

## NaK<sub>9</sub>Tl<sub>13</sub>: Eine neue Verbindung an der Zintl-Grenze mit isolierten, von Thallium besetzten Tl<sub>12</sub>-Ikosaedern

NaK<sub>9</sub>Tl<sub>13</sub>: A New Compound at the Zintl Border with Isolated Tl<sub>12</sub> Icosahedra, Centered by Tl Atoms

Gerhard Cordier\*, Volker Müller

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

Z. Naturforsch. **49b**, 935–938 (1994); eingegangen am 14. Februar 1994

Crystal Structure, Intermetallic Compound, Sodium, Potassium, Thallium

NaK<sub>9</sub>Tl<sub>13</sub> ( $a = 1152.0(1)$  pm,  $Im\bar{3}$ ,  $Z = 1$ ,  $R1 = 0.029$ ,  $wR2 = 0.0724$ ) has been prepared from the elements and characterized by single crystal X-ray diffraction. The title compound contains isolated Tl<sub>12</sub> icosahedra, which are centered by Tl atoms. The icosahedra are in an  $\alpha$ -W-type arrangement.

### Einleitung

Die Verbindungen der Alkalimetalle mit Gallium lassen sich mit Hilfe des Zintl-Konzepts und der Wade-Regeln elektrovalent interpretieren [1]. Die Reaktion der Alkalimetalle mit den schweren Homologen der 13. Gruppe führt zu Verbindungen der Zusammensetzung M<sub>8</sub>X<sub>11</sub> (M = K, Rb; X = In, Tl) [2, 3], in denen nach Extended-Hückel-MO-Rechnungen isolierte [X<sub>11</sub>]<sup>7-</sup>-Cluster vorliegen; das zusätzliche Elektron pro Formeleinheit besetzt die bindenden HOMO-Bereiche von Alkali- und Erdmetall. Strukturen, die sich etwa von dichtesten Kugelpackungen oder den Laves-Phasen ableiten, werden auch bei Verbindungen der Alkalimetalle mit Thallium, dem Element mit dem am stärksten ausgeprägten metallischen Charakter der Erdmetallreihe, nicht gefunden. In der Kristallstruktur von K<sub>49</sub>Tl<sub>108</sub> [4] bilden die Thalliumatome Tl<sub>84</sub>-Cluster, wie sie auch im  $\beta$ -rhomboedrischen Bor vorliegen. Die intermediären Verbindungen der Alkalimetalle mit den schweren Homologen der Gruppe 13 lassen sich nicht mehr nach strengen Valenzvorstellungen interpretieren, wie Hückel-Rechnungen am Beispiel von KTI [5] zeigen: Die Struktur enthält [Tl<sub>6</sub>]<sup>6-</sup>-Oktaeder mit einer Valenzelektronenzahl von 24, die zumindest in der Nähe des Idealwertes von den 26 Elektronen liegt, wie sie nach den Wade'schen Regeln für

isolierte *closo*-Cluster mit  $2n+2$ -Skelettelektronen und  $2n$  Elektronen für die *exo*-Bindungen, gefordert werden. Diese Verbindungen tolerieren eine gewisse Bandbreite in ihren Elektronenzahlen, wie die enge Strukturbeziehung zwischen Na<sub>17</sub>Ga<sub>29</sub>In<sub>12</sub> [6] und Na<sub>35</sub>Cd<sub>24</sub>Ga<sub>56</sub> [7] zeigt, wobei Indium – bei weitgehend gleichbleibender Struktur – durch das im Periodensystem benachbarte Cadmium ersetzt werden kann.

Mit NaK<sub>9</sub>Tl<sub>13</sub> konnte nun eine Verbindung dargestellt und röntgenographisch charakterisiert werden, die mit isolierten von zusätzlichen Thalliumatomen zentrierten Tl<sub>12</sub>-Ikosaedern ein Strukturelement enthält, das typisch für intermetallische Phasen vom Typ NaZn<sub>13</sub> ist.

### Experimentelles

Zur Darstellung von NaK<sub>9</sub>Tl<sub>13</sub> wurden Gemenge der Elemente Na:K:Tl im Verhältnis 1:1:3 unter Argon in Korundtiegel eingewogen, mit 50 K/h auf 870 K aufgeheizt und anschließend innerhalb von 40 h auf R.T. abgekühlt. Es entstanden silbermetallisch glänzende Reguli, aus denen muschelartig brechende Einkristalle isoliert werden konnten. Röntgenpulveraufnahmen zeigten neben Reflexen von NaK<sub>9</sub>Tl<sub>13</sub> lediglich Reflexe von Thallium mit geringer Intensität. Nach EDX-Analysen enthielten röntgenographisch untersuchte Einkristalle ausschließlich Natrium, Kalium und Thallium.

\* Sonderdruckanforderungen an Dr. G. Cordier.

Tab. I. Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung sowie kristallographische Daten von NaK<sub>9</sub>Tl<sub>13</sub>\*.

Kristallographische Daten						
Kristallsystem	kubisch					
Raumgruppe	Im 3					
Gitterkonstanten [pm]	1152,0(1)					
VEZ [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	1528,8(2)					
Dichte (röntg.) [g/cm <sup>3</sup> ]	6,481					
Zahl der Formeleinheiten	2					
Datensammlung						
Diffraktometer	Vierkreis Siemens P4 (MoK <sub>α</sub> -Strahlung)					
Gitterkonstanten	jeweils aus den Winkelwerten von 25 ausgewählten, zentrierten Reflexen					
Zahl der gemessenen Reflexe	2868					
Zahl der unabhängigen Reflexe (= Zahl der zur Verfeinerung herangezogenen Reflexe)	426					
Korrekturen	Psi-scan					
μ(MoK <sub>α</sub> ) [cm <sup>-1</sup> ]	694,5					
R1	0,042					
wR2	0,0724					
Güte der Verfeinerung	0,992					
Lösung der Struktur	SHELXS-86					
Verfeinerung der Struktur	SHELXL-93					
Atom- und Auslenkungsparameter						
24 Tl1 auf 24g	0	y	z	y = 0,24176(7) z = 0,14152(7)	U <sub>11</sub> = 265 U <sub>22</sub> = 347 U <sub>33</sub> = 273	U <sub>12</sub> = -70 U <sub>13</sub> = U <sub>23</sub> = 0
2 Tl2 auf 2a	0	0	0		U <sub>11</sub> = U <sub>22</sub> = U <sub>33</sub> = 219 U <sub>12</sub> = U <sub>13</sub> = U <sub>23</sub> = 0	
12 K1 auf 12e	x	0	1/2	x = 0,3291(6)	U <sub>11</sub> = 315 U <sub>22</sub> = 589 U <sub>33</sub> = 376	U <sub>12</sub> = U <sub>13</sub> = U <sub>23</sub> = 0
2 Na1/6 K2 auf 8c	1/4	1/4	1/4		U <sub>11</sub> = U <sub>22</sub> = U <sub>33</sub> = 446 U <sub>12</sub> = U <sub>13</sub> = U <sub>23</sub> = 0	
U <sub>ij</sub> = exp[-2π <sup>2</sup> [(ha*) <sup>2</sup> U <sub>11</sub> + ... + 2hka*b*U <sub>12</sub> + ...]]						

\* Weitere Angaben zur Strukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58216, der Autoren und des Zeitschriftenzitats bezogen werden.

## Strukturbestimmung

Für die Strukturbestimmung wurde ein leistenförmiges Kristallbruchstück (0,07×0,07×0,12 mm) ausgewählt. Precessionaufnahmen (MoK<sub>α</sub>) zeigten ein Gitter kubischer Symmetrie mit den Auslöschungsbedingungen  $h+k+l$  nur vorhanden für  $h+k+l = 2n$ . Damit sind die Raumgruppen Im 3m, I43m, I432, Im 3 und I2<sub>1</sub>3 vereinbar.

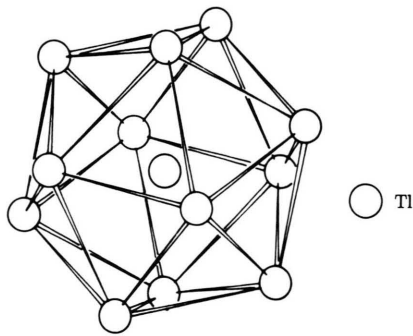
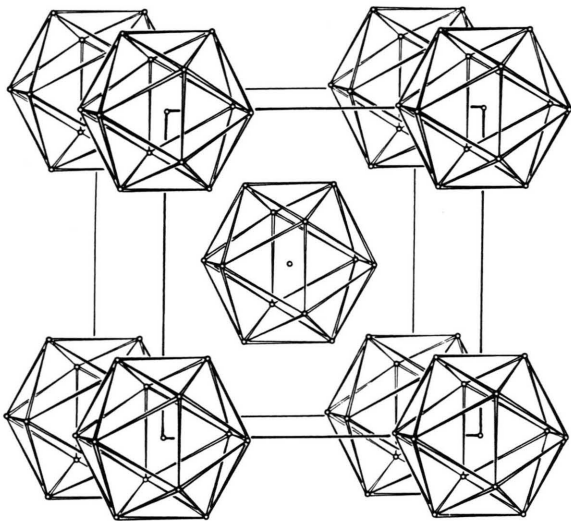
Zur Strukturbestimmung werden die Intensitäten an einem Siemens-Vierkreisdiffraktometer P4 (MoK<sub>α</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator) gemessen. Die Daten wurden bezüglich Polarisierung und Lorentz-korrigiert, die Absorption empirisch berücksichtigt. Nähere Angaben zur Struktur-

analyse und kristallographische Daten sind in Tab. I zusammengefaßt.

Die Lösung der Struktur gelang über direkte Methoden [8] in der Raumgruppe Im 3. Nach anisotroper Behandlung der thermischen Auslenkungsparameter und einer statistischen Besetzung der Lage 8c mit Natrium und Kalium konvergierte der Richtigkeitsfaktor (R1) gegen 0,042. Die Foursiersynthese zeigte maximale Restelektronendichten von  $2,07 \cdot 10^{-6} \text{ e}^-/\text{pm}^3$ .

## Strukturbeschreibung

In der Kristallstruktur von NaK<sub>9</sub>Tl<sub>13</sub> werden die Tl2-Atome von zwölf Tl1-Atomen in Abständen

Abb. 1. Isolierte, von Thallium zentrierte Tl<sub>12</sub>-Ikosaeder in NaK<sub>9</sub>Tl<sub>13</sub>.Abb. 2. Anordnung der Tl-Ikosaeder in NaK<sub>9</sub>Tl<sub>13</sub>.

von 322,9(1) pm ikosaedrisch umgeben (Abb. 1). Die Abstände der zwölf Tl1-Atome untereinander betragen 326,0(1) pm und 343,0(1) pm (vgl. Tab. II). Sie sind damit größer als vergleichbare Ikosaederabstände in K<sub>49</sub>Tl<sub>108</sub> (312,7 pm bis 321,9 pm), jedoch kürzer als in elementarem Thallium (348 pm) [9]. Die Cluster besetzen die Positionen der Wolfram-Atome im  $\alpha$ -W-Strukturtyp (Abb. 2) und werden durch Alkalimetallatome voneinander getrennt. Die kürzesten Abstände der Ikosaeder untereinander betragen 526 pm.

Die Kaliumatome bilden ein Gerüst aus abgestumpften Oktaedern (analog den Si-Atomen etwa im Ultramarin), das durch je vier K1-Atome auf allen Flächen der kubischen Elementarzelle aufgespannt wird. Die Quadrate dieser Poly-

Tab. II. Abstände [pm] und Winkel [°] in NaK<sub>9</sub>Tl<sub>13</sub>.

Tl1–Tl1	326,0(1)	Tl1–Tl1–Tl1	59,9
Tl1–Tl1	343,0(1)4*	Tl1–Tl1–Tl1	56,8
		Tl1–Tl1–Tl1	61,6
Tl2–Tl1	322,9(1)12*	Tl1–Tl1–Tl1	61,6 2*
K1–Tl1	367,2(3)2*	Tl1–Tl2–Tl1	180,0
K1–Tl1	392,4(2)4*		
K1–Tl1	421,1(2)2*	K1–K1–K1	54,9 2*
K1–K1	395(1)	K1–K1–K1	125,1 2*
K1–Na1/K2	417,2(2)4*		
K1–K1	427,2(2)4*		
Na1/K2–Tl1	314,1(1)6*		
Na1/K2–K1	417,2(6)6*		

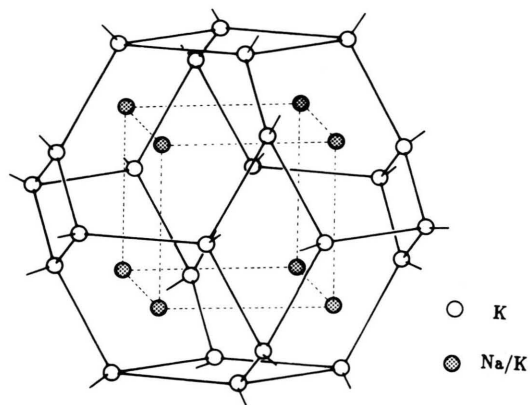


Abb. 3. Verzerrtes Kuboktaeder aus K-Atomen mit den Na/K-Atomen über den Sechseckflächen (Würfel aus Na/K-Atomen durch unterbrochene Linien hervorgehoben).

eder sind dabei zu Rauten (Kantenlänge: 427,2(2) pm; Winkel: 125,1 bzw. 54,9°) verzerrt (Abb. 3), so daß paarweise kürzere und längere Abstände K1–K1 von 395(1) bzw. von 758(1) pm resultieren. Die kürzeren Abstände sind damit länger als in K<sub>8</sub>Tl<sub>11</sub> (374 pm), in dem nach Bandstrukturrechnungen K<sup>+</sup>-Ionen vorliegen.

In den Zentren der Sechseckflächen der abgestumpften Oktaeder sind zusätzlich Alkalimetall-Atome (Lage 8c Na1/K2) in statistischer Verteilung (im Verhältnis 1:3) positioniert, die Würfel der Kantenlänge 576 pm bilden. Die Na/K-Atome bilden somit untereinander eine  $\alpha$ -Po-Teilstruktur, deren Würfelmitten zu einem Drittel von zentrierten Tl<sub>12</sub>-Ikosaedern und deren verbleibende zwei Drittel von Kalium-Paaren ( $d_{(K1-K1)} = 395(1)$  pm) besetzt sind (Abb. 4).

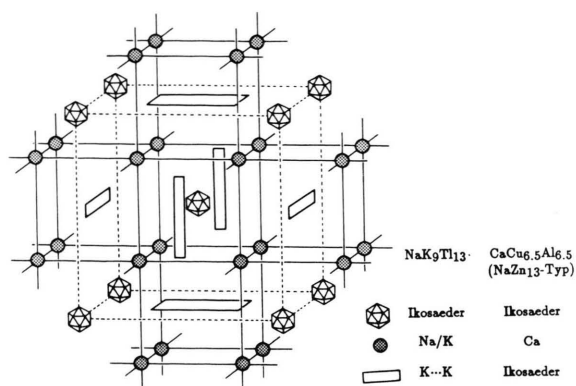


Abb. 4. Struktureller Zusammenhang zwischen dem NaZn<sub>13</sub>-Strukturtyp und NaK<sub>9</sub>Tl<sub>13</sub> (schematisch).

Besetzte Ikosaeder sind in intermetallischen Phasen ein weit verbreitetes Bauelement. Im NaZn<sub>13</sub>- oder im La<sub>6</sub>Co<sub>11</sub>Ga<sub>3</sub>-Typ treten über *exo*-Bindungen verknüpfte Ikosaeder auf. In CaCu<sub>6.5</sub>Al<sub>6.5</sub> (NaZn<sub>13</sub>-Typ) [10] sind die (Cu,Al)<sub>12</sub>-Ikosaeder von sechs weiteren Ikosaedern umgeben, wobei die Kanten jeweils benachbarter Ikosaeder um 90° gegeneinander gedreht sind und *exo*-Bindungen ausbilden. Aus dieser Anordnung entsteht ein Raumnetz aus über *exo*-Bindungen verknüpften Ikosaedern. Die Ca-Atome bilden wie die Kaliumatome in NaK<sub>9</sub>Tl<sub>13</sub> eine  $\alpha$ -Po-Teilstruktur, in der alle Würfelmitten von Cu-zentrierten (Cu,Al)<sub>12</sub>-Ikosaedern besetzt sind (Abb. 4).

In den erdalkalimetallreicheren Phasen Sr<sub>6</sub>Cu<sub>6.6</sub>Al<sub>7.4</sub> und Ba<sub>6</sub>Cu<sub>6.8</sub>Al<sub>7.2</sub> [11] (La<sub>6</sub>Co<sub>11</sub>Ga<sub>3</sub>-Typ) werden von Cu-zentrierten (Cu,Al)<sub>12</sub>-

Ikosaedern Schichten ausgebildet, die wie in CaCu<sub>6.5</sub>Al<sub>6.5</sub> über *exo*-Bindungen miteinander verknüpft sind und ebenfalls die Zentren von Würfeln aus Sr- bzw. Ba-Atomen besetzen. Zum Unterschied zu CaCu<sub>6.5</sub>Al<sub>6.5</sub> werden die Ikosaederschichten in *c*-Richtung durch Erdalkalimetall-Doppelschichten von einander getrennt. In den Zentren der entstehenden quadratisch antiprismatischen Lücken zwischen zwei Schichten sind isolierte Al-Atome positioniert.

In NaK<sub>9</sub>Tl<sub>13</sub> schließlich werden die von Tl-zentrierten Tl<sub>12</sub>-Ikosaeder durch die Alkalimetallatome vollständig voneinander getrennt, da im Gegensatz zu CaCu<sub>6.5</sub>Al<sub>6.5</sub> (NaZn<sub>13</sub>-Typ) zwei Drittel der Ikosaederpositionen durch die K1-Paare besetzt sind (Abb. 4). Die Erhöhung des Alkalimetallgehaltes führt damit zu einer Isolierung der Ikosaeder. Dies läßt sich im Sinne einer Reduktionsreaktion verstehen, wobei eine Bandstrukturrechnung letztlich Auskunft darüber geben müßte, ob und wieviele Valenzelektronen im Leitungsband enthalten bzw. für die Stabilität des von Tl-Atomen zentrierten Tl-Ikosaeders notwendig sind.

NaK<sub>9</sub>Tl<sub>13</sub> ist damit in den Übergangsbereich einzuordnen, der die Valenzverbindungen (Zintl-Phasen) und die noch elektrovalenten Cluster- und Elektronenmangelverbindungen mit den intermetallischen Phasen verbindet.

#### Dank

Herrn Prof. Dr. R. Kniep und der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung.

- [1] C. Belin, M. Tillard-Charbonnel, Prog. Solid St. Chem. **22**, 59 (1992).
- [2] W. Blase, G. Cordier, V. Müller, U. Häußermann, R. Nesper, M. Somer, Z. Naturforsch. **48b**, 754 (1993).
- [3] S. C. Sevov, J. D. Corbett, Inorg. Chem. **30**, 4875 (1991).
- [4] G. Cordier, V. Müller, Z. Naturforsch. **48b**, 1035 (1993).
- [5] Z. Dong, J. D. Corbett, J. Am. Chem. Soc. **115**, 11299 (1993).
- [6] G. Cordier, V. Müller, Z. Naturforsch. **49b**, 721 (1994).
- [7] M. Tillard-Charbonnel, C. Belin, Mat. Res. Bull. **27**, 1277 (1992).
- [8] G. M. Sheldrick, in G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard (eds): Crystallographic Computing 3, pp. 175–189 Oxford, University Press (1985).
- [9] J. Donohue: The structures of the elements, Wiley, New York (1974).
- [10] G. Cordier, E. Czech, H. Schäfer, Less-Common Met. **108**, 225 (1985).
- [11] F. Merlo, M. L. Fornasini, Acta Crystallogr. **C44**, 1351 (1988).