Barium-Triel-Mercuride BaM_xHg_{4-x} und $Ba_3M_xHg_{11-x}$ (M = Ga, In, Cd)

Barium Triel Mercurides BaM_xHg_{4-x} and $Ba_3M_xHg_{11-x}$ (M = Ga, In, Cd)

Marco Wendorff und Caroline Röhr

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg, Albertstr. 21, D-79104 Freiburg, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. C. Röhr. E-mail: caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de

Z. Naturforsch. **2013**, *68b*, 307 – 322 / DOI: 10.5560/ZNB.2013-3084
Received March 10, 2013

The systematic experimental and bond-theoretical study of the phase width of the $BaAl_4$ structure type in the ternary system $BaIn_4$– $BaHg_4$ shows that this structure type is stable up to $BaIn_{1.7}Hg_{2.3}$ (tetragonal, tI10, space group $I4/mmm$, $a = 474.2(3)$, $c = 1228.7(9)$ pm, $R1 = 0.0529$). The planar 4^4 layers ($M(2)$ site) are preferentially formed by In, whereas Hg occupies the tips ($M(1)$ site) of the $[M(1)M(2)_4]$ square pyramids. The layers of the pyramids are connected *via* short $M(1)$–$M(1)$ dumbbells (bonds **a**). The analysis of the calculated band structures of $BaIn_2Hg_2$ in comparison to $BaIn_4$ and $RbIn_4$ shows that contributions of Ba-d states (which are missing for $RbIn_4$) and Hg-d states (which are missing in the pure indides) are significant. The respective compound with the smaller triel gallium (Hg-richest phase: $BaGa_{1.9}Hg_{2.1}$, tetragonal, oI40, space group $I4_1/amd$, $a = 671.3(2)$, $c = 2220.4(8)$ pm, $Z = 8$, $R1 = 0.0641$) forms a new superstructure of the $BaAl_4$ structure with a partial ordering of three statistically occupied mixed Ga/Hg positions. The 4^4 nets are formed by an intermediate proportion of Ga/Hg. The tips of the pyramids are alternately formed by a Ga- and an Hg-rich position leading to smaller and larger bond lengths **a'** and **a''**, respectively, between the tip atoms and, consequently, a puckering of the 4^4 net. The two Hg-rich 3 : 11 compounds Ba_3InHg_{10} and Ba_3CdHg_{10} (orthorhombic, oI28, space group $Immm$, $a = 513.96(8)/511.50(2)$, $b = 993.8(2)/991.54(3)$, $c = 1500.7(3)/1499.26(5)$ pm, $Z = 2$, $R1 = 0.0619/0.0482$) crystallize in the La_3Al_{11} structure type, which is also observed for K_3Hg_{11} and is closely related to the $BaAl_4$ type: The square pyramidal nets are corrugated leading to a triplication of the $BaAl_4$ unit cell along one of the tetragonal axes. In each third subcell the tips of adjacent pyramids are directly fused, this position being occupied exclusively by In and Cd. With the smaller triel gallium, the 3 : 11 compound $Ba_3Ga_{0.2}Hg_{10.8}$ crystallizes in the Ba_3ZnHg_{10} structure type (orthorhombic, oP28, space group $Pmmn$, $a = 709.36(4)$, $b = 1707.96(9)$, $c = 630.78(4)$ pm, $Z = 2$, $R1 = 0.0342$). The structure contains folded layers of flat rectangular Ga/Hg pyramids, leaving large channels at the folds, in which Ba(1) and Hg(2) atoms alternate. The formation and stability ranges of 1 : 4, 3 : 11 and related 5 : 19 trieles/mercurides are discussed taking geometric, electronic and M^{13}/Hg ‚coloring' aspects into account.

Key words: Mercurides, Barium, Trieles, Crystal Structure, Electronic Structure

Einleitung

Die Strukturchemie Hg-reicher binärer Erdalkalimetall-Mercuride ist – wie die der entsprechenden Alkalimetallverbindungen – extrem vielfältig und vom Auftreten vieler zumeist singulärer Strukturen geprägt [1 – 5]. Die chemische Bindung wird dabei durch die variablen Bindungsmodi von Quecksilber bestimmt, das einerseits starke kovalente Hg−Hg-Bindungen ausbildet, zusätzlich aber weitere Hg-Nachbarn in Abstandsbereichen um 300 pm zeigt, die ebenfalls noch bindungskritische Punkte tragen [5]. Die Kristallchemie erhält zusätzliche Variabilität durch die Tatsache, dass Hg auch auf den ‚Kationen'-Positionen eingebaut werden [4, 6] oder ausschließlich von Hg-Atomen koordiniert vorliegen kann [2, 3, 7, 8]. Die aus Bandstrukturrechnungen ermittelten Bader-Ladungen zeigen entsprechend neben den überwiegenden Hg-Lagen mit negativer auch solche mit annähernd neutraler Ladung [2, 5, 8].

© 2013 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

In Untersuchungen zur ‚Kolorierung' der Mercurid-Anionen mit den röntgenographisch von Hg unterscheidbaren Nachbarelementen Zn, Cd, Ga und In lassen sich sowohl Radieneinflüsse (kleinere Metallradien von Zn und Ga) als auch Änderungen der Valenzelektronenkonzentration (für die Triele Ga und In) studieren. Für die Hg-reichen Ba-Mercuride mit Ba : *M*-Verhältnissen zwischen 1 : 11 und 1 : 6 konnten dabei neben dem reinen statistischen Ersatz einzelner Hg-Positionen auch neue Strukturtypen (z. B. $BaGa_{0.8}Hg_{5.2}$ [5]) oder neue Zusammensetzungen (wie z. B. die 1 : 7-Verbindung $BaIn_{2.6}Hg_{4.4}$ [9]) erhalten werden.

Diese Substitutionsstudien wurden nun auf die Ba-reicheren Verbindungen um BaM_4 ausgedehnt; in diesem Zusammensetzungsbereich ist die Charakterisierung der binären Mercuride wegen schlechter Kristallqualität und ausgeprägter Fehlordnung der hexagonalen Strukturen schwierig [4, 6, 10]. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Ergebnisse der Untersuchungen gemischter Triel-Mercuride der Schnitte $BaHg_{\sim 4}$–$Ba(Ga/In)_{\sim 4}$.

Experimenteller Teil

Synthesen und Phasenbestimmungen

Die Titelverbindungen wurden in Schmelzreaktionen aus den Elementen Barium (Metallhandelsgesellschaft Maassen, Bonn, 99 %), Quecksilber (Merck KGaA, p. a.) und Gallium (ABCR Karlsruhe, 99.999 %), Indium (Shots, ABCR Karlsruhe) bzw. Cadmium (Stücke, ABCR GmbH & Co. KG, Karlsruhe 99.9999 %) synthetisiert. Jeweils *ca.* 1 g der Elemente wurde unter Argonschutzgasatmosphäre in Tantal-Tiegel eingewogen und die Tiegel im Lichtbogen verschweißt. Sie wurden anschließend zur Homogenisierung der Proben mit einer Heizrate von 200 K h^{-1} auf 975 K erhitzt. Mit einem Gradienten von 20 K h^{-1} wurde auf 825 K abgekühlt, eine Temperatur, die noch oberhalb der Schmelzpunkte aller Phasen im Bereich zwischen $BaHg_4$ und elementarem Hg liegt [11]. Zur Züchtung von für die Strukturanalyse geeigneten Einkristallen wurde anschließend mit einem Gradienten von nur 5 K h^{-1} bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Phasenbestimmung wurden von allen Proben Pulverdiffraktogramme der Probenquerschnitte mit Transmissions-Pulverdiffraktometer-Systemen STADI P mit linearen PSDs der Fa. Stoe & Cie., Darmstadt, mit Mo K_α-Strahlung aufgenommen.

Die Bildung Hg-substituierter Varianten von $BaIn_4$ konnte erstmals bei der Untersuchung der Phasenbreite $BaIn_xHg_{6-x}$ festgestellt werden [5]. Das typische Reflexmuster des $BaAl_4$-Typs war in den Pulverdiffraktogrammen der Proben $BaIn_3Hg_3$ [Ba: 236.8 mg (1.7243 mmol); In: 593.7 mg (5.1707 mmol); Hg: 1037.9 mg (5.1742 mmol)] und $BaIn_{2.25}Hg_{3.75}$ [Ba: 234.3 mg (1.7061 mmol); In: 441.9 mg (3.8486 mmol); Hg: 1286.0 mg (6.4111 mmol)] neben der ternären In-substituierten Variante von $BaHg_6$ deutlich erkennbar. Kristalle der Hg-reichsten Phase $BaGa_{1.9}Hg_{2.1}$ der Phasenbreite $BaIn_xHg_{4-x}$ wurden einer Hg-reichen 3 : 11-Probe $Ba_3In_4Hg_7$ bestehend aus 392.2 mg (2.856 mmol) Barium, 437.6 mg (3.811 mmol) Indium und 1339.0 mg (6.675 mmol) Quecksilber entnommen, deren Pulverdiffraktogramm zusätzlich das Reflexmuster Ba_3InHg_{10} zeigte.

Die Existenz ternärer 1 : 4-Gallium-Mercuride wurde bei 3 : 11 Versuchen wie z. B. $Ba_3Ga_{1.1}Hg_{9.9}$ [Ba: 365.5 mg (2.662 mmol); Ga: 68.3 mg (0.980 mol); Hg: 1767.9 mg (8.814 mmol)] nachgewiesen, deren Pulverdiagramm neben dem Muster des $BaAl_4$-Typs die Reflexe von $Ba_3Ga_{0.2}Hg_{10.8}$ (s. u.) enthielt. Die Ga-reicheren Phasen BaM_4 wurden dann jeweils phasenrein aus stöchiometrischen Elementgemischen, wie z. B. $BaGa_{2.9}Hg_{1.1}$ aus einer Probe der Zusammensetzung $BaGa_3Hg$ [Ba: 386.2 mg (2.812 mmol); Ga: 584.2 mg (8.379 mmol); Hg: 561.2 mg (2.798 mmol)] oder $BaGa_{2.5}Hg_{1.5}$ aus der Probe $BaGa_{2.4}Hg_{1.6}$: [Ba: 419.2 mg (3.053 mmol); Ga: 512.3 mg (7.348 mmol); Hg: 981.2 mg (4.892 mmol)], erhalten.

Die Hg-reichen Mercuride Ba_3MHg_{10} sind für die beiden *M* Metalle Cadmium oder Indium jeweils aus stöchiometrischen Proben röntgenographisch phasenrein zugänglich [Probe Ba_3CdHg_{10}: Ba: 338.6 mg (2.466 mmol); Cd: 91.6 mg (0.815 mmol); Hg: 1654.9 mg (8.250 mmol) bzw. Probe $Ba_3In_{1.1}Hg_{9.9}$: Ba: 317.1 mg (2.309 mmol); In: 97.3 mg (0.847 mmol); Hg: 1531.0 mg (7.633 mmol)].

Kristallstrukturbestimmungen

Die Bestimmung der Kristallstrukturen der ternären Barium-Mercuride erfolgte auf Diffraktometern mit Image-Plate- (Stoe IPDS-II) bzw. CCD-Detektor (Bruker Apex II Quazar, Mikrofokus-Röhre). Die silberhell-metallisch glänzenden xenomorphen, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristallbruchstücke wurden unter getrocknetem Paraffinöl in Lindemann-Kapillaren eingeschlossen.

Die gesammelten Reflexe aller Kristalle auf dem Schnitt $BaIn_4$–$BaHg_4$ ließen sich mit der kleinen tetragonal-innenzentrierten Elementarzelle des $BaAl_4$-Typs indizieren. Überstrukturreflexe konnten nicht gefunden werden, so dass in diesem Fall ein statistischer Ersatz von Indium durch Quecksilber vorliegt. Dabei wird, wie die vollständigen Strukturanalysen verschiedener Kristalle des o. g. Schnitts zeigen, zunächst die Position *M*(1) von Quecksilber eingenommen. Erst bei sehr hohen Hg-Gehalten, z. B. in der Grenzphase $BaIn_{1.7}Hg_{2.3}$, werden auch die Pyramidenbasen

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von $BaIn_{1.7}Hg_{2.3}$, $BaGa_{1.9}Hg_{2.1}$, Ba_3InHg_{10}, Ba_3CdHg_{10} und $Ba_3Ga_{0.2}Hg_{10.8}$.

Verbindung	$BaIn_{1.7}Hg_{2.3}$	$BaGa_{1.9}Hg_{2.1}$	Ba_3MHg_{10}		$Ba_3Ga_{0.2}Hg_{10.8}$
			$M = In$	$M = Cd$	
Strukturtyp	$BaAl_4$	eigener	La_3Al_{11}		Ba_3ZnHg_{10}
Kristallsystem	tetragonal		orthorhombisch		
Raumgruppe	*I4/mmm*	$I4_1/amd$	*Immm*		*Pmmn*
	Nr. 139	Nr. 141	Nr. 71		Nr. 59
Gitterparameter [pm]					
a	474.2(3)	671.3(2)	513.96(8)	511.50(2)	709.36(4)
b	–	–	993.8(2)	991.54(3)	1707.96(9)
c	1228.7(9)	2220.4(8)	1500.7(3)	1499.26(5)	630.78(4)
Volumen der EZ [10^6 pm^3]	276.3(3)	1000.5(5)	766.5(2)	760.38(5)	764.23(8)
Z	2	8	2	2	2
Dichte (röntgenogr.) [g cm^{-3}]	9.49	9.24	10.97	11.05	11.27
Diffraktometer	Stoe IPDS-2 (IPDS) bzw. Bruker AXS Quazar (CCD) (MoK_α-Strahlung)				
	IPDS	IPDS	IPDS	CCD	CCD
Absorptionskoeff. μ_{MoK_α} [mm^{-1}]	76.3	82.8	108.7	109.5	115.9
θ-Bereich [°]	3.3 – 29.3	3.2 – 29.2	2.5 – 29.2	2.5 – 32.5	3.1 – 33.7
Zahl der gemessenen Reflexe	1365	6072	5430	5089	15869
Zahl der unabhängigen Reflexe	140	394	621	814	1663
R_{int}	0.2083	0.0938	0.1961	0.0792	0.0850
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Absorption (Multiscan)				
Strukturbestimmung	SHELXS-97 [13]				
Strukturverfeinerung	SHELXL-97 [14]				
Zahl der freien Parameter	10	22	28	28	44
Goodness-of-fit on F^2	1.206	1.544	1.196	1.090	1.019
*R*1 [für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$]	0.0529	0.0641	0.0619	0.0482	0.0342
*wR*2 [für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$]	0.1193	0.1183	0.1245	0.1302	0.0649
*R*1 (alle Daten)	0.056	0.0798	0.0697	0.0501	0.0505
*wR*2 (alle Daten)	0.1205	0.1240	0.1286	0.1329	0.0681
Restelektronendichte [e$^-$ 10^{-6} pm^{-3}]	+2.7/ – 5.7	+2.3/ – 1.5	6.1/ – 5.7	+7.8/ – 8.3	+3.3/ – 4.7

M(2) bis zu einem geringen Anteil von 13(3) % von Hg-Atomen besetzt. Die kristallographischen Daten der Hg-reichsten Phase $BaIn_{1.7}Hg_{2.3}$ sind in den Tabellen 1 (1. Spalte) und 2 (oben) zusammengestellt (s. a. [12]).

Im Fall der analogen Ga-Mercuride treten mit dem sukzessiven Einbau von Quecksilber in die Struktur von $BaGa_4$ ab einem Hg-Gehalt von *ca.* 25 % zusätzliche Reflexe auf, die eine Vergrößerung der Elementarzelle erforderlich machen (s. Strukturdiskussion). Das vergrößerte, ebenfalls tetragonal-innenzentrierte Gitter hoher Laue-Klasse zeigte die zusätzlichen Auslöschungsbedingungen ‚Reflexe *hhl* nur vorhanden für $2h + l = 4n$' und ‚Reflexe *hk*0 nur vorhanden für $h, k = 2n$'. Daraus folgt eindeutig die Raumgruppe $I4_1/amd$, in der die Lösung der Struktur mittels Direkter Methoden (Programm SHELXS-97 [13]) gelang. Nach der Standardisierung der Atomparameter (Programm STRUCTURE TIDY [15]) führte die Freigabe aller drei *M*-Lagen für eine statistische Besetzung mit Gallium und Quecksilber zu deutlich unterschiedlichen Gallium-Gehalten von 26(2), 40(1) bzw. 80(1) % (für *M*(1) bis *M*(3) in der Hg-reichsten Grenzphase, Tabelle 2).

Die beiden 3 : 11-Verbindungen Ba_3CdHg_{10} und Ba_3InHg_{10} kristallisieren im La_3Al_{11}-Strukturtyp: Der *a*- und der *b*-Parameter des orthorhombisch-innenzentrierten Gitters ohne weitere Auslöschungsbedingungen entsprechen der *a*- und der *c*-Achse des $BaAl_4$-Typs, die *c*-Achse der verdreifachten *a*-Achse dieses Aristotyps (s. Strukturdiskussion). Die Verfeinerung der Kristallstruktur gelang ausgehend von den Lageparametern des La_3Al_{11}-Typs [16] glatt in wenigen Zyklen. Dabei zeigte sich für beide Phasen, dass die Wyckoff-Position 2*d* einen deutlich vergrößerten isotropen Auslenkungsparameter aufweist. Die Freigabe des Besetzungsverhältnisses *M*/Hg zur statistischen Verfeinerung mit den beiden Elementen Cd/Hg oder In/Hg zeigte, dass beide Positionen vollständig durch Cd bzw. In besetzt sind und damit eine vollständig geordnete Variante des La_3Al_{11}-Typs vorliegt.

Kristalle aus der Probe $Ba_3Ga_{1.1}Hg_{9.9}$ zeigten ein orthorhombisch primitives Gitter mit Gitterparameter, die bereits die Isotypie zu Ba_3ZnHg_{10} [8] nahelegten. Auch die zusätzliche Auslöschungsbedingung ‚Reflexe *hk*0 nur vorhanden für $h + k = 2n$' ist mit der für die Zn-Phase

Tabelle 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [pm^2] in den Kristallstrukturen von (von oben nach unten) $BaIn_{1.7}Hg_{2.3}$, $BaGa_{1.9}Hg_{2.1}$, Ba_3InHg_{10}, Ba_3CdHg_{10} und $Ba_3Ga_{0.2}Hg_{10.8}$.

Atom	Wyckoff-Lage	Ga/In/Cd [%]	x	y	z	$U_{äquiv.}$
Ba	2*a*		0	0	0	178(9)
Hg(1)	4*e*		0	0	0.38753(14)	236(8)
M(2)	4*d*	87(3)	0	1/2	1/4	220(13)
Ba	8*e*		0	1/4	0.12888(9)	177(7)
M(1)	8*e*	26(2)	0	1/4	0.31269(8)	266(6)
M(2)	16*f*	40(1)	0.23296(19)	0	0	245(5)
M(3)	8*e*	80(1)	0	1/4	0.81731(13)	259(11)
Ba(1)	2*a*		0	0	0	299(9)
Ba(2)	4*i*		0	0	0.29813(16)	172(5)
Hg(1)	8*l*		0	0.28516(13)	0.14223(8)	249(4)
Hg(2)	8*l*		0	0.35777(12)	0.34055(9)	236(4)
Hg(3)	4*h*		0	0.1847(2)	1/2	335(5)
In	2*d*	100	1/2	0	1/2	298(10)
Ba(1)	2*a*		0	0	0	151(5)
Ba(2)	4*i*		0	0	0.29387(9)	37(3)
Hg(1)	8*l*		0	0.29059(7)	0.14000(5)	111(2)
Hg(2)	8*l*		0	0.35610(6)	0.34225(5)	95(2)
Hg(3)	4*h*		0	0.17652(14)	1/2	216(3)
Cd	2*d*	100	1/2	0	1/2	150(6)
Ba(1)	2*b*		1/4	1/4	0.54974(18)	181(2)
Ba(2)	4*e*		1/4	0.56757(4)	0.16585(11)	169(2)
M(1)	4*e*	11.0(4)	1/4	0.13467(3)	0.02449(9)	207(2)
Hg(2)	2*b*		1/4	3/4	0.46502(14)	285(2)
Hg(3)	4*f*		0.55033(8)	1/4	0.02816(10)	280(2)
Hg(4)	4*e*		1/4	0.04591(3)	0.64961(8)	214(1)
Hg(5)	8*g*		0.53767(5)	0.10457(2)	0.34419(6)	219(1)

beschriebenen Raumgruppe *Pmmn* konsistent. Entsprechend konnte die Kristallstruktur des Ga-Mercurids ausgehend von den kristallographischen Daten der Zn-Verbindung in wenigen Zyklen verfeinert werden. Dabei ergab sich für die in der bekannten Phase statistisch zu 1 : 1 mit Zn/Hg besetzte Position *M*(1) ein deutlich reduzierter Ga-Gehalt von 11.0(4) %, so dass insgesamt die Ga-arme Zusammensetzung $Ba_3Ga_{0.2}Hg_{10.8}$ resultiert. Die in der abschließenden Verfeinerung erhaltenen kristallographischen Daten sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt (s. a. [12]).

Bandstrukturrechnungen

Die elektronischen Strukturen der Verbindungen $RbIn_4$, $BaIn_4$ (s. auch [17]) und ‚$BaIn_2Hg_2$' mit $BaAl_4$-Struktur sowie von Ba_3InHg_{10} (La_3Al_{11}-Typ) und Ba_3Hg_{11} (als Modell für $Ba_3Ga_{0.2}Hg_{10.8}$) wurden mit der FP-LAPW-Methode (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) in der skalar-relativistischen Version und mit der GGA-Näherung (Generalized Gradient Approximation) nach Perdew, Burke und Ernzerhof [18] mit dem Programm WIEN2K [19] durchgeführt. Die Muffin-Tin-Radien wurden für alle Atome einheitlich auf 2.4 a. u. (127.0 pm) festgelegt. Die ‚Cut-off'-Energien sind zusammen mit ausgewählten Ergebnissen der Rechnungen in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Integration über die Brillouin-Zone zur Bestimmung der totalen (tDOS) und partiellen (pDOS) Zustandsdichten erfolgte mit der Tetraedermethode. Die Ladungsverteilung zwischen den Bindungspartnern wurde mit einer Topologieanalyse der Elektronendichte nach dem Bader-AIM-Formalismus berechnet [20].

Ergebnisse und Diskussion

Synthesen und Phasenbreiten

Die Schnitte BaM_xHg_{4-x} (1 : 4) und $Ba_3M_xHg_{11-x}$ (3 : 11) wurden präparativ systematisch untersucht (s. Experimenteller Teil). Ausgehend von $BaIn_4$ bleibt der einfache $BaAl_4$-Typ bis zu einer Grenzzusammensetzung von $BaIn_{1.7}Hg_{2.3}$ stabil. Dabei wird Quecksilber zunächst auf die *M*(1)-Position der Pyramidenspitzen eingebaut und besetzt erst bei hohen Hg-Gehalten nahe der Grenzzusammensetzung zu geringen Anteilen auch die Position *M*(2). Während im Fall des Indids die Elementarzelle des $BaAl_4$-Typs beim Einbau von Quecksilber in die Struktur erhalten bleibt, treten bei der Substitution von Gallium in $BaGa_4$ durch Quecksilber Überstrukturreflexe auf, deren Intensität sich mit dem Hg-Gehalt verstärkt. Die Phasenbreite $BaGa_xHg_{4-x}$ endet bei $x = 1.9$. Alle Verbindungen der 1 : 4-Schnitte konnten aus stöchiometrischen Proben phasenrein erhalten werden.

Tabelle 3. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in den Kristallstrukturen von $BaIn_{1.7}Hg_{2.3}$ (oben) und $BaGa_{1.9}Hg_{2.1}$ (unten).

Atome		Abstand	Bez.	Hfk.	CN	Atome		Abstand	Bez.	Hfk.	CN
Ba	- Hg(1)	362.7(2)		8 ×							
	- *M*(2)	388.0(2)		8 ×							
	- Ba	474.2(3)		4 ×	16 + 4						
Hg(1)	- Hg(1)	276.4(4)	**a**			*M*(2)	- Hg(1)	291.2(2)	**b**	4 ×	
	- *M*(2)	291.2(2)	**b**	4 ×			- *M*(2)	335.3(2)	**u**	4 ×	
	- Ba	362.7(2)		4 ×	5 + 4		- Ba	388.0(2)		4 ×	4 + 4 + 4
Ba	- *M*(3)	356.3(1)		2 ×		*M*(1)	- *M*(1)	276.7(4)	**a'**		
	- *M*(1)	359.8(1)		2 ×			- *M*(2)	282.3(1)	**b'**	4 ×	
	- *M*(3)	362.4(2)		2 ×			- Ba	359.8(1)		2 ×	
	- *M*(2)	364.2(2)		4 ×			- Ba	366.4(1)		2 ×	5 + 4
	- *M*(1)	366.4(1)		2 ×							
	- *M*(2)	366.8(2)		4 ×							
	- Ba	475.0(1)		4 ×	16 + 4						
M(2)	- *M*(3)	273.8(2)	**b"**	2 ×		*M*(3)	- *M*(3)	256.2(6)	**a"**		
	- *M*(1)	282.3(1)	**b'**	2 ×			- *M*(2)	273.8(2)	**b"**	4 ×	
	- *M*(2)	312.8(3)	**u**				- Ba	356.3(1)		2 ×	
	- *M*(2)	335.6(1)	**u'**	2 ×			- Ba	362.4(2)		2 ×	5 + 4
	- *M*(2)	358.5(3)	**u"**								
	- Ba	364.2(2)		4 ×	4 + 4 + 4						

Bei weiter erhöhten Hg-Gehalten entstehen auf den 1 : 4-Schnitten zusätzlich die Hg-reichen neuen 3 : 11-Phasen Ba_3InHg_{10} bzw. $Ba_3Ga_{0.2}Hg_{10.8}$. Diese Proben belegen die Grenzen der Zusammensetzungen sowohl der 1 : 4- als auch der 3 : 11-Verbindungen.

Die beiden Hg-reichen Barium-Mercuride Ba_3MHg_{10} ($M = Cd$, In) konnten dann auch aus stöchiometrisch zusammengesetzten Schmelzen phasenrein erhalten werden (s. Experimenteller Teil). Hinweise auf Phasenbreiten liegen nicht vor, es handelt sich um vollständig geordnete Varianten des La_3Al_{11}-Typs. Experimente zur analogen Substitution von Gallium auf dem 3 : 11-Schnitt ergaben eine Phase mit der Struktur von Ba_3ZnHg_{10}, die nur geringe Anteile von Gallium auf der Zn-Position des Muttertyps enthält (röntgenographisch ermittelte Zusammensetzung: $Ba_3Ga_{0.2}Hg_{10.8}$). Trotz umfangreicher experimenteller Untersuchungen im binären System Ba–Hg [4, 5, 8] ergaben sich keinerlei Hinweise auf die Existenz der reinen binären Quecksilberverbindung Ba_3Hg_{11}.

BaM_xHg_{4-x}: $BaAl_4$-Strukturtyp ($M = In$) und Überstrukturvarianten ($M = Ga$)

Der $BaAl_4$-Typ ist bekanntlich ein extrem häufiger Strukturtyp bei intermetallischen Phasen [21]. Für die binären Erdalkalimetall-Trielide ist er nach Zintl/Wade formal elektronenpräzise (s. u., sowie [22 – 24]). In der tetragonal-innenzentrierten Struktur bilden die Atome der Wyckoff-Lage 4*d* (Punktgruppe $\bar{4}m2$, *M*(2)) quadratische Netze (4^4 nach Schläfli). Deren Maschen sind die Basisflächen quadratischer Pyramiden, wobei die Spitzen von den Atomen der zweiten Al-Lage 4*e* (PG 4*mm*, *M*(1)) gebildet werden (Abbildung 1 links oben). Die Pyramiden sind alternierend ober- und unterhalb der Netze ausgerichtet. Die zwei Pyramidenschichten pro Elementarzelle sind über kurze Kontakte **a** zwischen den Spitzenatomen zu einem dreidimensionalen Raumnetz verknüpft. Die Netzatome *M*(2) bilden damit die Zentren von Tetraedern (dunkelgrau in Abbildung 1 rechts), die über vier Kanten miteinander verknüpft sind. Ihre Koordinationssphäre besteht aus 4 + 4 *M*- und vier Ba-Atomen. Die Atome der Pyramidenspitzen sind von fünf *M*- und ebenfalls vier Ba-Atomen koordiniert. Die Koordinationszahl der Ba-Atome selber beträgt 16 + 4 (für *M* + Ba) (s. Tabelle 3).

Die Substitution von Indium bzw. Gallium durch Quecksilber ist jeweils bis zu einer Grenzzusammensetzung von $x \approx 2$ möglich. Dabei treten für die beiden Elemente unterschiedliche ‚Kolorierungen' der *M*-Raumnetze auf:

Im Fall des Triels *Indium*, dessen metallischer Radius (166.3 pm, Werte nach Gschneidner/Waber [26]) nur wenig größer ist als der des Quecksilbers (157.3 pm), bleibt die kleine tetragonal-innenzentrierte Elementarzelle des Muttertyps bei der Substitution er-

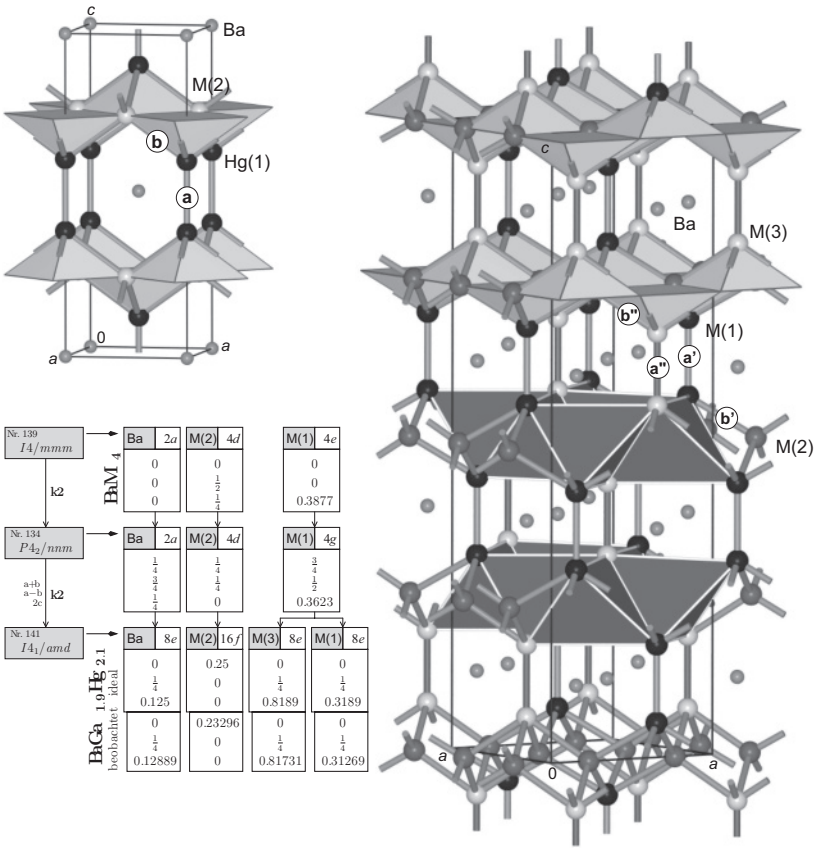

Abbildung 1. Kristallstruktur von $BaIn_{1.7}Hg_{2.3}$ (links oben, $BaAl_4$-Typ) und $BaGa_{1.9}Hg_{2.1}$ (rechts) sowie Symmetriestammbaum für den Bezug zwischen diesen beiden Strukturtypen (unten links) (Bezeichnung der Atomabstände s. Tabelle 3; schwarze Kugeln: Hg(1) bzw. Hg-reiche Positionen; helle Kugeln: In/Ga-reiche Positionen; kleine graue Kugeln: Ba [25]).

halten. Die Hg-Atome besetzen zunächst die Pyramidenspitzen $M(1)$, erst an der Grenze der Phasenbreite, in $BaIn_{1.7}Hg_{2.3}$, besetzen sie schließlich zu geringen Anteilen von bis zu 13(3) % auch die Pyramidenbasis $M(2)$. Als Ordnungsvariante des $BaAl_4$-Typs liegt damit der (inverse) $ThCr_2Si_2$-Typ vor. Diese hier sehr deutliche Bevorzugung bestimmter Lagen bei der Elementverteilung sowie die Änderung der Bindungsverhältnisse mit dem Hg-Einbau werden bei der berechneten elektronischen Struktur unten ausführlich diskutiert.

Bei der Substitution des deutlich kleineren *Galliums* (metallischer Radius: 141.1 pm) in $BaGa_4$ durch Quecksilber treten ab einem Hg-Gehalt von *ca.* 25 % deutlich erkennbare Überstrukturreflexe auf, die mit einer vergrößerten Elementarzelle indiziert werden können. Der mit der Ausordnung verbundene Symmetrieabstieg ist in einem Gruppe-Untergruppe-Stammbaum nach Bärnighausen in Abbildung 1 (links unten) gezeigt [27 – 29]. Ausgehend vom Aristotyp $BaAl_4$ werden durch zwei klassengleiche Symmetrieabstiege zwei unterschiedliche Sorten von Pyramidenspitzen (Lagen $M(3)$ und $M(1)$) erzeugt, deren Höhen z damit ebenfalls unterschiedlich sind. Die Lagesymmetrie der Pyramidenbasis-Atome $M(2)$ verringert sich von $\bar{4}m2$ auf $2mm$. Diese drei verschiedenen M-Positionen unterscheiden sich in $BaGa_{1.9}Hg_{2.1}$ auch deutlich in ihren Ga/Hg-Verhältnissen: Der Hg-Anteil fällt in der Hg-reichsten Phase von $M(1)$ nach $M(3)$ von 74(2) über 60(1) bis auf 20(1) Atom-%. Die Atome $M(2)$ der $16f$-Position, die auch der $M(2)$-Position des Muttertyps entsprechen, bilden die quadratischen Netze. Die Spitzen der Pyramiden sind alternierend Hg- ($M(1)$) und Ga-reich ($M(3)$), und die Bindungen zwischen den Pyramidenspitzen benachbarter Schichten, **a'** und **a"**, unterscheiden sich um fast 20 pm. Für die Ga-reiche Position sind sie mit 256.2 pm ähnlich kurz wie in $BaGa_4$. Für die Hg-reiche Lage $M(1)$ beträgt **a'** 276.6 pm und entspricht damit direkt der Hantellänge

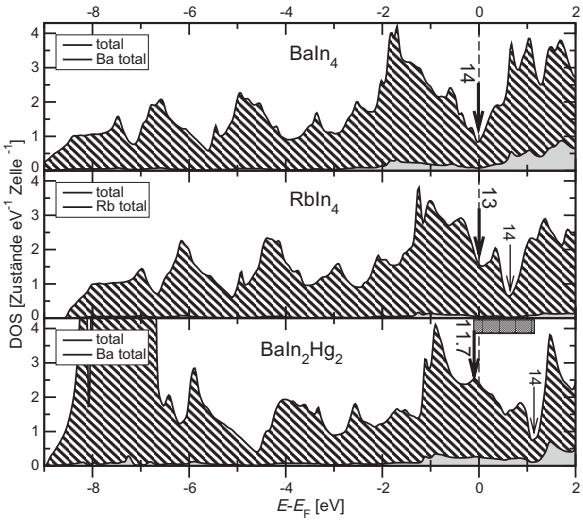

Abbildung 2. Berechnete totale und Kationen-Zustandsdichten von $BaIn_4$ (oben), $RbIn_4$ (Mitte) und $BaIn_2Hg_2$ (unten) (Energien in eV relativ zur Fermi-Energie E_F).

in $BaIn_{1.7}Hg_{2.3}$ (Tabelle 3). Aufgrund dieser Alternanz in den Abständen der Pyramidenspitzen sind die quadratischen Netze aus $M(2)$-Atomen deutlich gewellt.

Die ‚Kolorierung' des Triel-Netzwerks durch Quecksilber wird sowohl durch geometrische als auch durch elektronische Faktoren bestimmt: Es ist vielfach beschrieben worden (s. [22–24] sowie unten), dass die Pyramidenspitze die elektronenreichere der beiden kristallographischen Lagen ist, die in ternären intermetallischen Phasen auch überwiegend vom elektronegativeren Bindungspartner eingenommen wird. Auch in den gemischten Hg/In-Verbindungen wird auf diese Position das elektronegativere Quecksilber bevorzugt eingebaut. Bei Gallium, dessen Elektronegativität mit 1.82 (Werte nach Pauling) der von Quecksilber (2.0) vergleichbarer ist, tritt dagegen keine offensichtliche Bevorzugung der Pyramiden- bzw. Netz-Position auf. Hier bleiben vielmehr bevorzugt die kurzen Hg–Hg- und Ga–Ga-Bindungen der Sorte **a** erhalten, und es kommt zur Separation der Atomsorten auf die beiden kristallographisch unterschiedlichen Hanteln.

Der Vergleich der elektronischen Struktur des elektronenpräzisen Indids $BaIn_4$ mit 14 Valenzelektronen (3.5 v. e./M) mit der der beiden elektronenärmeren Verbindungen $RbIn_4$ (und KIn_4) (3.25 v. e./M) einerseits und $BaIn_2Hg_2$ (3.0 v. e./M) andererseits ermöglicht interessante Einblicke in die Bindungsverhältnisse in diesen polaren intermetallischen Phasen.

Zunächst zeigen die berechneten totalen Zustandsdichten der drei Verbindungen in Abbildung 2, dass $BaIn_4$ elektronenpräzise ist, da eine ausgeprägte Pseudobandlücke vorliegt. In $RbIn_4$ liegt das Fermi-Niveau ebenfalls in einem Minimum der tDOS [17]. Im Fall von $BaIn_2Hg_2$ (Abb. 2 unten) ist das Fermi-Niveau durch die geringe Valenzelektronenzahl in einen Bereich hoher Zustandsdichten abgesenkt. Neben den Hg/In-s/p-Zuständen wird der Valenzbandbereich zwischen −9 eV und E_F im ternären In-Mercurid durch die d-Zustände von Quecksilber (−9 ... −6.5 eV) ergänzt. Der Kationenanteil an der DOS ist bei den Barium-Verbindungen deutlich ausgeprägter als bei $RbIn_4$.

Da die drei Verbindungen isotyp sind und in einem sehr einfachen Strukturtyp kristallisieren, ist auch eine direkte Analyse der Bandstruktur vergleichsweise einfach möglich [22]. Freie Parameter der Struktur sind vor allem die beiden Bindungslängen **a** und **b** (Tabelle 4), die sich im reziproken Raum am Bandverlauf entlang M–Γ (Bindungen **a**, linke Bereiche der Bandstrukturen in Abb. 3) bzw. S_0–Γ (Bdg. **b**) verfolgen lassen. Der gewählte vollständige k-Pfad ist in Abbildung 3 unten links als graue Linie eingezeichnet. Die Bandstruktur von $BaIn_4$ (Abb. 3, mittlere Spalte) zeigt deutlich die nur geringfügige Überschneidung zwischen bindenden und antibindenden Bändern am Fermi-Niveau. Insbesondere fällt die Oberkante des Hg(1)-p_z-artigen Bandes bei M (Markierung a) exakt mit dem Fermi-Niveau zusammen, die Bindung **a** ist in Übereinstimmung damit mit 279.8 pm sehr kurz. Eine *fat-band*-Darstellung der Ba-d-Zustände, besonders der Ba-$d_{x^2+y^2}$-Orbitale in Abbildung 3 Mitte unten (Bereiche b), zeigt jedoch auch die deutliche Beteiligung von Ba-Zuständen an den Bindungen **a** und **b** und den unvollständigen Elektronenübertrag von Ba auf das Polyanion. Bei der Verringerung der Elektronenzahl in $RbIn_4$ bildet sich durch eine Peierls-Verzerrung der Struktur ein neues relatives Minimum der tDOS aus [17]. Dies wird in der Bandstruktur insofern deutlich, als auch hier die In(1)-p_z-Bänder vollständig unter E_F enden (Bereich c in Abb. 3). Wegen des Kationenwechsels von einem Erdalkali- zu einem Alkalimetall fehlen allerdings die A-d-Zustände

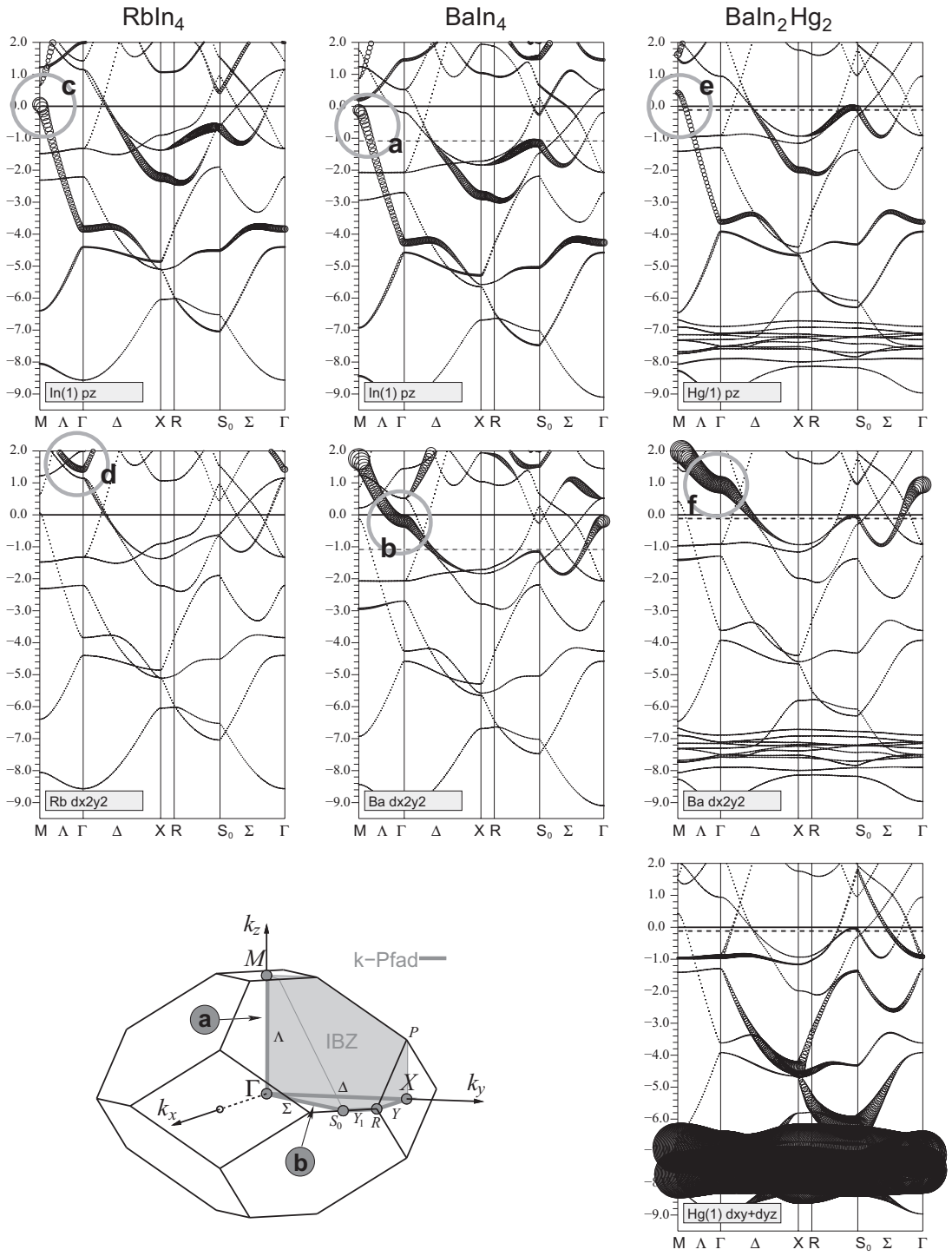

Abbildung 3. k-Pfad (unten links) mit Vergleich der Bandstrukturen von $RbIn_4$ (linke Spalte), $BaIn_4$ (mittlere Spalte) und $BaIn_2Hg_2$ (rechte Spalte) in fatband-Darstellungen der $M(1)$-p_z- (obere Reihe), der (Rb/Ba)-$d_{x^2-y^2}$- (mittlere Reihe) und der Hg(1)-$(d_{xy}+d_{yz})$-Zustände (unten rechts).

Tabelle 4. Angaben zu den Berechnungen der elektronischen Strukturen von $RbIn_4$, $BaIn_4$, $BaIn_2Hg_2$, Ba_3InHg_{10} und ‚Ba_3Hg_{11}' (r_{MT}: Muffin-Tin Radius; k_{max}: maximaler Wellenvektor für die Entwicklung der PW im Interstitium; BCP: bond critical point; IBZ: Irreduzibler Teil der Brillouin-Zone).

		KIn_4	$RbIn_4$	$BaIn_4$	$BaIn_2Hg_2$	Ba_3InHg_{10}	'Ba_3Hg_{11}'
Strukturtyp		$BaAl_4$				La_3Al_{11}	Ba_3ZnHg_{10}
kristallogr. Daten		[17]				Tab. 1 u. 2	
v. e./M		3.25		3.5	3.0		
v. e./f. e.		13.0		14	12		
Gitterpara-	a	483.97(4)	492.8(3)	497.0(2)	477.1(2)		
meter [pm]	c	1256.37(3)	1257.5(4)	1198.3(5)	1235.6(6)		
c/a-Verh.		2.596	2.552	2.411	2.590		
V_{EZ} [10^6 pm^3]		294.3	305.4	296.0	281.2		
R_{mt} (alle Atome)		-	127.0 pm (2.4 a.u.)				
$R_{mt} \cdot K_{max}$		-	8.0				
k-Punkte/BZ		-	1000			1000	840
k-Punkte/IBZ		-	99			170	126
Monkhorst-Pack-Grid		-	$10 \times 10 \times 10$			$10 \times 10 \times 10$	$12 \times 5 \times 14$
DOS		-	Abb. 2			Abb. 5	
Bandstruktur		-	Abb. 3			-	
	Bdg.						
Elektronen-	**a**	(286.9)	0.287 (287.0)	0.311 (279.8)	0.360 (277.6)	0.261 (294.8)	0.333 (280.9)
dichten	**b**	(298.2)	0.223 (299.9)	0.242 (295.5)	0.251 (293.0)	0.215 (301.9)	0.280 (290.2)
am BCP	**c**					0.212 (306.2)	0.275 (291.5)
[$e^- 10^{-6}$ pm^{-3}]	**d**					0.325 (282.7)	0.321 (283.3)
(d [pm])	**e**					0.258 (294.7)	0.247 (297.9)
	f					0.168 (315.8)	0.246 (298.0)
	g						0.232 (301.2)
	u					0.138 (335.4)	0.186 (314.4)
	v						0.172 (318.6)
	x					– (367.1)	0.121 (341.8)
	y						0.098 (349.7)
Ladungs-	$A(1)$		+0.689	+1.192	+1.242	+1.287	+1.262
verteilung	$A(2)$		–	–	–	+1.238	+1.278
nach Bader	$M(1)$		−0.236	−0.364	−0.716	−0.419	−0.361
	$M(2)$		−0.107	−0.232	+0.095	−0.401	−0.366
	Hg(3)		–	–	–	−0.438	−0.290
	$M(4)$		–	–	–	+0.216	−0.372
	Hg(5)		–	–	–	–	−0.351

unter E_F, und die Bindung **a** wird mit 287.0 (Rb) bzw. 286.0 pm (K) signifikant länger als in $BaIn_4$. (Ein Radieneinfluss kann bei der K-Verbindung wegen der gleichen Ionenradien von Ba^{2+} und K^+ ausgeschlossen werden.) In $BaIn_2Hg_2$ folgt die Elementverteilung dem bekannten Muster, dass das elektronegativere Element (hier Hg) auf die Pyramidenspitzen M_a eingebaut wird. Die berechneten Bader-Ladungen der beiden In-Lagen in $BaIn_4$ bestätigen diesen Modus der ‚Kolorierung'. Aufgrund der hohen Elektronegativität des Übergangsmetalls Quecksilber ist damit die Elementverteilung gegenüber den ternären Erdalkalimetall-Zn-Aluminiden und -Galliden vertauscht [24]. Bedingt durch die reduzierte Valenzelektronenzahl sind die Bindungslängen **a** und **b** in $BaIn_2Hg_2$ relativ zur Summe der Metallradien vergrößert, die Oberkante des Hg(1)-p_z-Bands liegt bereits oberhalb von E_F (Bereich e in Abb. 3 oben rechts). Auch die Ba-d-Zustände liegen wegen der hohen Elektronegativität von Hg wieder weiter oberhalb der Fermi-Energie (Bereich f in Abb. 3). Entsprechend ist die Bader-Ladung der Ba-Kationen mit +1.242 gegenüber der in $BaIn_4$ (+1.192) etwas vergrößert. Fatband-Darstellungen der Hg-d-Zustände (Abb. 3 unten rechts) zeigen, dass diese Orbitale nicht etwa im Bereich um −7 eV lokalisiert bleiben, sondern dass ihre Anteile an den energetisch höherliegenden bindenden Hg-s/p-Bändern ähnlich gross sind wie die einzelner Hg-p-Zustände. Auch die Tatsache, dass die Substitution von In durch Hg über die in den übrigen

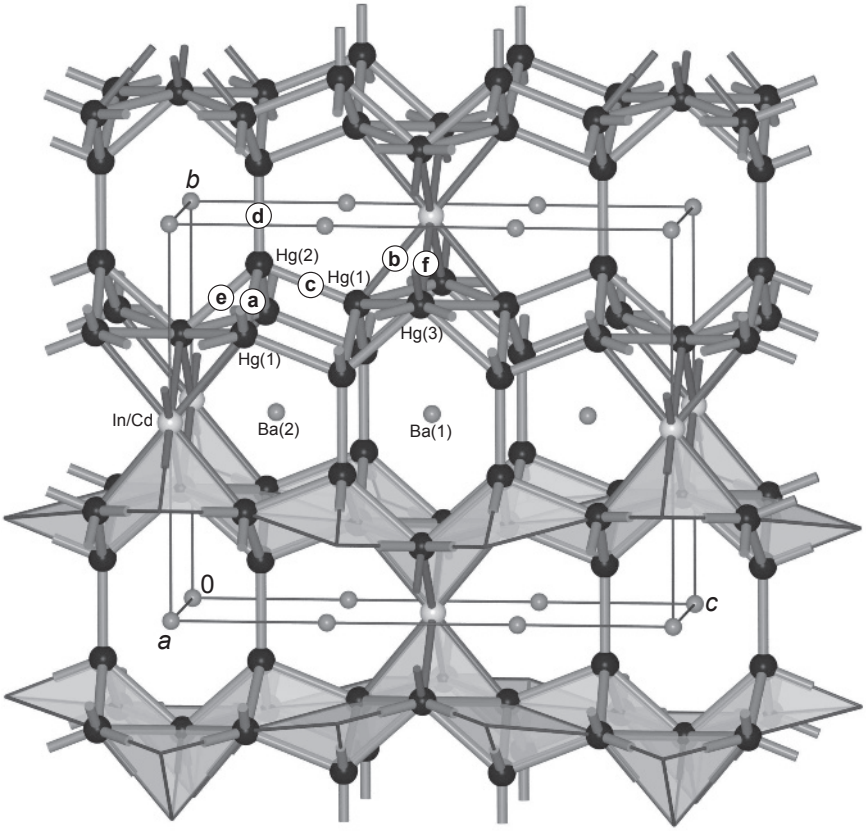

Abbildung 4. Kristallstruktur von Ba_3InHg_{10} bzw. Ba_3CdHg_{10} (La_3Al_{11}-Typ) (Bezeichnung der Atomabstände s. Tabelle 5; schwarze Kugeln: Hg; helle Kugeln: In/Cd; kleine graue Kugeln: Ba [25]).

ternären Verbindungen mit $BaAl_4$-Typ beobachteten 1 : 2 : 2-Zusammensetzung hinausgeht (v. e./*M* bis 2.93), zeigt diese Beteiligung von Hg-*d*-Zuständen an der chemischen Bindung. Dies bedeutet andererseits, dass das Element Hg bei der Abschätzung elektronisch bedingter Stabilitätsbereiche von Mercuriden nicht exakt mit zwei Valenzelektronen, sondern mit einer leicht darüber hinausgehende Elektronenzahl einzubeziehen ist.

$Ba_3M_xHg_{11-x}$: La_3Al_{11}- (M = In, Cd) bzw. Ba_3ZnHg_{10}-Strukturtyp (M = Ga)

Auf der Hg-reichen Seite der *M*–Hg-Schnitte treten anstelle der Phasen AM_4 Verbindungen mit der leicht abweichenden Bruttozusammensetzung A_3M_{11} auf.

Mit den größeren Metall-Atomen von *Indium* und *Cadmium* wird dabei der vollständig geordnete La_3Al_{11}-Typ gebildet, der auch für das binäre Indid Sr_3In_{11} [30] und für das Alkalimetall-Mercurid K_3Hg_{11} [31] bekannt ist. Die Kristallstruktur von Ba_3InHg_{10} ist in Abbildung 4 gezeigt. Die Position der Ba-Kationen lässt den Bezug zum $BaAl_4$-Typ unmittelbar deutlich werden, die Elementarzelle des $BaAl_4$-Typs ist in einer der tetragonalen Basisrichtungen verdreifacht. Der gruppentheoretische Bezug zwischen den beiden Strukturen ist für K_3Hg_{11} bereits ausführlich beschrieben, Rb_5Hg_{19} lässt sich nach einem ähnlichen Prinzip vom $BaAl_4$-Typ ableiten [32]. Die gewellten 4^4-Netze werden in $Ba_3(Cd/In)Hg_{10}$ entsprechend der Verdreifachung der Elementarzelle von insgesamt 12 Atomen/Zelle (Hg(1) und Hg(3)) gebildet. Die Atome Hg(2) bilden die Pyramidenspitzen, die – wie im $BaAl_4$-Typ – die Schichten über kurze Hg(2)–Hg(2)-Kontakte **d** (285.4 pm, Tabelle 5) verknüpfen. Die reine In/Cd-Atomposition (helle Kugeln in Abb. 4) bildet die Spitze von zwei Pyramiden, die direkt miteinander kondensiert sind. Ihre Koordination ist daher mit einer insgesamt kuboktaedrischen 8 Hg + 4 Ba Umgebung (ohne kurze

Tabelle 5. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in den Kristallstrukturen von Ba_3InHg_{10} ($M = In$) und Ba_3CdHg_{10} ($M = Cd$).

Atome		Abstände $M = In$	Abstände $M = Cd$	Bez.	Hfk.	CN	Atome		Abstände $M = In$	Abstände $M = Cd$	Bez.	Hfk.	CN
Ba(1)	- Hg(1)	354.8(1)	356.5(1)		4 ×		Ba(2)	- Hg(1)	345.9(1)	344.0(1)		4 ×	
	- Hg(2)	378.5(1)	376.4(1)		8 ×			- Hg(3)	354.2(2)	355.2(1)		2 ×	
	- Hg(3)	405.3(2)	410.2(1)		4 ×			- Hg(2)	359.6(2)	357.0(1)		4 ×	
	- Ba(2)	447.4(3)	440.6(1)		2 ×	16 + 2		- Hg(2)	361.2(1)	360.5(1)		2 ×	
								- Hg(1)	367.5(2)	369.1(1)		2 ×	
								- In/Cd	397.3(2)	401.1(1)		2 ×	
								- Ba(1)	447.4(3)	440.6(1)			16 + 1
Hg(1)	- Hg(2)	294.8(1)	295.4(1)	**a**	2 ×		Hg(2)	- Hg(2)	282.7(2)	285.4(1)	**d**		
	- In/Cd	301.9(1)	295.3(1)	**b**				- Hg(3)	294.7(2)	296.0(1)	**e**		
	- Hg(2)	306.2(2)	310.1(1)	**c**				- Hg(1)	294.8(1)	295.4(1)	**a**	2 ×	
	- Hg(3)	335.4(1)	332.5(1)	**u**	2 ×			- Hg(1)	306.2(2)	310.1(1)	**c**		
	- Ba(2)	345.9(1)	344.0(1)		2 ×			- Ba(2)	359.6(2)	357.0(1)		2 ×	
	- Ba(1)	354.8(1)	356.5(1)					- Ba(2)	361.2(1)	360.5(1)			
	- Ba(2)	367.5(2)	369.1(1)			(4 + 2) + 4		- Ba(1)	378.5(1)	376.4(1)		2 ×	5 + 5
Hg(3)	- Hg(2)	294.7(2)	296.0(1)	**e**	2 ×		In/Cd-	Hg(1)	301.9(1)	295.3(1)	**b**	4 ×	
	- In/Cd	315.8(1)	309.9(1)	**f**	2 ×			- Hg(3)	315.8(1)	309.9(1)	**f**	4 ×	
	- Hg(1)	335.4(1)	332.5(1)	**u**	4 ×			- Ba(2)	397.3(2)	401.1(1)		4 ×	(8 + 0) + 4
	- Ba(2)	354.2(2)	355.2(1)		2 ×								
	- Hg(3)	367.1(4)	350.1(3)	**x**									
	- Ba(1)	405.3(2)	410.2(1)		2 ×	4(+4) + 4							

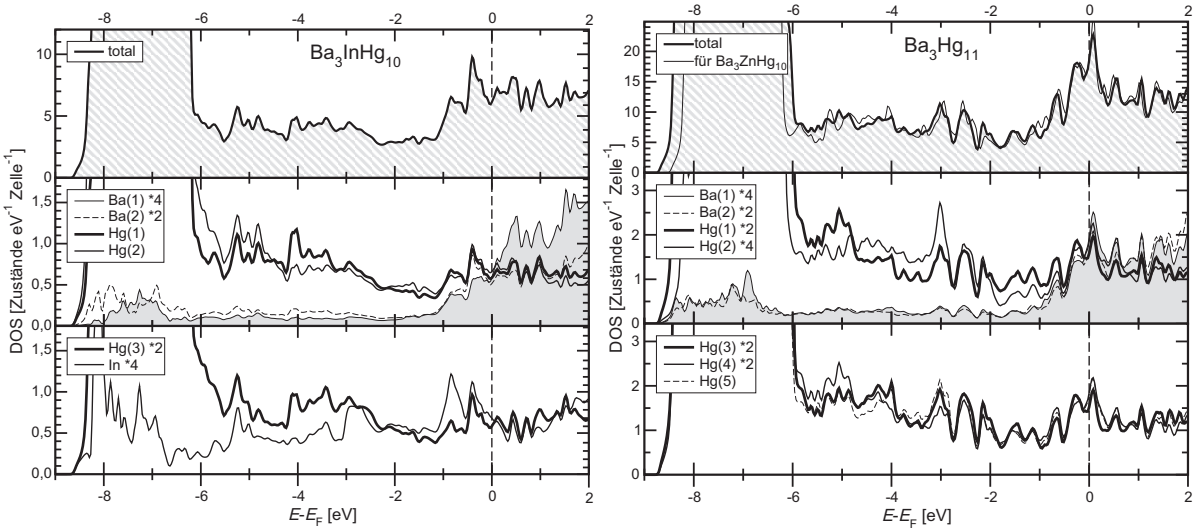

Abbildung 5. Berechnete totale (jeweils oben) und partielle (jeweils Mitte und unten) Zustandsdichten von Ba_3InHg_{10} (links) und der Modellverbindung ‚Ba_3Hg_{11}' (rechts) (Energien in eV relativ zur Fermi-Energie E_F).

$M-M$-Kontakte **a** bis **g**) deutlich unterschiedlich von denen der Hg-Lagen, die $(4 + 2) + 4$ bzw. $4 + 4$ (für die Basisatome Hg(1) und Hg(3)) bzw. $5 + 5$ (für die Hg(2)-Pyramindenspitzen) betragen. Die Koordinationszahl der Ba-Kationen ist gegenüber dem $BaAl_4$-Typ, in dem sie $16 + 4$ beträgt, auf $16 + 2$ (Ba(1) bzw. $16 + 1$ (Ba(2)) verringert. Dies erklärt auch die Beobachtung, dass der La_3Al_{11}-Strukturtyp aus geometrischen Gründen – neben dem $EuIn_4$-Typ – im System Sr−In auftritt, da Strontium offensichtlich etwas zu klein (bzw. das Radienverhältnis $r_{In} : r_{Sr}$ zu groß) für die Ausbildung des $BaAl_4$-Typs ist (s. u.).

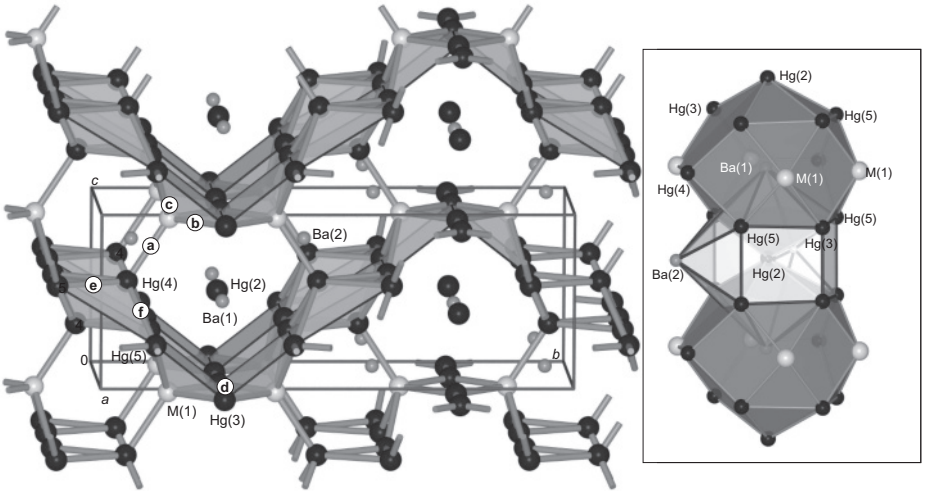

Abbildung 6. Kristallstruktur von $Ba_3Ga_{0.2}Hg_{10.8}$ (Ba_3ZnHg_{10}-Typ) (Bezeichnung der Atomabstände s. Tabelle 6; schwarze Kugeln: Hg; helle Kugeln: statistisch besetzte Ga/Hg-Position; kleine graue Kugeln: Ba [25]).

Die vollständig geordnete Phase Ba_3InHg_{10} ermöglicht die direkte Berechnung der Zustandsdichten eines ternären In-Mercurids (Tabelle 4, vorletzte Spalte, sowie Abbildung 5 links). Typisch für Hg-reiche Mercuride zeigt die tDOS kein ausgeprägtes Minimum im Bereich des Fermi-Niveaus. Dies wird – wie oben für den $BaAl_4$-Typ im Detail ausgeführt – wieder durch die vergleichsweise hochliegenden Hg-*d*-Zustände und die partiell bis unter das Fermi-Niveau abgesenkten Ba-*d*-Anteile verursacht. Alle Hg-Atompositionen in Ba_3InHg_{10} weisen negative Bader-Ladungen auf, die Ladung von Indium ist dagegen mit +0.216 noch positiver als in $BaIn_2Hg_2$. Die In–Hg-Kontakte **b** und **f** sind signifikant länger als die reinen Hg–Hg-Bindungen, sie tragen aber noch ausgeprägte bindungskritische Punkte der berechneten Elektronendichte.

Bei gleichem Ba : *M*-Verhältnis von 3 : 11 tritt mit dem kleineren Triel *Gallium* in der Verbindung $Ba_3Ga_{0.2}Hg_{10.8}$ der Ba_3ZnHg_{10}-Typ auf. Die orthorhombische Struktur enthält zwei Barium- und fünf *M*-Positionen (s. Tabelle 2 unten), von denen nur die Lage *M*(1), die im Muttertyp statistisch von Zn und Hg besetzt ist, etwas Gallium enthält. In der Kristallstruktur (Abb. 6) bilden die Atome Hg(3) und Hg(5) Ketten entlang der *a*-Achse. In diesen Ketten alternieren kurze ($d^{\mathbf{d}}_{\mathrm{Hg(3)-Hg(3)}} = 283.3$ pm und $d^{\mathbf{g}}_{\mathrm{Hg(5)-Hg(5)}} = 303.0$ pm) und längere Hg–Hg-Abstände (414.9/398.2 pm für die Hg(3)/Hg(5)-Paare, Tabelle 6). Die Atome dieser beiden Lagen bilden gemeinsam gefaltete 4^4-Netze mit rechteckigen Maschen. Die Falze liegen dabei auf Hg(3)-Ketten und damit auf den Spiegelebenen, die bei $y = \frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ senkrecht zur *b*-Achse verlaufen. Die Hälfte der $[Hg(3)_2Hg(5)_2]$-Netze bilden die Basen flacher Pyramiden, deren Spitzen von den Atomen der gemischten Lage gebildet werden. Alle $[Hg(5)_4]$-Maschen bilden analog die Basisflächen flacher Pyramiden mit Hg(4)-Spitzen, die alternierend unter- und oberhalb der Ebene der 4^4-Netze ausgerichtet sind. Diese Pyramidenschichten sind – wie im $BaAl_4$-Typ – über *M*−Hg(4)-Bindungen **a** verknüpft, die die kürzesten *M*−*M*-Kontakte innerhalb des Polyanions darstellen ($\mathbf{d}^{\mathbf{a}}_{M-\mathrm{Hg(4)}} = 280.9$ pm). Das letztlich entstehende dreidimensionale Netzwerk aus *M*- und Hg(3 – 5)-Atomen zeigt starke Hg−(Hg/Ga)-Bindungen **a** bis **g** mit Abständen im Bereich zwischen 280.9 und 301.2 pm (Tabelle 6). Wie im $BaAl_4$-Typ sind die Atome *M* und Hg(4) der Pyramidenspitzen fünffach von Hg koordiniert, weitere vier (*M*) bzw. fünf ((Hg(4)) Ba-Atome ergänzen die Koordinationssphäre zu 5 + 4 bzw. 5 + 5. Die Hg(5)-Atome der ebenen Bereiche der 4^4-Netze sind – ebenfalls wie in $BaAl_4$ – tetraedrisch koordiniert (CN = 4 + 2 + 4). Die Hg(3)-Atome an den Falzen sind trigonal planar von drei *M*-Atomen (Bindungen **b** und **d**) umgeben. Ihre Koordinationssphäre wird durch weitere Hg−Hg-Kontakte **v**, **x** und **y** auf 3 + 4 + 4 ergänzt. Die

Tabelle 6. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur von $Ba_3Ga_{0.2}Hg_{10.8}$.

Atome	Abstand	Bez.	Hfk.	CN	Atome	Abstand	Bez.	Hfk.	CN
Ba(1) - Hg(5)	346.6(1)		4 ×		Ba(2) - Hg(5)	349.6(1)		2 ×	
- Hg(2)	354.8(1)		2 ×		- Hg(5)	360.8(1)		2 ×	
- Hg(4)	354.2(1)		2 ×		- *M*(1)	356.7(1)			
- *M*(1)	358.4(1)		2 ×		- Hg(4)	361.5(1)			
- Hg(3)	369.4(1)		2 ×		- Hg(3)	363.5(1)		2 ×	
- *M*(1)	385.5(1)		2 ×		- Hg(2)	364.3(1)			
- Hg(3)	392.0(1)		2 ×	16	- Hg(5)	375.2(1)		2 ×	
					- Hg(4)	375.1(1)		2 ×	
					- Hg(4)	379.0(1)			
					- *M*(1)	391.6(1)		2 ×	16
M(1) - Hg(4)	280.9(1)	**a**			Hg(2)- Hg(5)	314.4(1)	**u**	4 ×	
- Hg(3)	290.2(1)	**b**	2 ×		- Hg(3)	341.8(1)	**x**	2 ×	
- Hg(5)	291.5(1)	**c**	2 ×		- Hg(3)	349.7(1)	**y**	2 ×	
- Ba(1)	358.4(1)				- Ba(1)	354.8(1)		2 ×	
- Ba(2)	356.7(1)				- Ba(2)	364.3(1)		2 ×	(0+8)+4
- Ba(1)	385.5(1)								
- Ba(2)	391.6(1)			5+4					
Hg(3) - *M*(1)	283.3(1)	**d**	2 ×		Hg(4)- *M*(1)	280.9(1)	**a**		
- Hg(3)	290.2(1)	**b**			- Hg(5)	297.9(1)	**e**	2 ×	
- Hg(5)	318.6(1)	**v**	2 ×		- Hg(5)	298.0(1)	**f**	2 ×	
- Hg(2)	341.8(1)	**x**			- Ba(1)	354.2(1)			
- Hg(2)	349.7(1)	**y**			- Ba(2)	361.5(1)			
- Ba(1)	369.4(1)				- Ba(2)	375.1(1)		2 ×	
- Ba(2)	363.5(1)		2 ×		- Ba(2)	379.0(1)			5+5
- Ba(1)	392.0(1)			(3+4)+4					
Hg(5) - *M*(1)	291.5(1)	**c**							
- Hg(4)	297.9(1)	**e**							
- Hg(4)	298.0(1)	**f**							
- Hg(5)	301.2(1)	**g**							
- Hg(2)	314.4(1)	**u**							
- Hg(3)	318.6(1)	**v**							
- Ba(1)	346.6(1)								
- Ba(2)	349.6(1)								
- Ba(2)	360.8(1)								
- Ba(2)	375.2(1)			(4+2)+4					

Gesamtkoordinationszahl der unterschiedlichen *M*-Positionen folgt damit dem aus den Radien erwarteten Trend: Die Ga-haltige Position zeigt die kleinere Koordinationszahl (9) verglichen mit den reinen Hg-Lagen (10 – 12).

Die Ba(2)-Atome befinden sich zwischen den parallel verlaufenden Pyramidenschichten; Koordinationszahl (16) und -polyeder entsprechend damit denen von Ba im $BaAl_4$-Typ. Im Bereich der Knickstellen der 4^4-Netze (bei $y = \frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$) befinden sich entlang [100] verlaufende Kanäle, in denen Ba(1)- und Hg(2)-Atome alternieren. Deren einander durchdringende Koordinationspolyeder sind in Abbildung 6 rechts gezeigt. Die Ba(1)-Atome sind damit ausschließlich von *M*-Atomen umgeben (CN = 16). Im Unterschied zu den übrigen Hg-Atomen ist Hg(2) nicht am kovalenten Hg−Hg-Netzwerk (Bindungen **a** bis **g**) beteiligt, der kürzeste Hg(2)−Hg-Abstand **u** beträgt 314.4 pm. Ähnliche Hg-Positionen finden sich auch in den Strukturen von Rb_3Hg_{20} [31] oder $Ba_{20}Hg_{103}$ [4].

Für eine Ga-freie Modellverbindung Ba_3Hg_{11}, deren Darstellung trotz umfangreicher Untersuchungen des binären Systems Ba−Hg nicht gelang, wurde eine Bandstrukturrechnung durchgeführt (Tabelle 4, letzte Spalte). Die Abbildung 5 rechts zeigt wieder die typische homogene tDOS ohne Minima im Bereich von E_F. Die Bader-Ladungen der Hg-Atome unterscheiden sich nur geringfügig. Aufgrund der vergleichbaren Elektronegativitäten von Quecksilber und Gallium folgt die ‚Kolorierung' des Polyanions hier im wesentlichen den oben genannten geometrischen Kriterien.

Stabilitätsbereiche von 1 : 4-, 3 : 11- und 5 : 19-Mercuriden/Trieliden

Der unverzerrte tetragonale $BaAl_4$-Typ ist bei den Trieliden der Erdalkalimetalle sehr häufig. Mit diesen Elementkombinationen ist der Strukturtyp nach dem um die Wade-Regeln erweiterten Zintl-Konzept elektronenpräzise, wobei allerdings – wie oben diskutiert – *d*-Anteile der Erdalkalimetalle für die Stabilität eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen. Allerdings ist das Vorkommen dieses Strukturtyps auch von geometrischen Kriterien abhängig, die im folgenden als Verhältnisse $r_M : r_A$ (mit r_M: metallischer Radius [26] und r_A: Ionenradius nach Shannon [33]) jeweils in Klammern angegeben sind. Der beobachtete Stabilitätsbereich des $BaAl_4$-Typs liegt bei den bekannten Erdalkalimetall-Trieliden auf Basis dieser Radien zwischen 0.89 und 1.04 [34]. Auch die Alkalimetall-Indide von Kalium (1.01) und Rubidium (0.97) [17], die trotz abweichender Elektronenzahl ebenfalls im $BaAl_4$-Typ kristallisieren, liegen in diesem Bereich. Bei den übrigen Alkalimetall-Trieliden ist wegen der vergleichsweise großen Alkalimetall-Radien die geometrische Stabilitätsgrenze unterschritten, $CsIn_4$ (0.88) sowie sämtliche Aluminide, Gallide und Thallide (mit der Ausnahme von $NaGa_4$ (1.02)) sind unbekannt.

An der oberen Radiengrenze, um $r_M : r_A = 1.05$, wird, z. B. für $CaGa_4$ und $CaAl_4$, zunächst noch eine monoklin verzerrte Variante des $BaAl_4$-Typs beobachtet. Nochmals größere Radienverhältnisse führen in $SrIn_4$ (und $EuIn_4$, jeweils $r_M : r_A = 1.15$) zur Bildung eines weiteren eigenen Strukturtyps [34]. Im System Sr–In existiert zusätzlich auch Sr_3In_{11} mit La_3Al_{11}-Struktur [30]. Bei im Verhältnis zum Triel-Element sehr kleinen Kationen (z. B. für $CaIn_4$ (1.24) oder Erdalkalimetall-Thallide wie $SrTl_4$ (1.19)) treten weder der $BaAl_4$-Strukturtyp noch andere 1 : 4-Strukturtypen auf.

Für die binären Alkali- und Erdalkalimetall-Mercuride ist der $BaAl_4$-Typ unbekannt, obwohl die Radienverhältnisse z. B. für die Elementkombinationen Ba/Hg bzw. K/Hg mit 0.98 bzw. 0.96 im Stabilitätsbereich dieses Strukturtyps liegen. Dies kann selbstverständlich unmittelbar mit der geringeren Valenzelektronenzahl begründet werden. Ungeachtet dessen sind die bei den binären Mercuriden bzw. den *M*-armen ternären Mercuriden im Zusammensetzungsbereich von *ca.* 1 : 4 beobachteten Strukturtypen mit dem $BaAl_4$-Typ eng verwandt: Unterhalb eines Radienverhältnisses von *ca.* 0.91 [z. B. für Cs/Hg (0.80) und Rb/Hg (0.91)] ist der Rb_5Hg_{19}-Typ, oberhalb $r_M : r_A = 0.95$ [z. B. für K_3Hg_{11} [31] bzw. $Ba_3(In/Cd)Hg_{10}$] der La_3Al_{11}-Typ stabil. Dass der La_3Al_{11}-Strukturtyp bei geringeren Valenzelektronenzahlen/M gegenüber dem $BaAl_4$-Typ bevorzugt ist, zeigen die Reihen der ternären Seltenerd-Ag/Au/Zn-Trielide [35 – 37] oder (unabhängig von der Frage der zu berücksichtigenden Elektronenzahlen der Lanthanoid-Gegenionen) die Ca-Verbindung $Ca_3Ag_{3.4}Ga_{7.4}$ (v. e./$M = 2.93$ [38]). Ein Vergleich der Valenzelektronenzahlen/M dieser Verbindungen mit denen der isotypen Mercuride $Ba_3(In/Cd)Hg_{10}$ (v. e./$M = 2.55/2.63$) oder K_3Hg_{11} (v. e./$M = 2.27$) zeigt wiederum, dass Quecksilber durch die Beteiligung von *d*-Zuständen mit einer etwas größeren Zahl als zwei in die Bilanz der Valenzelektronen eingeht. Ein weiterer Beleg dafür ist auch die recht weitreichende Analogie zwischen der Strukturchemie von Ba- und K-Mercuriden und -Indiden, die geometrisch aufgrund der ähnlichen Metallradien von In und Hg einerseits und der vergleichbaren Ionenradien von K^+ und Ba^{2+} andererseits möglich ist. Beispielsweise sind die Ba/K-reichen Metallide $BaIn_2$ und KHg_2 sowie BaIn und KHg [17, 39] trotz formal sehr unterschiedlicher Valenzelektronenzahlen jeweils isotyp.

Bei der Substitution von Quecksilber durch bereits sehr geringe Anteile der signifikant kleineren Atome Zink oder Gallium treten z. B. in $Ba_3Ga_{0.2}Hg_{10.8}$, Ba_3ZnHg_{10} oder $BaZn_{0.6}Hg_{3.4}$ [8] schließlich auch neue Strukturtypen auf, die stärkere Unterschiede in der Größe und Koordinationszahl der verschiedenen *M*-Positionen zeigen. Dies gilt auch bei der Substitution von Quecksilber durch das größere Element Thallium, $BaTl_2Hg_2$ kristallisiert ebenfalls in einem eigenen interessanten Strukturtyp [40].

Zusammenfassung und Ausblick

Mit der experimentellen und theoretischen Untersuchung gemischter Triel-Mercuride der Schnitte $BaHg_{\sim 4}$–$Ba(Ga/In)_{\sim 4}$ lassen sich durch die Variation der Valenzelektronenzahlen und der Metallradien sowohl elektronische als auch geometrische Stabilitätsbereiche intermetallischer Phasen AM_4 und A_3M_{11} von z. T. sehr häufigen Strukturtypen verfolgen. Da alle Strukturen (im Unterschied z. B. zu den KHg_2-Typ-Phasenbreiten in $BaIn_xHg_{2-x}$ [41, 42])

über unterschiedliche *M*-Positionen verfügen, lässt sich zudem die ‚Kolorierung' des Polyanions verfolgen. Analysen der Bandstrukturen verschiedener Vertreter des $BaAl_4$-Typs, der im System mit Indium ausgehend von $BaIn_4$ bis *ca.* $BaIn_2Hg_2$ und auch für KIn_4 und $RbIn_4$ stabil ist, lassen im Vergleich der elektronenärmeren Verbindungen die Bedeutung von Ba-*d*- und Hg-*d*-Zuständen für die chemische Bindung erkennen. Bei der Hg-Substitution des kleineren Triels Gallium, die zu vergleichbaren Anteilen möglich ist, kommt es zur Ausbildung einer neuen Überstrukturvariante des $BaAl_4$-Typs. Auf der Hg-reichen Seite der Schnitte tritt dagegen mit den größeren *M*-Atomen Indium und Cadmium der vollständig geordnete La_3Al_{11}-Typ ($Ba_3(In/Cd)Hg_{10}$) und, bei Sustitution mit Gallium, der Ba_3ZnHg_{10}-Typ [8] auf.

Die Isotypie von Sr_3In_{11} und Ba_3InHg_{10} sowie die singuläre Struktur von $SrIn_4$ ($EuIn_4$-Typ) sind Anlass für die Erweiterung unserer Untersuchungen auf das entsprechende Hg/In-System mit dem Erdalkalimetall Strontium.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

[1] H. J. Deiseroth, in *Molecular Clusters of the Main Group Elements*, (Eds.: M. Driess, H. Nöth), Wiley-VCH, Weinheim **2005**, pp. 169 – 187.
[2] E. Biehl, H. J. Deiseroth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1073 – 1080.
[3] A. V. Tkachuk, A. Mar, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7132 – 7135.
[4] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2012**, *67b*, 893 – 906.
[5] M. Wendorff, C. Röhr, *J. Alloys Compd.* **2013**, *546*, 320 – 328.
[6] A. V. Tkachuk, A. Mar, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1313 – 1318.
[7] C. Hoch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 853 – 856.
[8] M. Schwarz, M. Wendorff, C. Röhr, *J. Solid State Chem.* **2012**, *196*, 416 – 424.
[9] M. Wendorff, M. Schwarz, C. Röhr, *J. Solid State Chem.* (eingereicht).
[10] C. Hoch, A. Simon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3262 – 3265.
[11] G. Bruzzone, F. Merlo, *J. Less-Common Met.* **1975**, *39*, 271 – 276.
[12] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, (Fax: +49-7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe, http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DB/icsd/depot_anforderung.html unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 425902 (Ba_3CdHg_{10}), 425903 (Ba_3InHg_{10}), 425904 ($BaGa_{1.9}Hg_{2.1}$), 425905 ($BaIn_{1.7}Hg_{2.3}$), 425906 ($BaIn_{2.5}Hg_{1.5}$) und 425907 ($Ba_3Ga_{0.2}Hg_{10.8}$) erhalten werden.
[13] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467 – 473.
[14] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112 – 122.
[15] L. M. Gelato, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467 – 473.
[16] A. H. G. de Mesquita, K. H. J. Buschow, *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 497 – 501.
[17] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 338 – 349.
[18] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865 – 3868.
[19] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave and Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna (Austria) **2006**; ISBN3 – 9501031-1-2.
[20] R. W. F. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, **1994**.
[21] P. Villars, K. Cenzual, *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds*. ASM International, Materials Park, Ohio (USA) **2008**.
[22] C. Zheng, R. Hoffmann, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41b*, 292 – 320.
[23] R. Hoffmann, C. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *89*, 4175 – 4181.
[24] U. Häussermann, S. Amerioun, L. Eriksson, C.-S. Lee, G. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4371 – 4383.
[25] L. W. Finger, M. Kroeker, B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 188 – 192.
[26] W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley Interscience, **1972**.
[27] H. Bärnighausen, *MATCH, Commun. Math. Comput. Chem.* **1980**, *9*, 139 – 175.
[28] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1519 – 1537.

[29] D. Kußmann, R. Pöttgen, U. Ch. Rodewald, C. Rosenhahn, B. D. Mosel, G. Kotzyba, B. Künnen, *Z. Naturforsch.* **1999**, *54b*, 1155 – 1164.
[30] J.-G. Mao, A. M. Guloy, *J. Alloys Compd.* **2004**, *363*, 143 – 149.
[31] E. Todorov, S. C. Sevov, *J. Solid State Chem.* **2000**, *149*, 419 – 427.
[32] E. Biehl, H. J. Deiseroth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 389 – 394.
[33] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751 – 767.
[34] D.-K. Seo, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc* **2000**, *122*, 9621 – 9627.
[35] R. V. Gumeniuk, L. G. Akselrud, Y. B. Kuz'ma, *Z. Naturforsch.* **2005**, *60b*, 929 – 932.
[36] M.-K. Han, E. Morosan, P. C. Canfield, G. J. Miller, *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 95 – 101.
[37] Y. V. Galadzhun, V. Zaremba, Y. K. Kalychak, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1773 – 1777.
[38] C. Röhr, Dissertation, TH Darmstadt, Darmstadt **1990**.
[39] E. J. Duwell, N. C. Baenziger, *Acta Crystallogr.* **1955**, *8*, 705 – 710.
[40] J.-C. Dai, S. Gupta, O. Gourdon, H.-J. Kima, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8677 – 8682.
[41] J.-C. Dai, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2104 – 2111.
[42] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2013** (im Druck).