

- [14] Zu experimentellen Details siehe Lit. [2]. Retentionszeiten für  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ : 490 min (Polystyrolsäule, JAIGEL; Elutionsmittel  $\text{CS}_2$ ) und 9.4 min (Bucky-clucher-I-Säule, Regis; Elutionsmittel Toluol).
- [15] Auf der Basis von massenspektrometrischen Untersuchungen schließen Whetten et al. vor, daß  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  ein höheres Ionisationspotential als  $\text{La}@\text{C}_{82}$  besitzt und daß  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  eine höhere Elektronenaffinität aufweist als bekannte Fullerenen. Diese Befunde stimmen mit unseren elektrochemischen Ergebnissen überein. C. Yeretzian, K. Hansen, M. M. Alvarez, K. S. Min, E. G. Gillan, K. Holczer, R. B. Kaner, R. L. Whetten, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *196*, 337.
- [16] D. Dubois, K. M. Kadish, S. Flanagan, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7773.
- [17] Q. Li, F. Wudl, C. Thilgen, R. L. Whetten, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3994.
- [18] Die Rechnungen wurden nach der Hartree-Fock(HF)-MO-Methode mit dem Gaussian 92/DFT-Programm durchgeführt. Für La wurden das effektive Kernpotential und der Basissatz von Hay und Wadt mit Ausnahme der äußeren Rumpfelektronen ( $5s^2 5p^6$ -Konfiguration) verwendet, die explizit als Valenzelektronen behandelt wurden [18a]. Der Basissatz für La war  $(5s5p3d)/[4s4p3d]$  in der Standardnotation. Für C wurde der Basissatz 3-21G verwendet [18b]. Dies ergibt 782 kontrahierte Gauß-Funktionen für  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ . Für den  $\text{C}_{80}$ -Käfig wurde eine Struktur angenommen, die mit der AM1-Methode optimiert worden war [18c]. a) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299; b) J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939; c) M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *ibid.* **1985**, *107*, 3902.
- [19] Ab-initio-Rechnungen von Nakao et al. ergaben, daß  $I_h\text{-C}_{80}$  von allen sieben  $\text{C}_{80}$ -Isomeren die höchste Bindungsenergie aufweist: K. Nakao, N. Kurita, M. Fujita, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 11415.
- [20] a) P. W. Fowler, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *131*, 444; b) P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, *Nature (London)* **1992**, *355*, 428.
- [21] Da wir die  $I_h$ -Symmetrie des  $\text{C}_{80}$ -Käfigs im Laufe unserer Rechnungen nicht änderten, ist dies nicht auf eine Jahn-Teller-Verzerrung zurückzuführen.
- [22] In diesem Fall wird das  $a_g$ -Orbital von  $-4.4$  auf  $-0.1$  eV angehoben.

## Synthese, Struktur und Zerfall von $\text{In}_4\text{Br}_7$ \*\*

Richard Dronskowski\*

Im binären System In/Br wurden unlängst die Phasen  $\text{InBr}$ ,  $\text{In}_5\text{Br}_7$  ( $\equiv \text{InBr}_{1.4}$ ),  $\text{In}_2\text{Br}_3$  ( $\equiv \text{InBr}_{1.5}$ ),  $\text{InBr}_2$  und  $\text{InBr}_3$  kristallographisch eindeutig charakterisiert<sup>[1]</sup>. Insbesondere die reduzierten binären Indiumbromide sind wegen der relativ geringen chemischen Stabilität (z.B. gegenüber Luft und Feuchtigkeit), der schwachen  $\text{In}^+ - \text{Br}^-$ -Bindungen sowie der leicht elektrophilen Eigenschaften von theoretischem Interesse<sup>[2]</sup>.

Für die Existenz einer zusätzlichen Phase  $\text{In}_4\text{Br}_7$  ( $\equiv \text{InBr}_{1.75}$ ) sprachen bereits vor über 30 Jahren zwei voneinander unabhängig durchgeführte, thermoanalytische Untersuchungen<sup>[3]</sup>. Die erst jetzt geglückte Strukturaufklärung von  $\text{In}_4\text{Br}_7$  ist auf die ungewöhnliche Empfindlichkeit dieser Verbindung zurückzuführen: Neben der für reduzierte Indiumbromide typischen Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit zeigt  $\text{In}_4\text{Br}_7$  auch Zerfallserscheinungen bei Einwirkungen von Licht<sup>[4]</sup> sowie bei mechanischer Belastung.  $\text{In}_4\text{Br}_7$  kann quantitativ durch Synproportionierung einer Schmelze von  $\text{InBr}_3$  und metallischem Indium, gefolgt durch langsames Abkühlen ( $2^\circ\text{C h}^{-1}$ ) auf Raumtemperatur, gewonnen werden; das transparente, fast farblose Produkt weist einen leichten Farbstich ins Grüngelbliche auf. Innerhalb von zwei Monaten wurden im Temperaturgefälle  $120/210^\circ\text{C}$  Kristalle gezüchtet, die jedoch stark zu makro-

\* Dr. R. Dronskowski  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart  
Telefax: Int. + 711/689-1010  
E-mail: drons@simix.mpi-stuttgart.mpg.de

\*\* Mein Dank gilt Dr. Horst Borrmann und Dr. Rainer Pöttgen für ihre Hilfe bei den röntgenographischen Untersuchungen sowie Prof. Dr. Arndt Simon für die Unterstützung meiner Forschungsbemühungen.

skopischen Verwachsungen neigten; die Isolierung einzelner Kristallindividuen gestaltete sich aufgrund der Empfindlichkeit der Substanz als schwierig. Dennoch konnten mit einem nicht perfekt gewachsenen Kristall die Intensitätsdaten (in der Dunkelheit) aufgenommen und die Struktur mit Direkten Methoden gelöst werden. Die Basis der vorliegenden Strukturbeschreibung bildet eine gegenüber Absorptionsfehlern und Problemen kristalliner Verwachsung unempfindliche Rietveld-Verfeinerung an pulverförmigem, reinem  $\text{In}_4\text{Br}_7$ <sup>[5]</sup>.

Bei Raumtemperatur läßt sich die Kristallstruktur von  $\text{In}_4\text{Br}_7$  in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}m$  charakterisieren; die kristallchemische Formulierung ist  $(\text{In}^{3+})_3(\text{In}^+)_5(\text{Br}^-)_{14} = \text{In}_8\text{Br}_{14} = 2 \times \text{In}_4\text{Br}_7$ <sup>[6]</sup>. Entlang der langen  $c$ -Achse von ca. 4658 pm sind insgesamt fünf unterschiedliche Koordinationspolyeder übereinandergestapelt. Die zwei dreiwertigen Indium-Kationen findet man sowohl angenähert oktaedrisch,  $\text{In}(1)$ , als auch angenähert tetraedrisch,  $\text{In}(2)$ , von  $\text{Br}^-$ -Ionen umgeben mit durchschnittlichen  $\text{In}^{3+} - \text{Br}^-$ -Abständen von 267 und 247 pm<sup>[7]</sup>. Beide Polyeder sind schon aus den Strukturen von  $\text{InBr}_3$  (Oktaeder) und  $\text{InBr}_2$  (Tetraeder) mit sehr ähnlichen Abständen (267 und 250 pm) bekannt. Für die einwertigen Indium-Kationen werden dagegen ausgefallenere, stark aufgeweitete Koordinationspolyeder beobachtet (Abb. 1), Konsequenz der

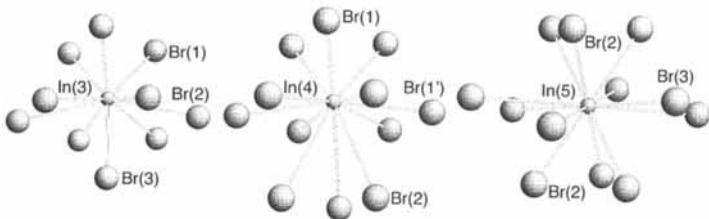


Abb. 1. Koordination einwertiger Indium-Kationen in  $\text{In}_4\text{Br}_7$ . Die Atomabstände [pm] betragen für  $\text{In}(3)$ , links,  $3 \times 327.6$  (–Br(1), Kopf),  $1 \times 340.9$  (–Br(3), Fuß) und  $6 \times 390.6$  (–Br(2), Taille); für  $\text{In}(4)$ , Mitte,  $3 \times 337.6$  (–Br(1), Kopf),  $6 \times 382.0$  (–Br(1'), Taille) und  $3 \times 436.4$  (–Br(2), Fuß); für  $\text{In}(5)$ , rechts,  $6 \times 350.6$  (–Br(2), Kopf und Fuß) und  $6 \times 439.2$  (–Br(3), Taille). Die Standardabweichungen der Atomabstände liegen etwa bei 0.5 pm.

besonderen elektronischen Konfiguration von  $\text{In}^+$ <sup>[2]</sup>. Die  $\text{In}^+ - \text{Br}^-$ -Bindungslängen überstreichen einen typisch großen Bereich von etwa 330–440 pm, und keines dieser drei Polyeder findet eine wirkliche Entsprechung in den bisher bekannten Strukturen reduzierter Indiumbromide. Durch einfaches Abzählen der Bromid-Ionen ergeben sich folgende Koordinationszahlen: für  $\text{In}(3)$   $3 + 1 + 6 = 10$ , für  $\text{In}(4)$   $3 + 6 + 3 = 12$  und für  $\text{In}(5)$  ebenfalls  $6 + 6 = 12$ . Ferner erhält man mit Hilfe des kürzlich optimierten Bindungslänge-Bindungsstärke-Parameters für die  $\text{In}^+ - \text{Br}^-$ -Kombination ( $r_0 = 266.7$  pm)<sup>[2]</sup> empirische Valenzen von 0.92, 0.74 und 0.68 für  $\text{In}(3)$ ,  $\text{In}(4)$  bzw.  $\text{In}(5)$ . Bereits in dieser klassischen Beschreibung deutet sich durch die (zu) niedrigen Bindungsordnungssummen der einwertigen Indium-Kationen, besonders auffällig dabei  $\text{In}(5)$ , eine ungewöhnliche Bindungssituation an. Selbstkonsistente, semiempirische Rechnungen zur Bandstruktur<sup>[8]</sup> belegen in der Tat, daß die durchschnittlichen  $\text{In}^+ - \text{Br}^-$ -Überlappungspopulationen schon für  $\text{In}(3)$  und  $\text{In}(4)$  mit  $+0.066$  und  $+0.061$  leicht gegenüber dem für  $\text{In}^+ - \text{Br}^-$ -Wechselwirkungen typischen Wert<sup>[2]</sup> von  $+0.07$  erniedrigt sind, allerdings weicht wiederum  $\text{In}(5)$  mit  $+0.049$  signifikant nach unten ab. Die kürzeste Indium-Indium-Wechselwirkung ( $\text{In}(1)^{3+} - \text{In}(3)^+$  mit 397 pm) ist – übereinstimmend mit einer elektrostatischen Deutung – schwach antibindend ( $-0.051$ ).

Die bereits erwähnte chemisch-physikalische Empfindlichkeit von  $\text{In}_4\text{Br}_7$  ist durch eine theoretische Analyse erklärbar. Eine Berechnung atomarer Reaktivitätsinkremente<sup>[9]</sup> zeigt, daß vor allem auf In(5) die gegenüber allen anderen Indiumbromiden nochmals verkleinerte, absolute elektronische Härte<sup>[10]</sup> von nur noch 1.97 eV zurückzuführen ist; einer der Ursprünge für die Empfindlichkeit dieser Phase läßt sich also im Kristall räumlich weitgehend lokalisieren. Der einfache Grund hierfür liegt in dem tiefstliegenden unbesetzten Kristallorbital (LUCO), das nahezu ausschließlich am einwertigen In(5)-Ion zentriert ist und  $5p_{x,y}$ -Charakter aufweist (Abb. 2). Der nur geringe Energieabstand dieses LUCO vom besetzten Bereich der Zustandsdichte führt im Zusammenhang mit der nur schwachen  $\text{In}^+ - \text{Br}^-$ -Bindung und der lokalen Symmetrie  $\bar{3}m$  zu strukturellen Konsequenzen:

Erste kristallographische Tieftemperaturuntersuchungen belegen, daß In(5) sich bei 90 K nicht mehr auf der speziellen Position 3a (d. h. auf der dreizähligen Drehinversionsachse) befindet, sondern aus dem Zentrum seines Koordinationspolyeders um rund 40 pm (!) herausrückt (Abb. 3). Wie bereits theoretisch vorhergesagt<sup>[21]</sup>, kann eine solche Verzerrung zwanglos als Folge einer Jahn-Teller-Instabilität zweiter Ordnung verstanden werden; sie ist genau dann zu erwarten, wenn die Einmischung eines zunächst unbesetzten Orbitals oder Energiebandes mit p-Charakter durch eine Atomver-

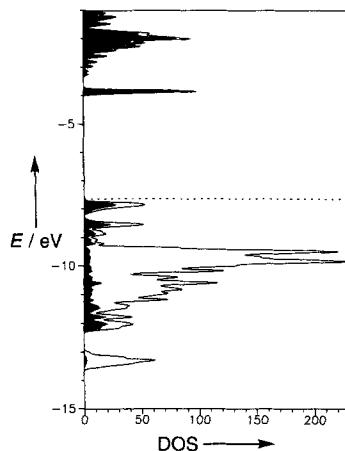


Abb. 2. Zustandsdichte (DOS) für  $\text{In}_4\text{Br}_7$ , mit lokalen Projektionen der einwertigen Indium-Kationen in schwarz. Der Peak bei  $-3.8 \text{ eV}$  hat nahezu ausschließlich  $\text{In}(5)$ - $5p_{x,y}$ -Charakter.

solche Verzerrung zwanglos als Folge einer Jahn-Teller-Instabilität zweiter Ordnung verstanden werden; sie ist genau dann zu erwarten, wenn die Einmischung eines zunächst unbesetzten Orbitals oder Energiebandes mit p-Charakter durch eine Atomver-

Allerdings läßt sich ein ähnlicher Effekt auch schon bereits bei Raumtemperatur unter veränderten Bedingungen beobachten. In Rietveld-Verfeinerungen an durch Lichtzutritt oder durch Mörsern zerfallendem  $\text{In}_4\text{Br}_7$ , dessen primäres Zerfallsprodukt leicht als  $\text{InBr}_2$  identifiziert und verfeinert werden kann (in hervorragender Übereinstimmung mit den zuvor publizierten Kristalldaten<sup>[11]</sup>), ergeben sich für die Positionen von In(5) und Br(3) sehr stark vergrößerte Auslenkungsparameter, die eine besonders hohe Beweglichkeit dieser Atome in ihrem Koordinationspolyeder anzeigen. Sehr wahrscheinlich beginnt genau an dieser Stelle im Kristall der Zerfall von  $\text{In}_4\text{Br}_7$  zu  $\text{InBr}_2$  durch Ausscheidung amorphen Indiums. Eine demgemäß zu erwartende erhöhte chemische Reaktivität von festem  $\text{In}_4\text{Br}_7$ , wurde in ersten Versuchen bei Umsetzungen mit gleichfalls festen organischen Substanzen bei Raumtemperatur beobachtet; mit der Untersuchung dieser innerhalb von Sekunden oder Minuten ablaufenden Reaktionen sind wir zur Zeit beschäftigt.

Eingegangen am 11. November 1994 [Z 7472]

**Stichworte:** Bromverbindungen · Festkörperstrukturen · Indiumverbindungen · Jahn-Teller-Verzerrung

- [1] T. Staffel, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *552*, 113; *ibid.* **1988**, *563*, 27; H. P. Beck, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 251; H. Bärnighausen, *Z. Kristallogr.* **1989**, *186*, 16; R. E. Marsh, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *582*, 128.
- [2] R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6201.
- [3] P. H. L. Walter, J. Kleinberg, E. Griswold, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *19*, 223; W. Morawietz, H. Morawietz, G. Brauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *316*, 220.
- [4] Auch die gelbe Tieftemperaturmodifikation der verwandten Phase  $\text{InCl}$  zerfällt unter Lichteinwirkung: W. Klemm, *Z. Anorg. Chem.* **1926**, *152*, 262.
- [5] Röntgenbeugung bei Raumtemperatur auf kalibriertem STOE-Pulverdiffraktometer (0.3 mm Markröhrchen;  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung;  $10.00 \leq 2\theta \leq 89.90^\circ$ ;  $0.02^\circ$  Schrittweite); Rietveld-Verfeinerung mit Programm DBW9006 (School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30322, USA) und pseudo-Voigt-Profilfunktion (1 Gerät parameter, 5 Linienformparameter, 1 Parameter für Vorzugsorientierung, 1 Asymmetrieparameter, 1 Angleichungsparameter, 2 Parameter für Gitterkonstanten, 8 Ortsparameter, 3 isotrope Auslenkungsparameter, Atomformfaktoren neutraler Atome). Die Restwerte und die Güte der Anpassung betragen  $R_p = 0.033$ ,  $R_{wp} = 0.042$ ,  $R_{Bragg}(I) = 0.057$  und  $GooF = 0.76$  für 283 Bragg-Reflexe (oder 3996 Datenpunkte) und 22 variable Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-401451 angefordert werden.
- [6] Die Gitterkonstanten sind  $a = 757.75(2)$ ,  $c = 4657.7(2)$  pm; die erzielten Lagen (Oxidationszahl als hochgestellter Index) in Raumgruppe  $\bar{R}\bar{3}m$  (Nr. 166) sind:  $\text{In}(1)^{+3}$  in  $3b$ ;  $\text{In}(2)^{+3}$  in  $6c$  mit  $z = 0.7100(1)$ ;  $\text{In}(3)^{+}$  in  $6c$  mit  $z = 0.4148(1)$ ;  $\text{In}(4)^{+}$  in  $6c$  mit  $z = 0.1443(1)$ ;  $\text{In}(5)^{+}$  in  $3a$ ;  $\text{Br}(1)^{-}$  in  $18h$  mit  $x = 0.1665(5)$ ,  $z = 0.4672(1)$ ;  $\text{Br}(2)^{-}$  in  $18h$  mit  $x = 0.5120(4)$ ,  $z = 0.3947(1)$ ;  $\text{Br}(3)^{-}$  in  $6c$  mit  $z = 0.6584(1)$ . Der isotrope Auslenkungsparameter  $B$  beträgt  $1.3(1)$ ,  $3.0(1)$  und  $2.94(8)$  Å $^2$  für  $\text{In}^{+3}$ ,  $\text{In}^{+}$  bzw.  $\text{Br}^{-}$ .
- [7] Die individuellen Atomabstände [pm] betragen für  $\text{In}(1)$   $6 \times 266.6$  ( $-\text{Br}(1)$ ) und für  $\text{In}(2)$   $1 \times 240.3$  ( $-\text{Br}(3)$ ) und  $3 \times 249.0$  ( $-\text{Br}(2)$ ), mit Standardabweichungen von ca. 0.5 pm.
- [8] Die dreidimensionalen Bandstrukturrechnungen unter Zuhilfenahme eines ladungsselbstkonsistenten Extended-Hückel-Hamiltonians und gewichteter WH-Näherung folgen in allen Einzelheiten (Basissätze, Start- und Iterationsparameter) dem in Lit. [2] ausführlich beschriebenen Gang. Die Diagonalisierung geschieht an  $48 k$ -Punkten innerhalb des irreduziblen Teils der trigonalen Brillouin-Zone mit Hilfe eines modifizierten EHMACC-Programms. Die Selbstkonsistenz wurde nach 22 Cycles erreicht.
- [9] Atomare Reaktivitätsinkremente sowie Inkrementale der Elektrophilie und Nukleophilie sind für beliebige Strukturen (Molekül, Kristall) durch mathematische Aufteilung der absoluten elektronischen Härte [10] berechenbar. Im Kern beruht das Verfahren auf einer Zerlegung der Gesamtenergie in atomare Anteile: R. Dronskowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7230.
- [10] Die absolute elektronische Härte ist ein quantitatives Maß für den elektronischen Widerstand eines Systems (Molekül, Kristall) gegenüber einer äußeren chemischen Störung (Angriff eines Reaktionspartners): R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512.

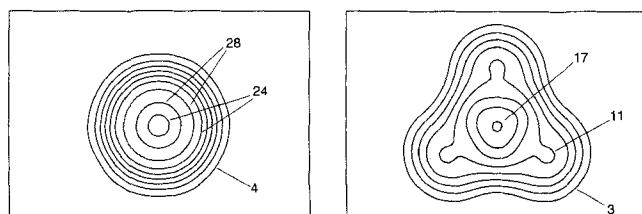


Abb. 3. Differenz-Fourier-Synthesen für  $\text{In}_4\text{Br}_7$ , bei 90 K (Einkristalldaten,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung), ausgehend von den Phasen der Atome In(1–4) und Br(1,2). Dargestellt sind die zur  $ab$ -Ebene parallelen Schnitte ( $400 \times 300 \text{ pm}^2$ ) in direkter Nachbarschaft von In(5), links, und Br(3), rechts. Die Konturen der Elektronendichte sind in Vielfachen von  $e\text{\AA}^{-3}$  angegeben.

schiebung unter Energieerniedrigung möglich wird. Dieser Fall ist für In(5) bei sehr tiefen Temperaturen erreicht; zusätzlich wird von der hier erstmals gefundenen Strukturinstabilität für  $\text{In}^+$  auch das (nahezu) in gleicher Ebene liegende Br(3)-Atom betroffen (Abb. 3).