	377(2)	404,9(6)
Na1(K1)–Ga3(In3)	378(2)	412,7(6)
Na2(K2)–Ga1(In1)	317,6(5)	3*
Na2(K2)–Ga2(In2)	321,3(4)	6*
Na2(K2)–In1(In5)	339,8(5)	3*
Na2(K2)–Na3(K3)	343(1)	399,7(5)
Na2(K2)–Na1(K1)	350(2)	3*
Na3(K3)–Ga2(In2)	313,3(4)	12*
Na3(K3)–Na2(K2)	343(1)	4*

$(d_{\text{Ga-In}} = 286,3(3) \text{ pm})$ verbunden. Die Ga–In-Bindungen sind mit der Summe der Elementendradien [27] von 285,8 pm vergleichbar. Je sechs Ga2-

oder sechs In1-Atome umgeben damit das zentrale Ga_{12} -Ikosaeder ikosaedrisch und sind gleichzeitig die Spitzen von zwölf pentagonalen Pyramiden. Von diesen werden je sechs ausschließlich aus Ga-Atomen (zwei Ga2, vier Ga1) und je sechs von vier In1- und zwei Ga3-Atomen gebildet. Bezuglich des zentralen Ga_{12} -Ikosaeders ordnen sich je drei der aus Ga-Atomen gebildeten pentagonalen Pyramiden über den zwei gegenüberliegenden Dreieckflächen aus Ga2-Atomen an. Zusammen mit den sechs pentagonalen Pyramiden aus Ga- oder In-Atomen in der Äquatorebene resultiert ein $(\text{Ga,In})_{84}$ -Samson-Polyeder ($18\text{Ga1} + 30\text{Ga2} + 12\text{Ga3} + 24\text{In1}$; Abb. 2), das dem B_{84} -Polyeder im β -rhomboedrischen Bor [28] entspricht. Dieses Polyeder lässt sich in einer gleichwertigen Beschreibung durch Verknüpfung von 20 über drei gemeinsame Sechseckflächen verknüpfte, abgestumpfte $(\text{Ga,In})_{12}$ -Tetraeder erzeugen. Die ausschließlich aus Ga-Atomen aufgebauten pentagonalen Pyramiden bilden die Kappen angrenzender Ikosaeder, die gleichzeitig auch Zentren benachbarter $(\text{Ga,In})_{84}$ -Polyeder sind. Aus dieser Anordnung resultiert zum einen eine Durchdringung der Samson-Polyeder, zum anderen eine Verknüpfung der Samson-Polyeder über sechs gemeinsame Sechseckflächen (Abb. 3).

Abb. 2. Samson-Polyeder aus 60 Ga- und 24 In-(84 In)-Atomen in $\text{Na}_{17}\text{Ga}_{29}\text{In}_{12}$ ($\text{K}_{17}\text{In}_{41}$). Das Ga_{12} -(In_{12})-Ikosaeder im Zentrum ist als Polyeder dargestellt.

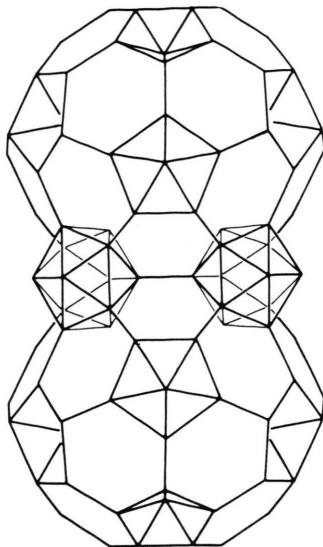


Abb. 3. Verknüpfung zweier Samson-Polyeder über eine gemeinsame Sechseckfläche in $\text{Na}_{17}\text{Ga}_{29}\text{In}_{12}$ ($\text{K}_{17}\text{In}_{41}$) sowie die beiden daraus resultierenden $\text{Ga}_{12}(\text{In}_{12})$ -Ikosaeder.

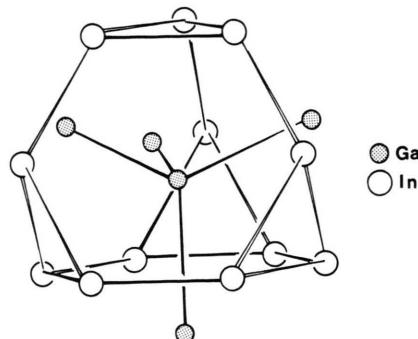


Abb. 4. Abgestumpftes Tetraeder in $\text{Na}_{17}\text{Ga}_{29}\text{In}_{12}$ ($\text{K}_{17}\text{In}_{41}$) aus $\text{In}1$ -($\text{In}5$)-Atomen mit $\text{Ga}4$ -($\text{In}4$)-Atomen im Zentrum und $\text{Ga}3$ -($\text{In}3$)-Atomen über den vier Sechseckflächen.

Diese Art der Verknüpfung bedingt weiterhin ausschließlich aus $\text{In}1$ -Atomen gebildete abgestumpfte In_{12} -Tetraeder mit In – In -Abständen von 302,0(3) und 302,7(3) pm, die über $\text{Ga}1$ – $\text{In}1$ -Bindungen ($d_{(\text{Ga}1-\text{In}1)} = 286,3(3)$ pm) von zwölf Ga_{12} -Ikosaedern umgeben sind. Die Ga_{12} -Ikosaeder sind ihrerseits von sechs Ikosaedern und sechs abgestumpften In_{12} -Tetraedern umgeben. Über den vier Sechseckflächen des abgestumpften In_{12} -Polyeders sind vier $\text{Ga}3$ - und im Zentrum ein $\text{Ga}4$ -Atom (Abb. 4) positioniert. Die Abstände $\text{In}1$ – $\text{Ga}3$ und $\text{In}1$ – $\text{Ga}4$ betragen 331,5(8) bzw. 354,6(6) pm und sind damit bezüglich der Summe der Elementaradien von 285,8 pm (s.o.) erheblich aufgeweitet. Ebenfalls deutlich länger als im Element (größter Abstand 279,2 pm [27]) sind die Abstände der Ga -Atome untereinander. So bilden die $\text{Ga}4$ -Atome in den Zentren der In_{12} -Tetraeder mit den vier die Sechseckflächen überkappenden $\text{Ga}3$ -Atomen große GaGa_4 -Tetraeder ($d_{\text{Ga}4-\text{Ga}3} = 321,1(6)$ pm), die durch kürzere $\text{Ga}3$ – $\text{Ga}3$ -Wechselwirkungen ($d_{\text{Ga}3-\text{Ga}3} = 301(1)$ pm) mit benachbarten GaGa_4 -Tetraedern eckenverknüpft sind (vgl. Abb. 4).

Eine Berücksichtigung der Ga -Atome über den Sechseckflächen und im Zentrum führt zu Ga -zen-

trierten $[\text{In}_{12}\text{Ga}_4]$ -Frank-Kasper-Polyedern, die ausschließlich Dreiecke als Begrenzungsflächen haben und aus den Laves-Phasen bekannt sind. Ebenfalls einen Bezug zu den Laves-Phasen liefert die Anordnung der Zentren der Ikosaeder und der Frank-Kasper-Polyeder. Die Zentren der Ikosaeder besetzen die Positionen der Cu -Atome im MgCu_2 -Typ (Abb. 5) und bilden Kagomé-Netze,

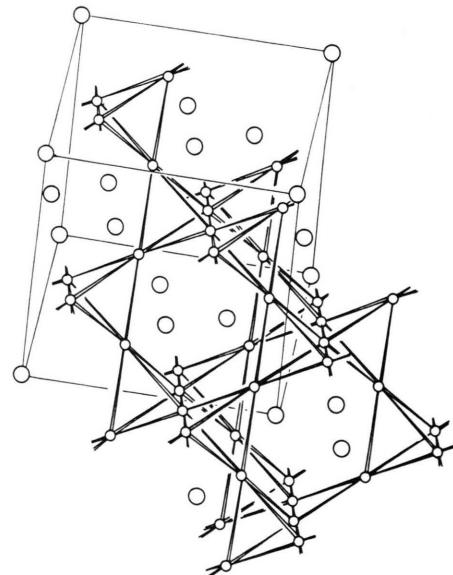


Abb. 5. Anordnung der Schwerpunkte der Ga_{12} -(In_{12})-Ikosaeder (kleine leere Kreise) und der Schwerpunkte der abgestumpften In_{12} -Tetraeder (große leere Kreise) in $\text{Na}_{17}\text{Ga}_{29}\text{In}_{12}$ ($\text{K}_{17}\text{In}_{41}$), analog den Positionen der Mg - bzw. Cu -Atome im MgCu_2 -Strukturtyp.

während die Zentren der $[In_{12}Ga_4]$ -Frank-Kasper-Polyeder die Positionen der Mg-Atome einnehmen.

In der isotypen Verbindung $K_{17}In_{41}$ werden die Ikosaeder aus In 1- und In 2-Atomen gebildet. Die In–In-Abstände liegen im Bereich von 295,6(2) bis 309,7(2) pm (vgl. Tab. II) und sind mit entsprechenden Abständen in $K_{21,33}In_{39,67}$ [26] von 298,2 bis 312,7 pm vergleichbar. Die abgestumpften In_{12} -Tetraeder in $K_{17}In_{41}$ werden aus In 5-Atomen gebildet, in deren Zentren In 4-Atome und über deren Sechseckflächen In 3-Atome positioniert sind. Beim Übergang von $Na_{17}Ga_{29}In_{12}$ zu $K_{17}In_{41}$ werden die abgestumpften In_{12} -Tetraeder verzerrt und aufgeweitet. In der Gallium-Verbindung sind die Abstände In–In mit 302,0(3) und 302,7(3) pm sehr gleichmäßig, dagegen betragen die entsprechenden Abstände in $K_{17}In_{41}$ 309,5(3) bzw. 339,7(3) pm. Darüber hinaus wird für die tetraedrisch von In 3-Atomen koordinierten In 4-Atome ein inverses Abstandsverhalten beobachtet. So lassen sich die Abstände vom Zentrum (In 4-Atome) des abgestumpften In_{12} -Tetraeders zu den überkappenden In 3-Atomen von 335,3(3) pm mit jenen im Element [27] von 337 pm vergleichen. Dagegen deuten die Abstände von 379,1(6) pm zwischen zwei In 3-Atomen nur noch auf eine schwache Wechselwirkung hin.

Die Alkalimetallatome sind über allen Dreieckflächen der $Na_{17}Ga_{29}In_{12}$ - bzw. $K_{17}In_{41}$ -Ikosaeder positioniert und besetzen die Zentren der abgestumpften Tetraeder ($KZ = 12$), die gleichzeitig die Samson-Polyeder bilden. Die Abstände zwischen

Alkalimetall- und Erdmetallatomen liegen in $Na_{17}Ga_{29}In_{12}$ in einem Bereich von 330,6(5) bis 339,8(5) pm. Bedingt durch die Positionierung der Alkalimetallatome über den Dreieckflächen der $Na_{17}Ga_{29}In_{12}$ -Ikosaeder resultieren Pentagonaldodekaeder (Abb. 6), die über sechs ihrer zwölf Fünfeckflächen zu einer dreidimensionalen Clathrat II-analogen Anordnung verknüpft sind [29]. Die nächsten Na–Na-Abstände umfassen einen Bereich von 343(1) bis 366(2) pm. Sie sind etwas kleiner als im Element und deuten auf einen Übergang zum kleineren Kation hin.

Diskussion

$Na_{17}Ga_{29}In_{12}$ - bzw. $K_{17}In_{41}$ -Ikosaeder, wie sie in $Na_{17}Ga_{29}In_{12}$ und $K_{17}In_{41}$ beobachtet werden, treten ebenfalls in den alkaliarmen Galliden und Indiden Na_7Ga_{13} –I [30], Na_7Ga_{13} –II [31], $Na_{22}Ga_{39}$ [32], K_3Ga_{13} [33] sowie $Na_{4,95}In_{9,22}$ [34] ($Na_{15}In_{27,6}$ [9]) und $Na_7In_{11,8}$ [35] auf. Von diesen lassen sich die Gallide mit den Wade-Regeln in Kombination mit der (8-N)-Regel elektrovalent interpretieren und so im weitesten Sinne den Zintl-Phasen zuordnen. Dagegen lassen sich die Indide nicht mehr exakt nach gängigen Valenzkonzepten beschreiben.

Als weitere Strukturelemente treten von Alkalimetall- bzw. Erdmetallatomen besetzte, abgestumpfte Tetraeder auf. Diejenigen Tetraeder, deren Zentren ausschließlich von Alkalimetallatomen besetzt werden, bilden die Samson-Polyeder, die von Erdmetallatomen besetzten ($In_{12}Ga_4$)-Polyeder entsprechen Frank-Kasper-Polyedern, wie sie um die großen Atome der Laves-Phasen, z. B. $MgCu_2$, gefunden werden.

Eine weitestgehende strukturelle Übereinstimmung von $Na_{17}Ga_{29}In_{12}$ und $K_{17}In_{41}$ liegt mit dem erst kürzlich charakterisierten $Na_{35}Cd_{24}Ga_{56}$ [36] vor. In $Na_{35}Cd_{24}Ga_{56}$ werden die Ikosaeder ebenfalls ausschließlich aus Ga-Atomen, die Frank-Kasper-Polyeder dagegen aus 16 Cd/Ga-Atomen in statistischer Besetzung aufgebaut; die Zentren aller abgestumpften Tetraeder werden jedoch ausschließlich von Alkalimetall-Atomen besetzt. Nach an $Na_{35}Cd_{24}Ga_{56}$ durchgeföhrten Extended-Hückel-MO-Berechnungen benötigen $[Ga/Cd]_{16}$ -Polyeder 36 Elektronen (und 16 Elektronen für „Exo Bonds“), so daß sie von den Autoren als „nido-Cluster mit $(2n+4)$ -Gerüstelektronen“ inter-

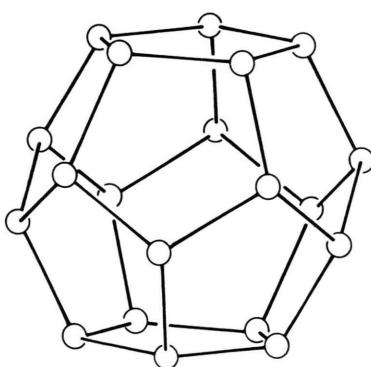


Abb. 6. Pentagonales Dodekaeder aus Alkalimetallatomen in $Na_{17}Ga_{29}In_{12}$ ($K_{17}In_{41}$). Das zentrale Ikosaeder ist nicht dargestellt.

pretiert werden. Für die Ikosaeder ergeben sich 26 Gerüstelektronen und 12 Elektronen für die „Exo Bonds“, so daß sich für 16 Ikosaeder und 8 $[Ga/Cd]_{16}$ -Polyeder pro Elementarzelle ein Gesamtelektronenbedarf von 1024 errechnet. Mit Cadmium als Zweielektronendonator stehen diesem allerdings nur 1004 Valenzelektronen gegenüber, es resultiert ein Defizit von 20 Elektronen (vgl. Tab. III). Dieses Elektronendefizit wird nach Meinung der Autoren durch einen Abzug von Elektronen aus den Interpolyeder-Bindungen ausgeglichen. Die Bindungen werden als „hypoelktronisch“ im Vergleich zur klassischen Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung bezeichnet.

In $Na_{17}Ga_{29}In_{12}$ (bzw. $K_{17}In_{41}$) stehen bei acht Formeleinheiten 1120 Valenzelektronen zur Verfügung. Eine analoge Anwendung der elektronischen Beschreibung auf die Anionenteilstruktur von $Na_{17}Ga_{29}In_{12}$ (bzw. $K_{17}In_{41}$) ohne Berücksichtigung der acht Ga4-Atome ($Na_{17}Ga_{29}In_{12}$) bzw. acht In4-Atome ($K_{17}In_{41}$) in den Zentren der Frank-Kasper-Polyeder führt ebenfalls zu 1024 Gesamtelektronen. Demgegenüber stehen bei 136 Alkalimetallatomen und 320 Erdmetallatomen pro Elementarzelle 1096 Valenzelektronen zur Verfügung. Bei Interpretation der Ga4- bzw. In4-Atome als Einelektronendonator in den Zentren der abgestumpften Tetraeder als Ga^+ bzw. In^+ (analog Na^+ in $Na_{35}Cd_{24}Ga_{56}$) resultiert damit ein Elektronenüberschuß von 80 Elektronen (vgl. Tab. III, a).

Eine formale Betrachtung der Ga4- bzw. In4-Atome im Sinne der Zintl-Regel als isoliert und damit fünfach negativ geladen würde den Gesamtelektronenbedarf auf 1064 (= 1024 + 8 × 5) erhöhen (vgl. Tab. III, b) und somit den Elektronenüberschuß auf 56 Elektronen reduzieren. Dagegen sprechen aber neben der hohen Formalladung von -5 auch die Abstände Ga3–Ga3 bzw. Ga3–Ga4, denen bei Werten von 301(1) bzw. 321,1(6) pm (vgl. längster Abstand im Element [27] 279,2 pm) allenfalls Teilbindungscharakter zugestanden werden kann.

Eine Alternative in der Elektronenbilanz ergibt sich auf der Basis der kürzesten Erdmetall–Erdmetall-Abstände. So weisen die In1-Atome in $Na_{17}Ga_{29}In_{12}$ eine verzerrt tetraedrische Koordination aus drei gleichnamigen und einem Ga1-Atom auf. Nach dem Zintl-Klemm-Konzept ergibt sich für die vierbindigen In1-Atome, die pro Elementarzelle acht abgestumpfte In_{12}^- -Tetraeder aufbauen, jeweils eine negative Ladung (insgesamt 96 Elektronen). Werden die 32 Ga3-Atome über den Sechseckflächen und die acht Ga4-Atome im Zentrum bezüglich ihrer kürzesten Abstände als zwei bzw. vierbindig betrachtet, so errechnet sich nach der (8-N)-Regel für diese Atome ein Elektronenbedarf von $32 \times 3 + 8 \times 1 = 104$ Elektronen. Insgesamt ergibt sich pro Elementarzelle mit den 32 Elektronen für 16 Ikosaeder ein Gesamtbedarf von 232 (104 + 96 + 32) Elektronen, dem lediglich 136 Valenzelektronen vom Natrium gegenüberste-

	$Na_{17}Ga_{29}In_{12}$ nach Zintl/Klemm und Wade	$Na_{35}Cd_{24}Ga_{56}$ nach Wade und EHMO	$Na_{17}Ga_{29}In_{12}$ analog $Na_{35}Cd_{24}Ga_{56}$	
Ga_{12} -Ikosaeder (Cd/Ga) ₁₆ -Polyeder (Ga/In) ₁₆ -Polyeder	16×2	16×38 8×52	16×38 8×52	16×38 8×52
Ga_3 (zweibdg.)	32×3			
Ga_4 (vierbdg.)	8×1			
In_1 (vierbdg.)	96×1			
Ga^{4-} (isoliert)				8×5
Elektronenbedarf	232	1024	1024	1064
Σ Valenzelektronen	136	1004		1120
Σ Valenzelektronen mit (Ga_4) ⁺ (isoliert)			1104	
Differenz	-96	-20	+80	+56

Tab. III. Ladungs- bzw. Elektronenbilanz für $Na_{17}Ga_{29}In_{12}$ ($K_{17}In_{41}$) nach den Valenzkonzepten von Zintl/Klemm sowie Wade in Verbindung mit Externed-Hückel-MO-Berechnungen (EHMO) und Vergleich mit $Na_{35}Cd_{24}Ga_{56}$ [36].

hen. Bei vollständigem Ladungsübertrag würde ein Defizit von 96 Elektronen (Tab. III) oder $96/136 = 0,71$ Elektronen pro nicht an den Ikosaedern beteiligten Erdmetallatomen resultieren. Eine Interpretation in diesem Sinne würde den längeren Erdmetallabständen Teilbindungscharakter zuschreiben und das Elektronendefizit zumindest qualitativ erklären.

Elektronendefizite, die bei der Interpretation der Strukturen nach dem Zintl-Klemm-Konzept auftreten und damit vergleichbares elektronisches Verhalten aufweisen, werden auch in den intermediären Erdalkalimetallgalliden $\text{Ca}_{11}\text{Ga}_7$ [37] und Sr_8Ga_7 , Ba_8Ga_7 sowie in Sr_8Al_7 [38] beobachtet. In $\text{Ca}_{11}\text{Ga}_7$ liegen pro Formeleinheit ein $[\text{Ga}_4]^{8-}$ -Tetraeder und drei isolierte Ga-Atome vor, die nach dem Zintl-Klemm-Konzept fünffach negativ geladen sein sollten. Den 23 negativen Ladungen stehen jedoch nur 22 Elektronen vom Calcium gegenüber. In Sr_8Ga_7 befinden sich neben $[\text{Ga}_4]^{8-}$ -Tetraedern plane, nach dem Zintl-Klemm-Konzept neunfach negativ geladene $[\text{Ga}_3]$ -Baueinheiten vor. Den resultierenden 17 negativen Ladungen der Anionen stehen jedoch nur 16 Valenzelektronen der Kationen gegenüber. In der Kristallstruktur von Hochdruck-LiGe [39] bilden zwei- und vierbindige Ge-Atome (Verhältnis 2:1) Schichten aus gewellten kondensierten Achttringen. Nach dem Zintl-Konzept ergibt sich für die Ge-Teilstruktur eine vierfach negative Ladung. Dieser stehen jedoch nur drei Lithiumatome gegenüber, so daß LiGe nicht mehr als Zintl-Phase

aufgefaßt werden kann. Durch zwei zusätzliche Ge-Nachbarn in größerem Abstand ergibt sich für die zweibindigen Ge-Atome eine verzerrt quadratisch planare Koordination. Bandstrukturrechnungen an LiGe [40] zeigen, daß diesen weiten Kontakten ein schwacher Bindungsanteil zukommt.

Mit $\text{Na}_{17}\text{Ga}_{29}\text{In}_{12}$ und $\text{K}_{17}\text{In}_{41}$ liegen Verbindungen vor, die weder allein mit dem Zintl-Klemm-Konzept noch in Kombination mit den Wade-Regeln als elektrovalent interpretiert werden können. Beide Verbindungen sind praktisch isotyp zu $\text{Na}_{35}\text{Cd}_{24}\text{Ga}_{56}$, wobei In-Atome durch das im Periodensystem unmittelbar benachbarte Übergangsmetall Cadmium ersetzt werden können. Dieser Befund kann als Hinweis auf einen Übergang von den elektrovalent zu interpretierenden Gallium-Verbindungen zu den Verbindungen mit mehr metallischem Bindungscharakter gewertet werden. Gleichzeitig geht die definierte und einfache Zuordnung der Valenzelektronen in der Anionenteilstruktur verloren.

In die gleiche Richtung deutet ebenfalls die Koordination der Alkalimetallatome, die die Zentren der abgestumpften Tetraeder (KZ 12) besetzen und damit eine Umgebung aufweisen, wie sie in den typisch metallischen Verbindungen der Laves-Phasen auftreten.

Herrn Prof. Dr. R. Kniep danken wir für anregende Diskussionen. Der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt danken wir für ihre Unterstützung.

- [1] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* **85**, 742 (1973).
- [2] H. Schäfer, B. Eisenmann, *Rev. Inorg. Chem.* **3**, 29 (1981).
- [3] H. Schäfer, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **15**, 1 (1985).
- [4] R. Nesper, *Prog. Solid State Chem.* **15**, 1 (1990).
- [5] E. Zintl, G. Woltersdorf, *Z. Elektrochem.* **41**, 876 (1935).
- [6] E. Zintl, G. Brauer, *Z. Phys. Chem.* **B20**, 245 (1933).
- [7] E. Zintl, S. Neumayr, *Z. Phys. Chem.* **B20**, 272 (1933).
- [8] E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem.* **B16**, 195 (1932).
- [9] S. C. Sevov, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **103**, 114 (1993).
- [10] J. F. Smith, D. A. Hansen, *Acta Crystallogr.* **B32**, 836 (1967).
- [11] U. Frank-Cordier, G. Cordier, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **37b**, 127 (1982).
- [12] G. Bruzzone, *Acta Crystallogr.* **B25**, 1206 (1969).
- [13] C. Belin, M. Tillard-Charbonnel, *Prog. Solid State Chem.* **22**, 59 (1992).
- [14] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **18**, 1 (1976).
- [15] M. Tillard-Charbonnel, C. Belin, *J. Solid State Chem.* **90**, 270 (1991).
- [16] M. Audier, J. Pannetier, M. Leblanc, C. Janot, J. M. Lang, B. Dubost, *Physica B* **153**, (1988).
M. Audier, C. Janot, M. De Boissieu, B. Dubost, *Philos. Mag. B* **60(4)**, 437 (1989).
- [17] G. Cordier, V. Müller, *Z. Naturforsch.* **48b**, 754 (1993).
- [18] S. C. Sevov, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **30**, 4877 (1991).
- [19] S. C. Sevov, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **31**, 1895 (1992).
- [20] G. Cordier, V. Müller, *Z. Kristallogr.* **205**, 306 (1993).
- [21] G. Cordier, V. Müller, R. Fröhlich, *Z. Kristallogr.* **203**, 148 (1993).
- [22] G. Cordier, V. Müller, *Z. Kristallogr.* **205**, 133 (1993).
- [23] G. Cordier, V. Müller, *Z. Kristallogr.* **205**, 353 (1993).
- [24] L. M. Gelato, E. Parthé, *Structure TIDY, a Program for Standardization of Structure Data*, *J. Appl. Cryst.* **20**, 139 (1987).
- [25] M. Tillard-Charbonnel, C. Belin, M. H. Herzog-Cance, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **25**, 329 (1988).
- [26] G. Cordier, V. Müller, *Z. Kristallogr.* **198**, 302 (1992).
- [27] J. Donohue, *The Structures of the Elements*, John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto (1974).
- [28] J. L. Hoard, D. B. Sullenger, C. H. L. Kennard, R. E. Hughes, *J. Solid State Chem.* **1**, 268 (1970).
- [29] W. Carrillo-Cabrera, N. Caroca-Canales, H. G. v. Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620**, 247 (1994).
- [30] U. Frank-Cordier, G. Cordier, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **37b**, 119 (1982).
- [31] U. Frank-Cordier, G. Cordier, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **37b**, 127 (1982).
- [32] R. G. Ling, C. Belin, *Acta Crystallogr.* **B32**, 1101 (1982).
- [33] C. Belin, *Acta Crystallogr.* **B36**, 1339 (1980).
- [34] G. Cordier, V. Müller, *Z. Kristallogr.* **205**, 306 (1993).
- [35] S. C. Sevov, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **31**, 1895 (1992).
- [36] M. Tillard-Charbonnel, C. Belin, *Mat. Res. Bull.* **27**, 1277 (1992).
- [37] M. L. Fornasini, F. Merlo, *Z. Kristallogr.* **187**, 111 (1989).
- [38] M. L. Fornasini, *Acta Crystallogr.* **C39**, 943 (1983).
- [39] J. Evers, G. Oehlinger, G. Sextl, H.-O. Becker, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26**, 76 (1987).
- [40] P. Sherwood, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 2281 (1990).