

signifikant zur Stabilisierung der Struktur beitragen, was auch wegen der Hydrophobie der Seitenketten und der verwendeten apolaren Lösungsmittel erwartet wurde. Die thermodynamische Bevorzugung der antiparallelen Struktur spiegelt also die bei den beiden  $\beta$ -Faltblatttypen unterschiedlichen Erkennungsmuster bei der Wechselwirkung zwischen den Peptidgerüsten wider.

Unsere Untersuchung liefert das erste durchgängig charakterisierte  $\beta$ -Faltblattmodell für die Abschätzung der Beiträge von Wechselwirkungen zwischen den Peptidgerüsten und solchen zwischen den Seitenketten bei der Bildung von parallelen und antiparallelen  $\beta$ -Faltblättern. Änderungen der Polarität des Mediums sollten zu signifikanten additiven Energiebeiträgen infolge von Wechselwirkungen zwischen den Seitenketten benachbarter Stränge führen, so daß auch hierdurch eine der  $\beta$ -Faltblattanordnungen stabilisiert wird. Durch einfache Modelle wie das vorliegende sollten nun die Faktoren, die die Faltung von Peptiden begünstigen, detailliert charakterisiert werden können.

Eingegangen am 5. September 1994 [Z 7292]

### Stichworte: Peptide · Selbstorganisation · $\beta$ -Faltblattstrukturen

- [1] a) L. Pauling, R. B. Corey, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1951**, *37*, 251–256; b) *ibid.* **1953**, *39*, 253–256; c) F. R. Salemme, *Prog. Biophys. Molec. Biol.* **1983**, *42*, 95–133.
- [2] a) C. A. Kim, J. M. Berg, *Nature (London)* **1993**, *362*, 267–270; b) D. L. Minor, Jr., P. S. Kim, *ibid.* **1994**, *367*, 660–663; c) C. K. Smith, J. M. Withka, L. Regan, *Biochemistry* **1994**, *33*, 5510–5517.
- [3] a) J. S. Balcerski, E. S. Pysh, G. M. Bonora, C. Toniolo, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3470–3473; b) D. S. Kemp, B. R. Bowen, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5081–5082; c) D. S. Kemp, B. R. Bowen, C. C. Muendel, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4650–4657; d) K. Y. Tsang, H. Diaz, N. Graciani, J. W. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3988–4005.
- [4] a) K.-C. Chou, G. Némethy, H. A. Scheraga, *Biochemistry* **1983**, *22*, 6213–6221; b) S. Lifson, C. Sander, *Nature (London)* **1979**, *282*, 109–111; c) K.-C. Chou, G. Némethy, H. A. Scheraga, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 134–141.
- [5] a) G. Seipke, H. A. Arfmann, K. G. Wagner, *Biopolymers* **1974**, *13*, 1621–1633; b) A. Brack, L. Orgel, *Nature (London)* **1975**, *256*, 383–387; c) S. S. Pierree, R. T. Ingwall, M. S. Varlander, M. Goodman, *Biopolymers* **1978**, *17*, 1837–1847; d) D. G. Osterman, E. T. Kaiser, *J. Cell. Biochem.* **1985**, *29*, 57–72; e) K.-H. Altmann, A. Flörsheimer, M. Mutter, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1986**, *27*, 314–319; f) M. Mutter, R. Gassmann, U. Buttkus, K.-H. Altmann, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1504–1506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1514–1516; f) S. Zhang, T. Holmes, C. Lockshin, A. Rich, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 3334–3338.
- [6] M. R. Ghadiri, K. Kobayashi, J. R. Granja, R. K. Chadha, D. E. McRee, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 76–78; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, Nr. 1.
- [7] a) M. R. Ghadiri, J. R. Granja, R. A. Milligan, D. E. McRee, N. Khazanovich, *Nature (London)* **1993**, *366*, 324–327; b) M. R. Ghadiri, J. R. Granja, L. K. Buehler, *ibid.* **1994**, *369*, 301–304; c) N. Khazanovich, J. R. Granja, D. E. McRee, R. A. Milligan, M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6011–6012.
- [8] Torsionswinkel der cyclischen Peptidstruktur:  $\phi = -128.4$  und  $\psi = 126.7^\circ$  für Phe sowie  $\phi = 131.5$  und  $\psi = -146.2^\circ$  für Ala.
- [9] 1·2 wurde durch Austausch- und NOE-Kreuzsignale im ROESY-NMR-Spektrum charakterisiert. Die dimere Struktur wurde durch Markierungsversuche mit Deuterium eindeutig bestätigt. Die Amidprotonen von 1 wurden zunächst gegen Deuterium ausgetauscht ( $96 \pm 2\%$  Einbau), und dann wurde 1 mit einer äquimolaren Menge an 2 gemischt. Die NH-Signalintensität im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist um ( $50 \pm 4\%$ ) verringert (Vergleich der Intensität des NH-Signals mit denen der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und Seitenkettenprotonen).
- [10] Die enantiomeren Peptide 1 und 2 können wegen der vierzähligen Drehachsen senkrecht zur Ebene des Rings jeweils nur ein antiparalleles  $\beta$ -Faltblatt bilden (vier äquivalente Wasserstoffbrückenbindungspositionen), bei dem zwischen den beiden Peptidsträngen Ala  $\cdots$  Ala- und Phe  $\cdots$  Phe-Paare auftreten. Beim Peptid 3, dessen Struktur eine nur zweizählige Drehachse aufweist, sind die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Peptidgerüsten in beiden diastereomeren  $\beta$ -Faltblattanordnungen gleich groß, so daß die relative Population der beiden Diastereomere durch die unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen den Seitenketten der beiden Stränge bestimmt wird.
- [11] Die NMR-Signale wurden entsprechend den Ergebnissen von ROESY-Messungen zugeordnet. Durch die  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen wird belegt, daß ein  $48:52(\pm 0.5)$ -Gemisch aus den beiden Diastereomeren gebildet wird ( $\Delta\Delta G_{293} = (48 \pm 14) \text{ cal mol}^{-1}$ ). Wir konnten die Sätze von Signalen allerdings nicht mit Sicherheit den Diastereomeren 3a und 3b zuordnen; unsere Zuordnung (Abb. 2c) ist daher willkürlich.

### Die Stabilisierung des $\text{Rb}^-$ -Ions in $\text{Na}_{16}\text{Rb}_7\text{Sb}_7 = \text{Na}_{16}(\text{RbRb}_6)\text{Sb}_7^{**}$

Hans Georg von Schnering\*, Raúl Hector Cardoso Gil, Wolfgang Höhne, Armin Burkhardt\*, Georges Krier und Ole Krogh Andersen

*Professor Manuel Cardona zum 60. Geburtstag gewidmet*

Wir haben die binären Verbindungen der Alkalimetalle mit den Elementen der fünften Hauptgruppe (Pnictide  $M_3X$ ) nochmals untersucht<sup>[11]</sup>, weil über Einzelheiten dieser einfachen Strukturen sehr kontroverse Angaben existieren (exakte Zusammensetzung, Überstrukturen, Symmetrie). Dabei wurde auch die Synthese ternärer Verbindungen versucht, da in den Strukturtypen  $\text{Li}_3\text{Bi}$  und  $\text{Na}_3\text{As}$  die E1-Atome jeweils zwei strukturchemisch unterschiedliche Positionen im Verhältnis 2:1 besetzen. Sowohl  $\text{Na}_3\text{Sb}$  als auch  $\text{Rb}_3\text{Sb}$  kristallisieren im hexagonalen  $\text{Na}_3\text{As}$ -Typ. Die Synthese von „ $\text{Na}_2\text{RbSb}$ “ sollte nun zeigen, ob und wie sich die Struktur dem Größenunterschied von Na und Rb anpassen kann.

Bei der Synthese entsteht jedoch  $\text{Na}_{16}\text{Rb}_7\text{Sb}_7 \cong \text{Na}_{2.29}\text{RbSb}$  in Form spröder, metallisch glänzender, silberfarbener Kuboktaeder<sup>[21]</sup>. Die Charakterisierung erfolgte durch chemische Analyse<sup>[31]</sup>, Strukturbestimmung<sup>[41]</sup>, Messung der elektrischen Leitfähigkeit<sup>[51]</sup>, kristallchemische Überlegungen sowie quantenchemische Rechnungen. Die Verbindung ist ein Halbleiter mit  $E_g = 0.33 \text{ eV}$ . Sie zerfällt sich an Luft sehr schnell zu grauen, noch nicht näher charakterisierten Produkten. Schon die Zusammensetzung zeigt, daß eine ungewöhnliche Elektronenverteilung vorliegen muß, denn in einem halbleitenden Antimonid sollten alle Valenzelektronen unter Bildung formaler  $\text{Sb}^{3-}$ -Ionen lokalisiert sein, wofür aber in  $\text{Na}_{16}\text{Rb}_7\text{Sb}_7$  nur 21 der 23 Elektronen der Alkalimetallatome benötigt werden.

$\text{Na}_{16}\text{Rb}_7\text{Sb}_7$  kristallisiert kubisch in der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  (Nr. 225) isotop zu  $\text{Sc}_{11}\text{Ir}_4$ <sup>[6]</sup> und ist die erste Hauptgruppenelementverbindung zu diesem  $cF120$ -Strukturtyp. Die Struktur hat auch Ähnlichkeit mit dem  $\text{Li}_3\text{Bi}$ -Typ ( $a' = 2a$ ), wie folgender Vergleich zeigt:  $[(\text{Li}_{16}(\text{Li}_8))\text{Bi}_8] \cong [(\text{Na}_{16})(\text{Rb}_6\square_2)(\text{Sb}_7\text{Rb})]_4 \cong [(\text{Sc}_{16})(\text{Sc}_6\square_2)(\text{Ir}_8)]_4$ . Die  $\text{Li}_3\text{Bi}$ -Struktur wird aus kondensierten  $\text{Bi}_{12}$ -Kuboktaedern aufgebaut, jeweils zentriert von einem weiteren Bi-Atom, das von einem  $\text{Li}_8$ -Würfel eingehüllt ist ( $\text{Bi}_{12/4}\text{BiLi}_8$ ). Die restlichen Li-Atome ( $\text{Li}_{8/8} + \text{Li}_{6/2}$ ) liegen in den Oktaederlücken der Bi-Packung. In der  $cF120$ -Struktur von  $\text{Na}_{16}\text{Rb}_7\text{Sb}_7$  bilden sechs der Sb-Atoms das Raumnetz kondensierter  $\text{Sb}_{12}$ -Kuboktaeder, von denen aber nur jeder zweite durch das siebente Sb-Atom, umgeben von einem  $\text{Na}_8$ -Würfel, ausgefüllt wird. In den anderen Kuboktaedern befinden sich jetzt  $\text{Rb}_6$ -Oktaeder, in deren Zentren (statt eines Sb-Atoms) jeweils ein siebentes Rb-Atom liegt. Dieses zentrierte  $[\text{RbRb}_6]$ -Oktaeder wird zwar ebenfalls von acht Na-Atomen umgeben, diese sind aber in der peripheren Hülle des  $\text{Sb}_{12}$ -Kuboktaeders verschoben, nämlich in dessen acht Dreiecksflächen. Durch diese Verschiebung werden auch gerade die Defekte im Vergleich zur ursprünglichen  $\text{Li}_3\text{Bi}$ -Struktur erzwungen:  $[(\text{Li}_8)(\text{Li}_{8/8}\text{Li}_{6/2})(\text{Bi}_{12/4}\text{Bi})] + [(\text{Li}_8)(\text{Li}_{8/8}\text{Li}_{6/2})(\text{Bi}_{12/4}\text{Bi})] \rightarrow [(\text{Na}_8)(\square\square'_3)(\text{Sb}_{12/4}\text{Sb})] + [(\text{Na}_8)(\square\square'_3)(\text{Rb}_{12/4}\text{Rb})]$ . Aufbau und Elektronenverteilung werden unmittelbar mit der An-

[\*] Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. R. H. Cardoso Gil, Dr. W. Höhne, Dr. A. Burkhardt, Dr. G. Krier, Prof. O. K. Andersen  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dank gebührt auch Andreas Savin, Olle Gunnarsson, Volker Eyert und Ove Jepsen für hilfreiche Diskussionsbeiträge sowie Yuri Grin und Ortrud Buresch für die Polyederdarstellung bzw. chemische Analysen.

nahme verständlich, daß in dieser Verbindung ein Anion  $\text{Rb}^-$  stabilisiert vorliegt:  $(\text{Na}^+)_1(\text{Rb}^+)_6\text{Rb}^-(\text{Sb}^{3-})_7 = (\text{Na}^+)_1(\text{RbRb}_6)^{5+}(\text{Sb}^{3-})_7$ !

Die Koordination der einzelnen Atome kann Abbildung 1 entnommen werden. Die Abstände  $d(\text{Sb-Na})$  und  $d(\text{Na-Na})$  entsprechen denen in  $\text{Na}_3\text{Sb}$ , wenn man bei  $\text{Na}2$  die trigonal-planare Koordination berücksichtigt. Die Abstände  $d(\text{Rb1-Rb2})$  im

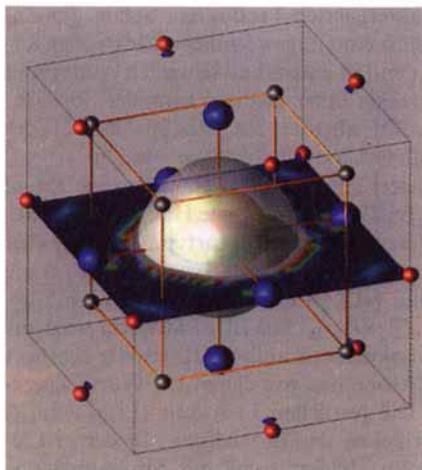
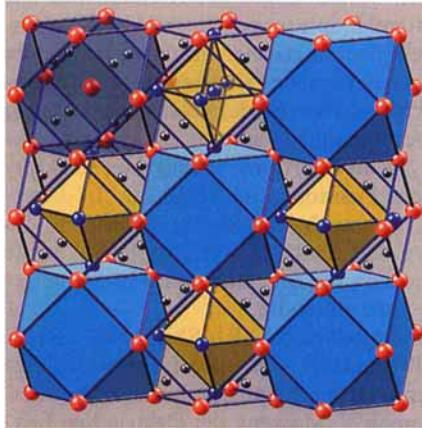


Abb. 1. Oben: Segment der kubischen  $\text{Na}_{16}\text{Rb}_7\text{Sb}_7$ -Struktur parallel zu einer Würfelfläche. Kondensierte  $\text{Sb}_{12}$ -Kuboktaeder (blau) sind alternierend durch Sb (rote Kugeln) und oktaedrische  $(\text{RbRb}_6)^{5+}$ -Cluster (gelbe Oktaeder in den offenen Kuboktaedern; Rb = blaue Kugeln) zentriert. Die Na-Atome (silberfarben) umgeben als kleine und große Würfel die beiden unterschiedlichen Zentren Sb bzw.  $\text{RbRb}_6$ . Na1 ist tetraedrisch von vier, Na2 trigonal-planar von drei Sb-Atomen koordiniert. Unten: Ein Achtel der Elementarzelle mit Aufpunkt bei  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ , im Zentrum Rb2, oktaedrisch umgeben von Rb1-Atomen (blau). Die ELF ist mit der in [12] beschriebenen Farbskala auf einer Schnittebene durch die Oktaederbasis dargestellt. Die sich weitgehend kugelförmig um Rb2 erstreckenden Dichte-Isosurfaces wurden den ELF-Werten entsprechend eingefärbt. Die beiden äußeren Isosurfaces ( $0.002 \text{ e } a_0^{-3}$ ) begrenzen dabei den in Abb. 3 durch Pfeil hervorgehobenen Bereich hoher partieller Ladungsdichte zwischen Rb1 und Rb2. Dieser Bereich ist durch hohe ELF-Werte (weiß) gekennzeichnet.

$(\text{RbRb}_6)$ -Oktaeder, mit dem  $\text{Rb}^-$ -Ion im Zentrum eines Zweielektronenclusters  $\text{Rb}_7^{5+}$ , sind mit  $3.580 \text{ \AA}$  wesentlich kleiner als im vergleichbaren  $\text{Rb}_3\text{Sb}$  ( $3.83-4.42 \text{ \AA}$ ). Die enorme Expansion des Na2-Würfels um diesen Cluster, ein deutliches Anzeichen für die Verringerung anziehender Kräfte durch den formalen Ersatz eines  $\text{Sb}^{3-}$  durch ein  $\text{Rb}^-$ , zeigt sich besonders deutlich beim Vergleich der Abstände zwischen den Atomen der

Kuboktaederzentren und den Atomen der umgebenden  $\text{Na}_8$ -Würfel:  $d(\text{Rb2-Na}) = 4.48 \text{ \AA} \gg d(\text{Sb2-Na1}) = 3.449 \text{ \AA}$ .

Selbst wenn die Existenz des  $\text{Rb}^-$ -Ions in Cryptanden durch die Arbeiten von Dye et al.<sup>[7]</sup> bekannt ist, so bedarf die Annahme, daß es auch in  $\text{Na}_{16}\text{Rb}_7\text{Sb}_7$  vorliegt, eingehender Prüfung. Diese wurde experimentell und theoretisch geführt:

Aus Na, Rb, Sb und NaI entsteht in glatter Reaktion und quantitativ die isotype Verbindung  $\text{Na}_{16}\text{Rb}_6\text{ISb}_7$ , mit  $\text{I}^-$  auf der Rb2-Position, eine ohne weitere Diskussion akzeptable Struktur! Man erhält aber auch bei entsprechenden Ansätzen isotype Verbindungen mit  $\text{Au}^-$  und  $\text{Na}^-$ <sup>[11]</sup>.

Ebenso ergeben die Berechnungen der elektrostatischen Gitterpotentiale nach der Ewald-Methode<sup>[18]</sup> für die  $\text{Na}_{16}\text{Rb}_7\text{Sb}_7$ -Struktur (zum Vergleich auch für  $\text{Li}_3\text{Bi}$ ) selbst bei Variation der Ladungen auf der Rb2-Position stets ein positives Potential für ein  $\text{E}^-$ . Die Berechnung der Bandstruktur mit der Tight-binding-LMTO-Methode und die der Elektronen-Lokalisierungs-Funktion ELF<sup>[9, 10]</sup> erfolgten mit dem Programm paket TB-LMTO<sup>[11, 12]</sup>. Das verwendete Austausch-Korrelations-Potential stammt aus Lit.<sup>[13]</sup>; Gradientenkorrekturen nach Lit.<sup>[14]</sup> wurden ebenfalls berücksichtigt. Abbildung 2 zeigt die berech-

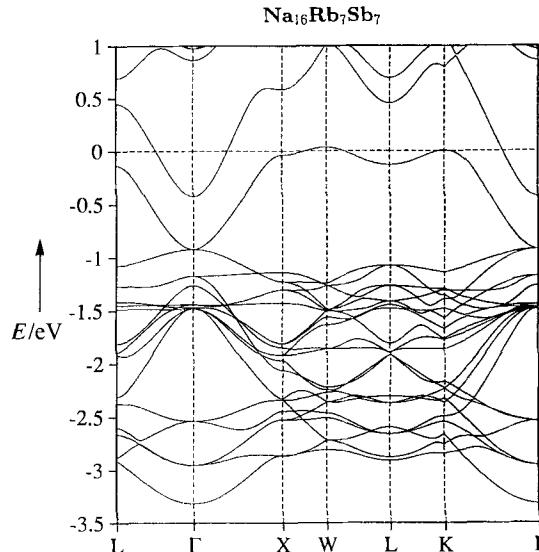


Abb. 2. Die Bandstruktur von  $\text{Na}_{16}\text{Rb}_7\text{Sb}_7$ ; alle Energien sind relativ zur Fermi-Energie angegeben. Die kristallographischen Koordinaten der speziellen  $k$ -Punkte sind:  $\Gamma$  (000),  $L$  ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ),  $X$  (010),  $W$  ( $\frac{1}{2}, 1, 0$ ),  $L$  ( $0, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$ ),  $K$  ( $0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ ).

nete Bandstruktur von  $\text{Na}_{16}\text{Rb}_7\text{Sb}_7$ . Die 21 tiefliegenden Bänder mit überwiegend Sb-p-Charakter zwischen  $-0.9$  und  $-3.4 \text{ eV}$  sind vollständig gefüllt. Aus dem darüberliegenden breiten Bandkontinuum aus Na- und Rb-Zuständen ist ein Störstellenband abgesplittet und reicht von der Fermi-Kante bis zur Oberkante der Sb-Bänder. Dieses Band wird zum überwiegenden Teil von den Rb2-5s-Orbitalen gebildet.

Annähernd parallel zu diesem Band verläuft etwa  $0.5 \text{ eV}$  höher ein Band mit Na2-Charakter. Daß dieses Band am  $\Gamma$ -Punkt unterhalb der Fermi-Kante liegt und damit  $\text{Na}_{16}\text{Rb}_7\text{Sb}_7$  im Widerspruch zum Experiment als Halbmetall mit einer indirekten Bandlücke von  $-0.4 \text{ eV}$  charakterisiert, ist die Folge der bei Verwendung der Lokalen-Dichten-Näherung (LDA) grundsätzlich erheblich zu klein berechneten Bandlücke, wie in Lit.<sup>[15, 16]</sup> auch für Silicium beschrieben wurde. Die „zu tief“ liegenden unbesetzten Bänder verändern jedoch die Grundzustandseigenschaften (Elektronendichte) nicht. Schon beim Vergleich der SCF-LMTO-Potentialparameter  $C$  fällt auf, daß das 5s-Orbital

des zentralen Rb<sub>2</sub>-Atoms ( $-2.54$  eV) durch Madelung-Beiträge aus seiner Umgebung gegenüber dem 5s-Orbitalen der umgebenden Rb<sub>1</sub>-Atome ( $-1.19$  eV) um  $1.35$  eV abgesenkt wurde und damit mit den 3s-Orbitalen von Na<sub>1</sub> ( $-2.70$  eV) und Na<sub>2</sub> ( $-2.64$  eV) fast auf gleicher Höhe liegt. Es ist diese Madelung-Absenkung des Rb<sub>2</sub>-Potentials die – zusammen mit der, bezogen auf die Na-3s-Orbitale, größeren Ausdehnung des Rb-5s-Orbitals – das Störstellenband verursacht.

Abbildung 3 zeigt entlang der Linie Sb1-Rb1-Rb2 die Dichte der Elektronen, deren Energie zwischen der Fermi-Energie und der Oberkante der Sb-Bänder liegt. Neben den starken Dichte-

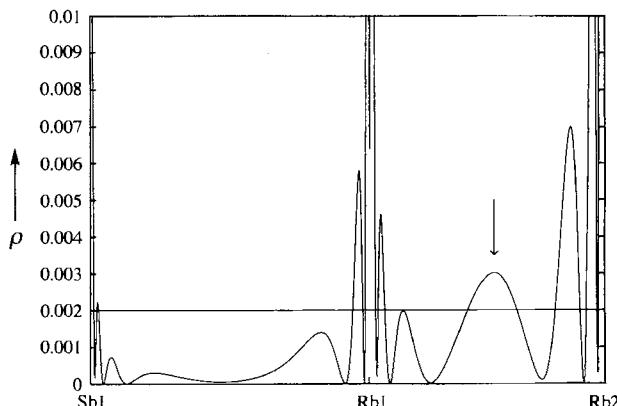


Abb. 3. Die Dichte der Elektronen aus dem Störstellenband entlang der Linie Sb1 (Zentrum des benachbarten Kuboktaeders) – Rb1 (Oktaederecke) – Rb2 (Oktaederzentrum). Die Dichte  $\rho$  ist in atomaren Einheiten  $e a_0^{-3}$  angegeben. Der in Abb. 1 unten zur Darstellung der aus dem Störstellenband resultierenden partiellen Ladungsdichte verwendete Isowert ( $0.002 e a_0^{-3}$ ) ist als horizontale Linie gekennzeichnet.

oszillationen im Bereich der Rümpfe ist deutlich eine Dichteanansammlung zwischen den Rubidiumatomen zu erkennen (Pfeil). Deren Maximum ist aus der Bindungsmitte um etwa 13% zum zentralen Rb<sub>2</sub>-Atom hin verschoben. Um zu klären, ob es sich hier um gerichtete Rb-Rb-Bindungen handelt, wurde ein räumliches Dichteraster berechnet.

Abbildung 1 unten zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur, der einem Achtel der Elementarzelle entspricht. In dessen Zentrum befindet sich Rb<sub>2</sub>, oktaedrisch umgeben von Rb<sub>1</sub>-Atomen. Die Na<sub>2</sub>-Atome bilden einen Würfel mit den Eckpunkten oberhalb der Oktaederflächen, die Sb<sub>2</sub>-Atome einen Kuboktaeder mit den Eckpunkten oberhalb der Oktaederkanten. Um neben den Flächen gleicher Dichte auch den Verlauf der ELF zu veranschaulichen, verläuft eine Schnittebene durch die Oktaederbasis, auf der die ELF mit Hilfe einer Farbskala dargestellt wird. Deutlich ist ein Ring hoher Lokalisierung (weiß) um Rb<sub>2</sub> zu erkennen. Die hohen ELF-Werte (weiß) fallen mit der in Abbildung 3 (Pfeil) gekennzeichneten Dichteanansammlung zwischen Rb<sub>1</sub> und Rb<sub>2</sub> zusammen und erstrecken sich weitgehend kugelförmig um das Zentralatom. Es liegen also keine gerichteten Rb-Rb-Bindungen vor. Weiterhin sind keine nennenswerten Beiträge von anderen Atomen zu erkennen.

Die kristallchemische Interpretation, die erfolgreiche Substitution von Rb<sup>+</sup> durch I<sup>-</sup> oder auch Au<sup>+</sup> und die elektrostatische Analyse lassen ebenso wie die berechnete Bandstruktur die formale Beschreibung von Rb<sub>2</sub> als ein durch die Umgebung stabilisiertes und polarisiertes Rb<sup>+</sup> zu. Wir sind uns jedoch darüber im klaren, daß sich ein Großteil der Ladung im Überlappungsbereich zwischen Rb<sub>1</sub> und Rb<sub>2</sub> befindet. Will man die durch diese Beschreibung als Rb<sup>+</sup>(Rb<sup>+</sup>)<sub>6</sub> suggerierte extreme

Ladungstrennung vermeiden, kann man die zusätzliche Dichte auch dem tiefsten  $a_{1g}$ -Orbital des Clusters Rb<sub>5</sub><sup>+</sup> zuordnen. Da dieses Orbital wegen seiner Lage im Clusterinneren zwangsläufig einen hohen Rb<sub>2</sub>-5s-Anteil aufweist, sind beide Beschreibungen äquivalent.

Eingegangen am 16. Juli/27 Juli,  
veränderte Fassung am 26. August 1994 [Z7134/7175]

**Stichworte:** Alkalimetallverbindungen · Antimonverbindungen · Elektronenlokalisierung · Zintl-Phasen

- [1] R. H. Cardoso Gil, Dissertation, Universität Stuttgart, 1994.
- [2] Die Elemente (Molverhältnis Na:Rb:Sb = 2.29:1:1; Probenmenge 1 g) wurden unter Inertbedingungen (Handschuhbox;  $c_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0.1$  ppm,  $c_{\text{O}_2} \leq 0.1$  ppm) in verschweißten Nb-Ampullen (15 mm Durchmesser, 0.5 mm Wandstärke, Länge ca. 5 cm) im evakuierten Quarzschatzbehälter in 12 h auf 873 K geheizt, 120 h bei dieser Temperatur getempert und in 48 h auf Raumtemperatur abgekühlt; Öffnung unter Inertbedingungen.
- [3] Chemische Analyse mit ICP-AES: 16.2 (20.23 ber.) Gew.-% Na, 37.1 (32.90 ber.) Gew.-% Rb, 46.7 (46.87 ber.) Gew.-% Sb. Die Abweichungen experimentell zu berechnet liegen zum Teil in dem für Alkalimetalle nur bedingt geeigneten Analysenverfahren sowie in den zur Analyse verwendeten kleinen Probenmengen (bis zu 10 mg) begründet.
- [4] Kristallstruktur von  $\text{Na}_{16}\text{Rb}_7\text{Sb}_7$ : Einkristall,  $M = 1818.36$ ;  $a = 15.658(2)$  pm; Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  (Nr. 225);  $Z = 4$ ;  $V = 578.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ;  $N(hkl) = 270$ , davon 253 mit  $F \geq 3\sigma(F)$ ; 19 Variable,  $R_{\text{aniso}} = 0.044$ . Messung: Siemens-P3-Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator, Szintillationszähler,  $\omega$ -Scan  $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ , 293 K;  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung. Auswertung: empirische Absorptionskorrektur mit 11 Reflexen  $hkl$  im  $\psi$ -Scan, Programmsystem SHELX 76, kleinste Fehlerquadrate. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58632 angefordert werden.
- [5] Temperaturabhängige Messung des elektrischen Widerstandes an Pulverpresslingen unter Inertbedingungen:  $E_g = 0.33$  eV nach dem Van-der-Pauw-Verfahren: L. J. Van der Pauw, *Philips Res. Rep.* **1958**, 13, 1.
- [6] B. Chabot, K. Cenzual, E. Parthé, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, 36, 7.
- [7] M. J. Wagner, J. L. Dye, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1993**, 23, 223; D. L. Ward, R. H. Huang, J. L. Dye, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, 46, 1838; R. H. Huang, D. L. Ward, J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5707; J. L. Dye, M. G. DeBacker, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1987**, 38, 271.
- [8] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 95; G. Roch, W. Neukäfer, H. G. von Schnering, „Programm zur Berechnung von Gitterpotentialen und Madelungfaktoren“, Universität Münster, 1962; R. Nesper, „Modifizierungen zur Berechnung von Potentialdichten“, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, 1984, unveröffentlicht.
- [9] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuß, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 409.
- [10] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuß, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 186; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 187.
- [11] G. Krier, M. van Schilfgaarde, T. A. Paxton, O. Jepsen, O. K. Andersen, Programm TB-LMTO.
- [12] Um bei 30 Atomen der dritten und fünften Periode in der primitiven Elementarzelle den Rechenaufwand in vernünftigen Rahmen zu halten, wurde ein effizienter Linear-muffin-tin-orbital (LMTO)-Basissatz mit 44 Basisfunktionen (16 Na-3s + 7 Rb-5s + 21 Sb-5p; Sb-5s im Rumpf) verwendet. Orbitale mit höherer Nebenquantenzahl wurden heruntergefaltet. Der Charakter der einzelnen Bänder wurde durch Projektion auf orthonormale Orbitale ermittelt. Die Atomic-sphere-Näherung verlangt, daß das Volumen der Elementarzelle als Kugelpackung dargestellt wird. Da  $\text{Na}_{16}\text{Rb}_7\text{Sb}_7$  weitgehend dicht gepackt ist, konnte auf die Einführung von Leerkugeln verzichtet werden. Die Kugelradien der Elemente wurden so gewählt, daß das erhaltene überlappende Muffin-tin-Potential bestmöglich mit dem vollen Potential übereinstimmt (Na 1.94, Na<sub>2</sub> 1.90 Å, Rb<sub>1</sub> 2.12, Rb<sub>2</sub> 2.15 Å, Sb<sub>1</sub> 1.94, Sb<sub>2</sub> 1.90 Å). Aus den so erhaltenen Wellenfunktionen wurden sowohl die Ladungsdichten als auch die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF) berechnet. Bei der räumlichen Darstellung dieser Größen wird die Dichte als Isofläche wiedergegeben, die den zugehörigen ELF-Werten ( $0 \leq \text{ELF} \leq 1$ ) entsprechend eingefärbt wird. Bereiche hoher Lokalisierung sind weiß dargestellt, der Übergang zu kleinen ELF-Werten erfolgt über braun, gelb und grün nach blau (topologische Farbkodierung).
- [13] U. Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* **1972**, 5, 1629.
- [14] D. C. Langreth, M. J. Mehl, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, 47, 446; *Phys. Rev. B* **1983**, 28.
- [15] L. J. Sham, M. Schlüter, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 51, 1888.
- [16] G. A. Baraff, M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **1984**, 30, 3460.