

- [14] Zu experimentellen Details siehe Lit. [2]. Retentionszeiten für La_2C_{80} : 490 min (Polystyrolsäule, JAIGEL; Elutionsmittel CS_2) und 9.4 min (Buckyclucher-I-Säule, Regis; Elutionsmittel Toluol).
- [15] Auf der Basis von massenspektrometrischen Untersuchungen schlugen Whetten et al. vor, daß La_2C_{80} ein höheres Ionisationspotential als $\text{La}@\text{C}_{82}$ besitzt und daß La_2C_{80} eine höhere Elektronenaffinität aufweist als bekannte Fullerene. Diese Befunde stimmen mit unseren elektrochemischen Ergebnissen überein. C. Yeretizian, K. Hansen, M. M. Alvarez, K. S. Min, E. G. Gillan, K. Holczner, 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 Gaussian92/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 ($5s 5p 3d$)/[$4s 4p 3d$] in der Standardnotation. Für C wurde der Basissatz 3-21G verwendet[18b]. Dies ergibt 782 kontrahierte Gauß-Funktionen für La_2C_{80} . Für den 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 $\text{I}_h\text{-C}_{80}$ von allen sieben 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 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 InBr , In_5Br_7 ($\equiv \text{InBr}_{1.4}$), In_2Br_3 ($\equiv \text{InBr}_{1.5}$), InBr_2 und InBr_3 kristallographisch eindeutig charakterisiert^[1]. 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^[2].

Für die Existenz einer zusätzlichen Phase In_4Br_7 ($\equiv \text{InBr}_{1.75}$) sprachen bereits vor über 30 Jahren zwei voneinander unabhängig durchgeführte, thermoanalytische Untersuchungen^[3]. Die erst jetzt geglückte Strukturaufklärung von In_4Br_7 ist auf die ungewöhnliche Empfindlichkeit dieser Verbindung zurückzuführen: Neben der für reduzierte Indiumbromide typischen Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit zeigt In_4Br_7 auch Zerfallserscheinungen bei Einwirkungen von Licht^[4] sowie bei mechanischer Belastung. In_4Br_7 kann quantitativ durch Synproportionierung einer Schmelze von InBr_3 und metallischem Indium, gefolgt durch langsames Abkühlen (2°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-

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 In_4Br_7 ^[5].

Bei Raumtemperatur läßt sich die Kristallstruktur von In_4Br_7 in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}m$ charakterisieren; die kristallchemische Formulierung ist $(\text{In}^{3+})_3(\text{In}^+)_1(\text{Br}^-)_{14} = \text{In}_8\text{Br}_{14} = 2 \times \text{In}_4\text{Br}_7$ ^[6]. 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 Br^- -Ionen umgeben mit durchschnittlichen $\text{In}^{3+} - \text{Br}^-$ -Abständen von 267 und 247 pm^[7]. Beide Polyeder sind schon aus den Strukturen von InBr_3 (Oktaeder) und InBr_2 (Tetraeder) mit sehr ähnlichen Abständen (267 und 250 pm) bekannt. Für die einwertigen Indium-Kationen werden dagegen ausgefallene, stark aufgeweitete Koordinationspolyeder beobachtet (Abb. 1), Konsequenz der

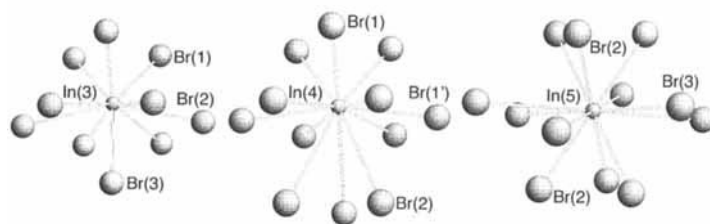


Abb. 1. Koordination einwertiger Indium-Kationen in In_4Br_7 . Die Atombstände [pm] betragen für $\text{In}(3)$, links, 3×327.6 ($-\text{Br}(1)$, Kopf), 1×340.9 ($-\text{Br}(3)$, Fuß) und 6×390.6 ($-\text{Br}(2)$, Taille); für $\text{In}(4)$, Mitte, 3×337.6 ($-\text{Br}(1)$, Kopf), 6×382.0 ($-\text{Br}(1')$, Taille) und 3×436.4 ($-\text{Br}(2)$, Fuß); für $\text{In}(5)$, rechts, 6×350.6 ($-\text{Br}(2)$, Kopf und Fuß) und 6×439.2 ($-\text{Br}(3)$, Taille). Die Standardabweichungen der Atombstände liegen etwa bei 0.5 pm.

besonderen elektronischen Konfiguration von In^+ ^[2]. 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)^[12] 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^[8] 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^[12] 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).

[*] 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.

Die bereits erwähnte chemisch-physikalische Empfindlichkeit von In_4Br_7 ist durch eine theoretische Analyse erklärbar. Eine Berechnung atomarer Reaktivitätsinkremente^[9] zeigt, daß vor allem auf $\text{In}(5)$ die gegenüber allen anderen Indiumbromiden nochmals verkleinerte, absolute elektronische Härte^[10] 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 $\text{In}(5)$ -Ion zentriert ist und $5p_{x,y}$ -Charakter aufweist (Abb. 2). Der nur geringe Energieab-

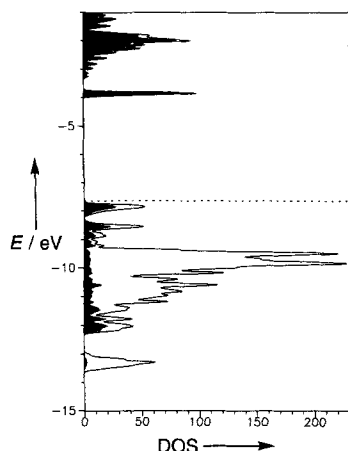


Abb. 2. Zustandsdichte (DOS) für In_4Br_7 mit lokalen Projektionen der einwertigen Indium-Kationen in schwarz. Der Peak bei -3.8 eV hat nahezu ausschließlich $\text{In}(5)$ - $5p_{x,y}$ -Charakter.

stand 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 $\text{In}(5)$ 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^[2], kann eine

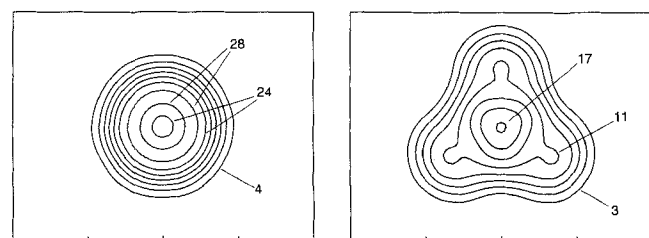


Abb. 3. Differenz-Fourier-Synthesen für In_4Br_7 bei 90 K (Einkristalldaten, MoK_α -Strahlung), ausgehend von den Phasen der Atome $\text{In}(1-4)$ und $\text{Br}(1,2)$. Dargestellt sind die zur ab -Ebene parallelen Schnitte ($400 \times 300 \text{ pm}^2$) in direkter Nachbarschaft von $\text{In}(5)$, links, und $\text{Br}(3)$, rechts. Die Konturen der Elektronendichte sind in Vielfachen von $e\text{\AA}^{-3}$ angegeben.

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

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 In_4Br_7 , dessen primäres Zerfallsprodukt leicht als InBr_2 identifiziert und verfeinert werden kann (in hervorragender Übereinstimmung mit den zuvor publizierten Kristalldaten^[11]), ergeben sich für die Positionen von $\text{In}(5)$ und $\text{Br}(3)$ sehr stark vergrößerte Auslenkungsparameter, die eine besonders hohe Beweglichkeit dieser Atome in ihrem Koordinationspolyeder aufzeigen. Sehr wahrscheinlich beginnt genau an dieser Stelle im Kristall der Zerfall von In_4Br_7 zu InBr_2 durch Ausscheidung amorphen Indiums. Eine demgemäß zu erwartende erhöhte chemische Reaktivität von festem In_4Br_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. Staffer, 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 InCl_2 zerfällt unter Lichteinwirkung: W. Klemm, *Z. Anorg. Chem.* **1926**, 152, 262.
- [5] Röntgenbeugung bei Raumtemperatur auf kalibriertem STOE-Pulverdiffraktometer (0.3 mm Markröhren; CuK_α -Strahlung; $10.00 \leq 2\theta \leq 89.90^\circ$; 0.02° Schrittweite); Rietveld-Verfeinerung mit Programm DBW9006 (School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30322, USA) und pseudo-Voigt-Profilfunktion (1 Geräteparameter, 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 $R_p = 0.033$, $R_{wp} = 0.042$, $R_{\text{Bragg}}(I) = 0.057$ und $\text{Goof} = 0.76$ 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 $R\bar{3}m$ (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 $2.94(8) \text{\AA}^2$ für In^{3+} , In^+ bzw. Br^- .
- [7] Die individuellen Atomabstände [pm] betragen für $\text{In}(1)$ 6×266.6 ($-\text{Br}(1)$) und für $\text{In}(2)$ 1×240.3 ($-\text{Br}(3)$) und 3×249.0 ($-\text{Br}(2)$), 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 geschah an 48 k -Punkten innerhalb des irreduziblen Teils der trigonalen Brillouin-Zone mit Hilfe eines modifizierten EHMCC-Programms. Die Selbstkonsistenz wurde nach 22 Cyclen erreicht.
- [9] Atomare Reaktivitätsinkremente sowie Inkremente 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.