

ozonide^[10]. Die oben erwähnte tribochemische Labilität der Proben paßt zu diesem Bild.

Der erwartete Paramagnetismus von K_4P_3 wird beobachtet. Allerdings ist die Temperaturabhängigkeit komplex und folgt vor allem nicht einem einfachen Curie-Weiß-Verhalten (Abb. 2), wie z. B. bei den genannten Ozoniden^[10]. Bei 300 K erreicht man zwar ein effektives magnetisches Moment von $\mu = 1.6$ B.M., der Temperaturverlauf läßt jedoch keine Konvergenz beim Wert für $S = 1/2$ erwarten ($\mu = 1.74$ B.M.). Im Gegenteil zeigt die Abhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilität χ^{-1} von der Temperatur nur im Bereich $50 \leq T \leq 100$ K einen Anstieg entsprechend einem Dublettzustand ($S = 1/2$); oberhalb 100 K folgt χ^{-1} dagegen mit guter Genauigkeit dem Verhalten eines Quartettzustands ($S = 3/2$). Erste quantenmechanische Rechnungen^[11] (Hartree-Fock, SCF) zeigen, daß die jeweils tiefstliegenden Dublett- und Quartettzustände annähernd die gleiche Energie haben, so daß eine thermische $^2\Gamma \rightarrow ^4\Gamma$ -Anregung schon bei tiefen Temperaturen möglich erscheint. Der erste Dublett-Dublett-Übergang wird bei etwa 10000 cm^{-1} erwartet. ESR-Messungen (300 K, Pulverprobe, 0.2 mg) lieferten ein Signal bei $g = 2.02$ mit einer Linienbreite von etwa 80 G, aber nur mit 15–20% der erwarteten Intensität (S_0^2 : $g = 2.028$; $160 \text{ G}^{[12]}$). Die Intensitätsverluste wären ebenfalls mit dem Auftreten eines Quartettzustands oder mit einer guten elektrischen Leitfähigkeit erklärbar. Wegen der außerordentlich großen Empfindlichkeit der Verbindung kann aber auch eine partielle Zersetzung der Substanz gerade bei kleinen Einwaagen nicht ausgeschlossen werden, so daß quantitative Aussagen erst durch weitere Untersuchungen gewonnen werden müssen.

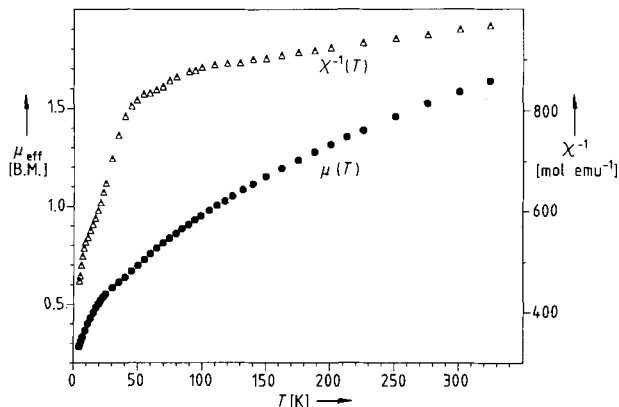


Abb. 2. Änderung der reziproken magnetischen Suszeptibilität χ^{-1} (Δ) und des effektiven magnetischen Moments μ_{eff} (\bullet) mit der Temperatur.

Im FIR-Spektrum werden bei 300 K zwei der drei möglichen Normalschwingungen der P_3 -Einheit beobachtet, die asymmetrische Valenzschwingung bei 438 cm^{-1} und die Deformationsschwingung bei 163 cm^{-1} . Entsprechend der erhöhten Bindungsordnung resultiert eine Verschiebung um $30\text{--}40 \text{ cm}^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zu anderen P-P-Valenzschwingungen.

Eingegangen am 7. September 1988 [Z 2958]

[1] H. G. von Schnering, W. Hönle, *Chem. Rev.* 88 (1988) 243.

[2] D. Korte, *Diplomarbeit*, Universität Münster 1956; *Dissertation*, Universität Münster 1960.

[3] W. Klemm, *Proc. Chem. Soc. (London)* 1958, 329; *Trab. Reun. Int. React. Sólidos*, 3rd, 1956, Vol. 1, S. 447.

- [4] R. P. Santandrea, C. Mensing, H. G. von Schnering, *Thermochim. Acta* 98 (1986) 301.
- [5] Daten zur Kristallstruktur: K_4P_3 ; M_r 249.33; $a = 504.9(1)$, $b = 1119.7(2)$, $c = 1478.8(3) \text{ pm}$; Raumgruppe $Cmcm$ (Nr. 63); $Z = 4$; $V = 125.84 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; $\rho_{\text{ber}} = 1.981 \text{ g cm}^{-3}$; Messung, Auswertung: Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $3.5^\circ < 2\theta < 55.0^\circ$, ω -Scan, variable Meßgeschwindigkeit in Abhängigkeit von I , 296 K; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung; ψ -Scan, sieben Reflexe hkl , Programmsystem SHELX 76, direkte Methoden, kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix, 27 Variable; $N(hkl) = 577$ davon 418 mit $I > 3\sigma(I)$; $R_{\text{iso}} = 0.042$, $R_{\text{anis}} = 0.032$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53310, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] H. Jedlicka, F. Benesovsky, H. Novotny, *Mh. Chem.* 100 (1969) 844.
- [7] H. G. von Schnering, W. Wichelhaus, M. Schulze Nahrup, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 412 (1975) 193.
- [8] H.-P. Abicht, W. Hönle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 519 (1984) 7.
- [9] Vgl. H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* 85 (1973) 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 694; H. G. von Schnering, *ibid.* 93 (1981) 44 bzw. 20 (1981) 33; H. Schäfer, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 15 (1985) 1.
- [10] W. Schnick, M. Jansen, *Angew. Chem.* 97 (1985) 48; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 54; M. Lueken, M. Deussen, M. Jansen, U. Hesse, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 553 (1987) 179.
- [11] U. Wedig, Stuttgart, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] F. Seel, H. J. Guettler, *Z. Naturforsch. B* 30 (1975) 88.

$\text{Na}_x\text{Mg}_{5-x}\text{Ga}_9$, eine neue intermetallische Phase als Bindeglied zwischen Zintl-Phasen und Metallen

Von Reinhard Nesper*

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Binäre Alkalimetallverbindungen mit Elementen der Gruppe 13 wie NaTl gehören zu den klassischen Zintl-Phasen^[1], also Verbindungen mit definierter Zusammensetzung. Ternäre Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle mit Elementen der Gruppe 13 weisen dagegen häufig Phasenbreiten auf; an ihnen können Bindungsverhältnisse in Abhängigkeit von der Valenzelektronenzahl studiert werden. Zum ternären System Na/Mg/Ga sind die binären Randphasen NaGa_4 ^[2], $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$ ^[2,3], $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$ ^[4], Mg_5Ga_2 ^[5], Mg_2Ga ^[6], MgGa ^[7], MgGa_2 ^[8] und Mg_2Ga_5 ^[9] bekannt. Wir haben bei systematischen Untersuchungen des Systems die neue ternäre Verbindung $\text{Na}_x\text{Mg}_{5-x}\text{Ga}_9$ gefunden, die sich nicht von den binären Phasen ableitet. Sie weist eine für intermetallische Verbindungen typische Phasenbreite mit $2 \leq x \leq 3$ auf.

Zur Synthese werden die Gemenge der reinen Elemente in verschweißten Nb-Ampullen auf 1100 K erhitzt und im Verlauf von 24 h abgekühlt. Das metallisch glänzende Produkt ist empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit. Die Verbindung ist nicht duktil, sondern merklich hart und spröde und ähnelt in dieser Hinsicht klassischen Valenzverbindungen und Zintl-Phasen. Sie hat aber einen spezifischen Widerstand, der mit $\rho(300 \text{ K}) \approx 10 \Omega \text{ cm}$ schon im Bereich des Widerstands von Metallen liegt, und der mit steigender Temperatur zunimmt.

$\text{Na}_x\text{Mg}_{5-x}\text{Ga}_9$ ergibt ein Röntgenpulverdiagramm, das sich deutlich von denen der binären Nachbarphasen NaGa_4 , $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$, $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$, MgGa und MgGa_2 unterscheidet. Einkristallaufnahmen zeigen im wesentlichen die Laue-Symmetrie $6/mmm$ (Tabelle 1), die durch Überstrukturen, die von der Zusammensetzung abhängig sind, moduliert werden kann.

[*] Dr. R. Nesper
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart

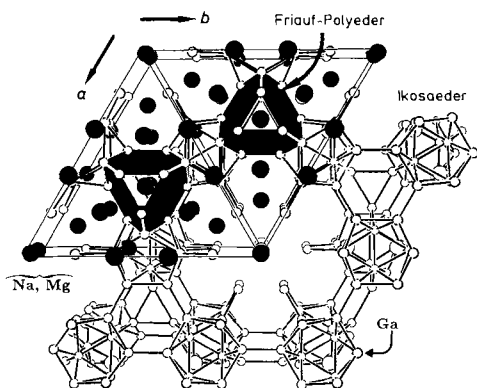


Abb. 1. Projektion der hexagonalen Struktur von $\text{Na}_x\text{Mg}_{5-x}\text{Ga}_9$ entlang der c -Achse [14]: Ga: offene Kreise, Na, Mg: volle Kreise, Friauf-Polyeder: schwarz, Metallatome außerhalb der Elementarzelle nicht dargestellt.

Tabelle 1. $\text{Na}_x\text{Mg}_{5-x}\text{Ga}_9$; Strukturparameter: Raumgruppe $P6/mmm-D_{6h}^{2h}$ (Nr. 191), $Z=6$, $a=15.43(1)$, $c=8.998(6)$ Å; Einkristallstrukturuntersuchung: Vierkreisdiffraktometer, 461 Reflexe hkl , $R_w(\text{aniso})=0.056$ [13]. Die relativ großen Standardabweichungen der Besetzungsfaktoren bei den Splitpositionen sind auf starke Korrelationen der nahe benachbarten Positionen bei der Verfeinerungsrechnung zurückzuführen. Sie ändern jedoch nichts an dem Befund, daß Splitpositionen vorliegen (vgl. Abb. 2).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{iso/aqui}}$	Besetzung
Ga1	12(n)	0.2062	0	0.2000	315(26)	0.72(14)
Ga1'	12(n)	0.2000	0	0.1600	315(26)	0.18(14)
Ga1''	12(n)	0.168(5)	0	0.2300	315(26)	0.10(14)
Ga2	12(n)	0.353(1)	0	0.3600	219(18)	0.58(2)
Ga2'	12(n)	0.351(2)	0	0.3300	219(18)	0.42(2)
Ga3	12(q)	0.4911(4)	0.1596(4)	1/2	101(26)	1
Ga4	12(o)	0.4501(2)	0.9002(4)	0.2578(8)	196(21)	1
Ga5	6(l)	0.3958(3)	0.7915(6)	0	98(32)	1
M1	2(e)	0	0	0.260(3)	722(230)	0.12(10)
M1'	2(e)	0	0	0.340(3)	722(230)	0.88(10)
M2	6(m)	0.130(1)	0.261(2)	1/2	218(119)	1
M3	12(o)	0.2088(7)	0.418(1)	0.191(2)	299(89)	1
M4	6(j)	0.387(2)	0	0	343(134)	1
M5	4(h)	1/3	2/3	0.306(4)	212(117)	1

$\text{Na}_x\text{Mg}_{5-x}\text{Ga}_9$ kristallisiert in einem neuartigen Strukturtyp, in dem Ga-Atome ein dreidimensionales Gerüst aus verknüpften Icosaedern und Friauf-Polyeder-Kernen (gestumpfte Tetraeder, vgl. Abb. 1) bilden. Beide Sorten von Polyedern sind typisch für intermetallische Phasen. Das Ga-Grundgerüst wird nur unwesentlich durch die Überstruktur beeinflusst, und die ihm zugehörigen Kationenpositionen sind alle eindeutig lokalisiert. Die mittleren Abstände zwischen den am Icosaeder beteiligten Ga-Atomen sind mit 2.69 bis 2.73 Å recht ähnlich, während der von Ga5 im Friauf-Polyeder mit 2.81 Å etwa 0.1 Å größer ist. Diese Abstände sind zwar in für intermetallische Verbindungen typischer Weise deutlich länger als die Summe der Kovalenzradien ($2r_{\text{kov}}=2.52$ Å), quantenmechanische Rechnungen ergaben jedoch, daß dieser Effekt nicht notwendigerweise zum Verlust lokal zählbarer Bindungen führen muß. Auch in vergleichbaren Aluminiden, deren Elektronenstruktur nach quantenmechanischen Rechnungen weitgehend den Valenzregeln folgt^[10], treten im Vergleich mit $2r_{\text{kov}}$ um etwa 0.2 Å längere Bindungen auf.

Die Überstruktur resultiert im wesentlichen aus Veränderungen im Bereich der großen sechszähligen Röhre. Hier befindet sich ein weiteres Ga-Atom, das terminal an das Icosaeder gebunden ist und eine deutliche Auslenkung der Elektronendichte zeigt (Abb. 2). Diese Auslenkung kann durch drei verschiedene Ga-Positionen (Ga1, Ga1', Ga1'') gut beschrieben werden, von denen jede in anderer Weise mit ihren Ga-Nachbarn verknüpft ist. Dabei können durch Kombination der Positionen Ga1, Ga1' und Ga1'' Grenzfälle der lokalen chemischen Bindung formuliert werden, bei denen ein, zwei oder drei Bindungen pro Ga-Atom erreicht werden (Ga1, einbindig: Ga1-Ga2; Ga1', zweibindig: Ga1'-Ga1', -Ga1'; Ga1'', dreibindig: Ga1''-Ga1'', -Ga1'', -Ga2', vgl. Abb. 2). Auch für diese Grenzsituationen erhält man mittlere Abstände von 2.60 bis 2.83 Å.

Die Unterscheidung von Na und Mg ist kristallographisch allein nicht möglich. Die Abstände M-Ga liegen im Bereich von 3.2 bis 3.5 Å und liefern für alle M-Atome eine Koordinationszahl zwischen 10 und 12, ausgenommen M1

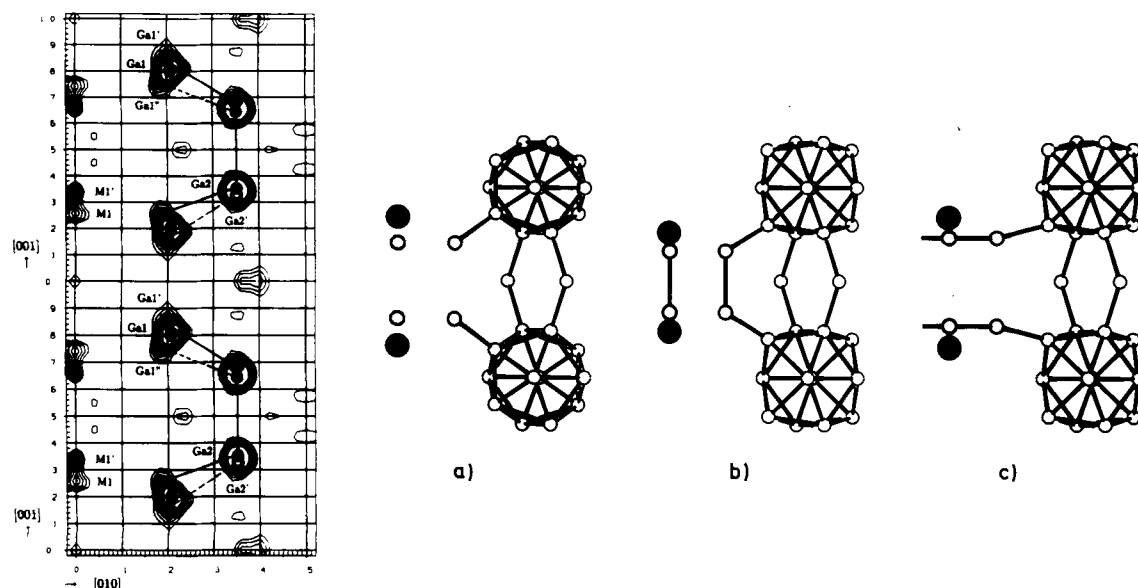
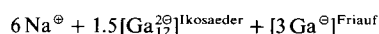


Abb. 2. Elektronendichte in der Ebene (0yz). Die Verteilung der Elektronendichte um Ga1 kann mit drei Positionen beschrieben werden, die in etwa die Bindungsordnungen eins, zwei und drei zu benachbarten Ga-Atomen haben (vgl. a, b, c, Ga: offene Kreise, Na, Mg: volle Kreise).

und M1', die stets nur sechs Ga-Nachbarn haben. Eine Unterscheidung zwischen Na-Ga- und Mg-Ga-Kontakten ist aber hiernach nicht möglich. Fordert man jedoch, daß der Ladungsausgleich zwischen Ga-Polyanionen und den Kationen (Na^+ , Mg^{2+}) jeweils lokal erreicht wird, wie man es z. B. in Zintl-Phasen findet, so können nicht mehr alle Positionen von Mg besetzt werden. Zur Analyse der Elektronenbilanz mit Hilfe des Zintl-Klemm-Konzeptes^[11] wird das Ikosaeder als *closo*-Polyeder nach Wade^[12] behandelt. Es wird in erster Koordinationssphäre durch vier Metallatome koordiniert, die ihm jeweils zur Hälfte zur Verfügung stehen ($\text{M}_{4/2}\text{Ga}_{12}^{20}$). Nur für $\text{M} = \text{Na}$ ist der lokale Ladungsausgleich gewährleistet. Das X_{12} -Grundgerüst des Friauf-Polyeders kann klassisch mit Hilfe von Zweielektronen-Zweizentren-Bindungen verstanden werden^[10]. Da es aber mit drei Ikosaedern kondensiert ist, verbleiben pro Formeleinheit für das Friauf-Polyeder nur je drei (vierbindige) Ga-Atome, die nicht an Ikosaedern beteiligt sind. Danach ergibt sich folgende Elektronenbilanz für das Grundgerüst:



Die für das Grundgerüst notwendigen Ladungen werden bereits von sechs der insgesamt 15 Metallpositionen geliefert, und zwar schon dann, wenn diese nur mit Na besetzt sind. Eine variable Ladung der restlichen (Na oder Mg) kann lokal nur durch die Bindungsordnung von GaI (GaI', GaI'') kompensiert werden.

Im Zentrum der großen Röhre liegt in direkter Nachbarschaft zu GaI eine ebenfalls aufgespaltene Metallposition M1 (Na, Mg). Je nach Besetzung mit Na oder Mg erhalten GaI, GaI' und GaI'' unterschiedliche Ladungsüberträge, zu denen die verschiedenen Bindungszustände gehören. GaI kann folgerichtig als 7e-, 6e- und 5e-Spezies nach (1b)Ga⁴⁺, (2b)Ga³⁺ und (3b)Ga²⁺ formuliert werden. Die beobachteten Auslenkungen mit Bildung der Überstruk-

tur(en) geben gerade die Positionen an, die die unterschiedlichen Bindungszustände repräsentieren.

Der Existenzbereich von $\text{Na}_x\text{Mg}_{5-x}\text{Ga}_9$ im Phasensystem schließt die Zusammensetzungen mit $2 \leq x \leq 3$ ein, die sich aus dieser strukturellen Analyse ergeben. $\text{Na}_x\text{Mg}_{5-x}\text{Ga}_9$ hat typische Eigenschaften (silbermetallischer Glanz, elektrische Leitfähigkeit) und typische strukturelle Baueinheiten intermetallischer Phasen. Trotzdem können die Bindungsverhältnisse mit klassischen Valenzvorstellungen und dem Zintl-Klemm-Konzept^[11] verstanden werden. Dieser Befund wird durch experimentelle und quantenmechanische Untersuchungen verwandter ternärer Aluminide gestützt^[10].

Eingegangen am 13. September 1988 [Z 2964]

- [1] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. A* 154 (1931) 1; E. Zintl, A. Harder, *ibid.* A 154 (1931) 47; E. Zintl, W. Dullenkopf, *ibid.* B 16 (1932) 183; E. Zintl, H. Kaiser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 211 (1933) 113.
- [2] U. Frank-Cordier, G. Cordier, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 119; G. Bruzzone, *Acta Crystallogr. Sect. B* 25 (1969) 1206.
- [3] Sh. R. Zhakupov, *Russ. J. Phys. Chem.* 54 (1980) 584.
- [4] U. Frank-Cordier, G. Cordier, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 127; R. G. Ling, C. Belin, *Acta Crystallogr. Sect. B* 38 (1982) 1101.
- [5] K. Schubert, K. Frank, R. Gohle, A. Maldonado, H. G. Meissner, A. Raman, W. Rossteutscher, *Naturwissenschaften* 50 (1963) 41.
- [6] K. Frank, K. Schubert, *J. Less-Common Met.* 20 (1970) 215.
- [7] K. Schubert, F. Gauzzi, K. Frank, *Z. Metallkd.* 54 (1963) 422.
- [8] G. S. Smith, K. F. Mucker, Q. Johnson, D. H. Wood, *Acta Crystallogr. Sect. B* 25 (1969) 549.
- [9] B. Predel, D. W. Stein, *J. Less-Common Met.* 18 (1969) 203; G. S. Smith, Q. Johnson, D. H. Wood, *Acta Crystallogr. Sect. B* 25 (1969) 554.
- [10] R. Nesper, *Habilitationsschrift*, Universität Stuttgart 1988.
- [11] W. Klemm, *Proc. Chem. Soc. (London)* 1959, 329; W. Klemm: *Festkörperprobleme*. Vieweg, Braunschweig 1963; E. Mooser, W. B. Pearson, *Phys. Rev.* 101 (1956) 1608.
- [12] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18 (1976) 1, 67.
- [13] G. M. Sheldrick, E. Egert: *SHELXS Programs for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen 1984; G. M. Sheldrick, *SHELX-76 Programs for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge 1976.
- [14] C. K. Johnson, *ORTEP II, Thermal Ellipsoid Plot Program*, Oak Ridge, TN, USA 1976.

BUCHBESPRECHUNGEN

Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an folgende Adresse senden: Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 10 11 61, D-6940 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie. Band E20, Teil 1-3: Makromolekulare Stoffe. Herausgegeben von H. Bartl und J. Falbe. Thieme, Stuttgart 1987. Teil 1: LXXVIII, S. 1-688, geb., ISBN 3-13-219004-7; Teil 2: XXX, S. 689-1794, geb., ISBN 3-13-219004-7; Teil 3: XXI, S. 1795-2958, geb., ISBN 3-13-219004-7; Preis für Teil 1-3: DM 3400.00 (Subskriptions- und Vorbestellpreis: DM 3060.00)

Der „Houben-Weyl“ dürfte im deutschsprachigen Raum als Standardwerk in kaum einer chemischen Bibliothek fehlen. Es ist ein Nachschlagewerk, mit dem man als Student bereits vertraut ist und auf das man zurückgreift, wann immer neue Bereiche erschlossen werden müssen.

Es ist sicher bemerkenswert, daß bereits vor einem Vierteljahrhundert unter dem Titel „Methoden der organischen