

$A_{49}Ga_2Tl_{108}$ ($A = K, Rb$), Beispiele für gemischte Trielide des $K_{49}Tl_{108}$ -Typs

Bernard Lehmann¹, Annika Erkert¹, Caroline Röhr¹

¹Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Deutschland, bernard.lehmann@ac.uni-freiburg.de

Die Titelverbindungen wurden im Zuge unserer Untersuchungen zur Strukturchemie ternärer Trielide mit gemischten Trielpositionen (Ga/In) [1] und (Ga/Tl) [2] erhalten. Es handelt sich nach A_8GaTl_{10} ($A = K, Rb, Cs$) [2] mit isolierten $[Ga@Tl_{10}]^{8-}$ -Clustern um ein weiteres Beispiel Ga-zentrierter Tl-Polyeder. Die Synthese erfolgte aus den Elementen, die stöchiometrisch im Verhältnis $K_{47}Ga_5Tl_{105}$ bzw. $Rb_{49}Ga_{10}Tl_{100}$ eingewogen wurden. $K_{49}Ga_2Tl_{108}$ wurde dabei phasenrein erhalten, während $Rb_{49}Ga_2Tl_{108}$ als Nebenprodukt neben $Rb_{15}Tl_{27}$ kristallisierte. Beide Verbindungen kristallisieren isotyp zu $K_{49}Tl_{108}$ [3] und $Rb_{49}Tl_{109.7}$ [4] in der kubischen Raumgruppe $Pm\bar{3}$ ($K_{49}Ga_2Tl_{108}$, $a = 1722.8$ pm; $Rb_{49}Ga_2Tl_{108}$, $a = 1752.7$ pm). Die Ga-Atome besetzen die Wyckoff-Lagen 1a und 1b, die in $K_{49}Tl_{108}$ unbesetzt und in $Rb_{49}Tl_{109.7}$ statistisch mit Tl besetzt sind. In der Struktur treten einfach überkappte, Tl-zentrierte hexagonale Antiprismen neben Ga-zentrierten Ikosaedern auf, deren Zentren topologisch dem Cr_3Si -Typ folgen. Die Ikosaeder besetzen dabei die Si-Positionen, während sich die hexagonalen Antiprismen (Abb. 1 b.) auf den Cr-Positionen befinden. Letztere bilden somit Ketten, die ohne sich zu kreuzen parallel zu den drei Zellachsen verlaufen. Darüber hinaus ist jeweils eine hexagonale Fläche der Antiprismen durch ein weiteres Tl-Atom überkappt. Die Überkappung der Antiprismen und die damit verbundene Verschiebung des zentralen Tl-Atoms bewirkt eine Symmetriereduktion von $Pm\bar{3}n$ in die Untergruppe $Pm\bar{3}$, die anhand eines Stammbaums nach Bärnighausen erläutert wird. Der Einbau von Ga führt zu einer Volumenvergrößerung der Ikosaeder von $71 \cdot 10^6$ pm³ auf 74.2 bzw. $75.4 \cdot 10^6$ pm³. Die Ga-Tl-Abstände betragen 309 pm und sind damit deutlich größer als jene in A_8GaTl_{10} , die sich im Bereich von 290 pm bewegen. Sie liegen hingegen sehr nahe an den 313 pm, die sich aus den Metallradien von Ga und Tl ergeben, was für einen hohen metallischen Bindungsanteil spricht. Die Bindungssituation, sowohl in der binären als auch in den beiden ternären Varianten, wurde auf der Basis von Bandstrukturrechnungen umfassend untersucht.

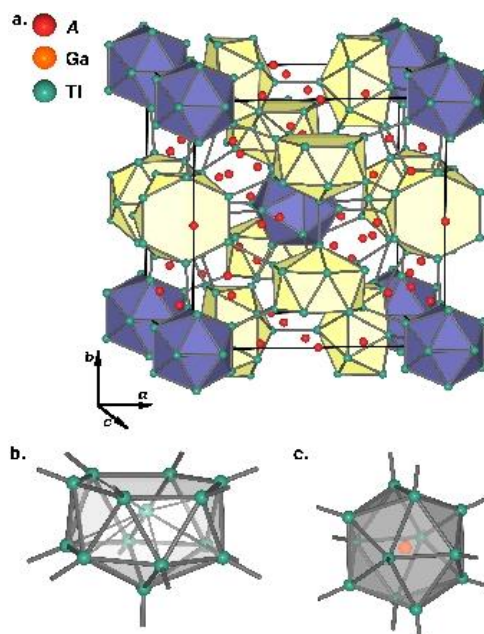


Abbildung 1: a. Elementarzelle von $A_{49}Ga_2Tl_{108}$
b. Überkapptes zentriertes hexagonales Antiprisma c. Zentriertes Ikosaeder.

- [1] M. Falk, C. Röhr, Stacking polytypes of mixed alkali gallides/indides $A_{1-2}(Ga/In)_3$ ($A = K, Rb, Cs$), synthesis, crystal chemistry and chemical bonding. *Z. Kristallogr.* 234, 623-646 (2019)
[2] B. Lehmann, C. Röhr, Endohedral ten-vertex clusters $[Ga@Tl_{10}]^{8-}$ in the mixed trielides A_8GaTl_{10} ($A = K, Rb, Cs$). *Z. Anorg. Allg. Chem.* (Eingereicht)
[3] V. Müller, G. Cordier, Darstellung und Kristallstruktur von $K_{49}Tl_{108}$. *Z. Naturforsch.* 48b, 1035-1040 (1993)
[4] V. Schwinghammer, S. Gärtner, Effects upon Substitution in Alkali Metal Thallides: How far can X-Ray Structure Determination of Strongly Absorbing Compounds go? *Acta Cryst.* A76 Suppl. (2021) (im Druck)