



**HAL**  
open science

## Cd-reiche Cadmide des Systems Na-K-Cd

Viktoria Mihajlov, Caroline Röhr

► **To cite this version:**

Viktoria Mihajlov, Caroline Röhr. Cd-reiche Cadmide des Systems Na-K-Cd. *Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2010, 636 (9-10), pp.1792. 10.1002/zaac.200900589 . hal-00552438

**HAL Id: hal-00552438**

**<https://hal.science/hal-00552438>**

Submitted on 6 Jan 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

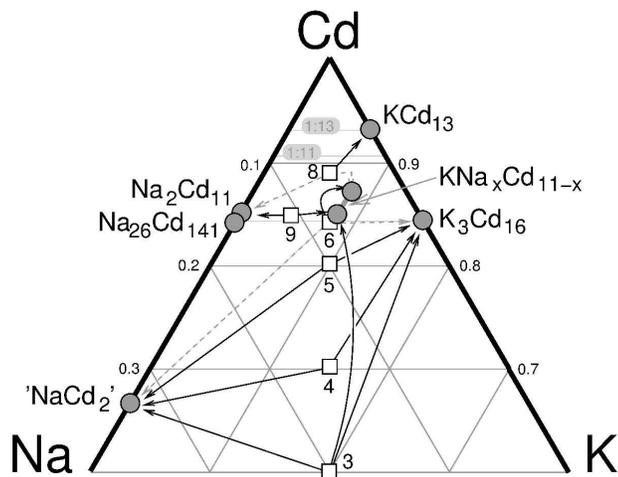
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.


**Cd-reiche Cadmide des Systems Na-K-Cd**

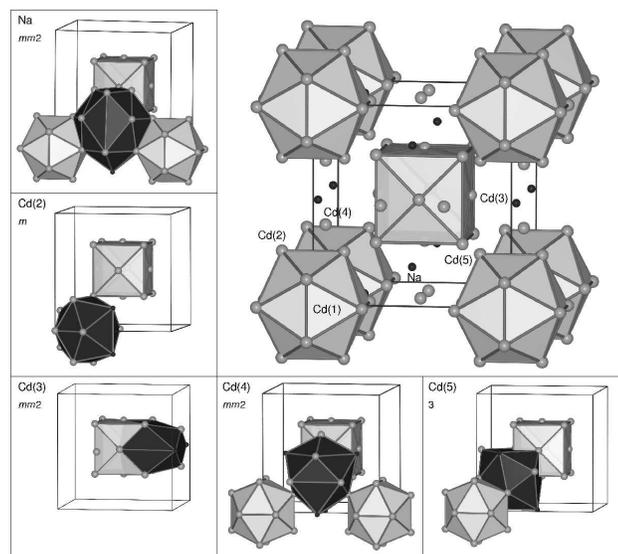
Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.200900589.R1
Wiley - Manuscript type:	Article
Date Submitted by the Author:	10-Feb-2010
Complete List of Authors:	Mihajlov, Viktoria Röhr, Caroline; Universität Freiburg, Anorganische und analytische Chemie
Keywords:	Cadmides, Sodium, Potassium, Crystal Structure, Electronic Structure
<p>Note: The following files were submitted by the author for peer review, but cannot be converted to PDF. You must view these files (e.g. movies) online.</p>	
<p>zaac_na_k_cd_korrigiert.tex</p>	



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

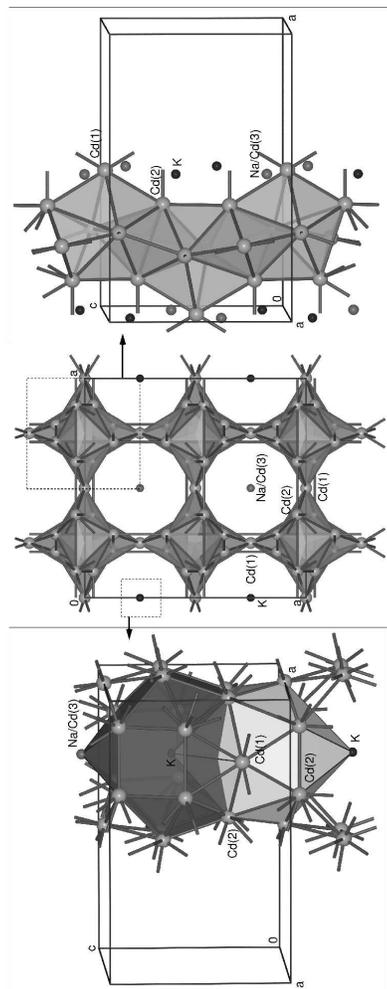


209x297mm (600 x 600 DPI)



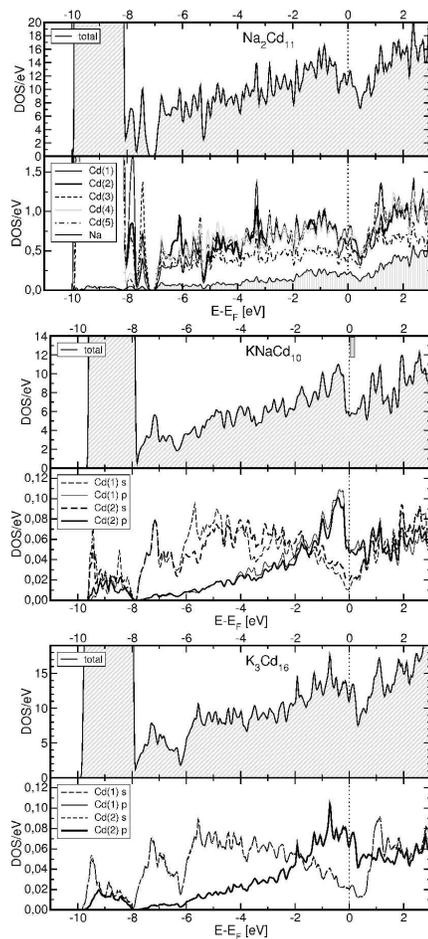
209x297mm (600 x 600 DPI)

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60



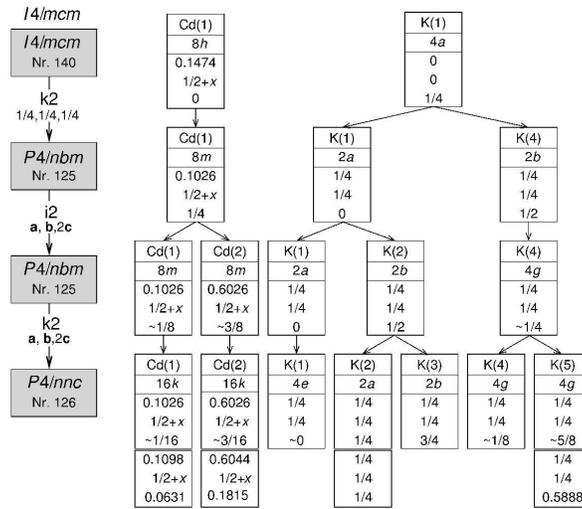
209x297mm (600 x 600 DPI)

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60



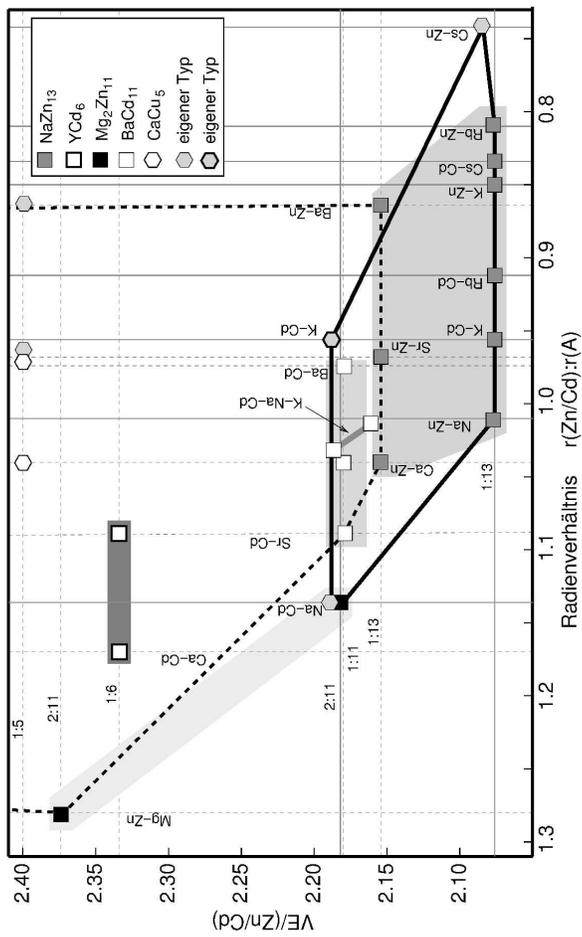
209x297mm (600 x 600 DPI)

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60



209x297mm (600 x 600 DPI)

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60



209x297mm (600 x 600 DPI)

# Cd-reiche Cadmide des Systems Na-K-Cd

Cd-rich Cadmides of the System Na-K-Cd

Viktoria Mihajlov und Caroline Röhr\*

Freiburg, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am .....

Professor Bernd Harbrecht zum 60. Geburtstag gewidmet

## Abstract.

The phase formation in the cadmium-rich section of the ternary system Na-K-Cd has been explored by syntheses from the elements. The crystal structures of the compounds in the region of Cd:(Na/K) ratios around 1:5 to 1:6, comprising the known binary compounds  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$  and  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$  as well as ternary cadmides of the series  $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$ , have been refined on the basis of single crystal X-ray data. The structure of the sodium cadmide  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$ , which was in principle known from early film experiments ( $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$  structure type, cubic, space group  $Pm\bar{3}$ ,  $a = 958.75(9)$  pm,  $Z = 3$ ,  $R1 = 0.042$ ) was confirmed and refined using single crystal data. The border phases of the new series  $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$  ( $x = 0.87/0.53$ ; tetragonal, space group  $I4_1/amd$ ,  $a = 1222.98(6)/1215.17(12)$  pm,  $c = 766.05(4)/769.05(7)$  pm,  $Z = 4$ ,  $R1 = 0.021/0.024$ ) form the  $\text{BaCd}_{11}$  structure type, which was previously unknown for alkaline metal compounds. The Ba site of the basic structure type is occupied by K, whereas one Cd site with slightly higher coordination number and interatomic distances is statistically occupied by Na and Cd leading to the phase width given above. In the structure, the atoms of the two pure Cd positions form channels running along the tetragonal  $c$  axis, in which the K and Na/Cd atoms alternate. A similar structural motif is found in the second border compound  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$ , which has been described formerly as  $\text{K}_{0.37}\text{Cd}_2$  with a complete disorder of potassium inside the channels. The detailed inspection of single crystal image plate diffractometer data revealed satellite reflections indicating an almost commensurately modulated superstructure. In the new structural model with a quadrupled  $c$  axis (tetragonal, space group  $P4/nnc$ ,  $a = 915.2(6)$ ,  $c = 1159.0(4)$  pm,  $Z = 2$ ) three potassium cations per channel are partially ordered. Both the significant geometric factors (strongly changing radius of the countercations) and the electronic criteria, which can be assessed from the pseudo bandgap calculated using FP-LAPW-DFT methods, are discussed.

**Keywords:** Cadmides, Sodium, Potassium, Crystal Structure, Electronic Structure

\* Prof. Dr.-Ing. Caroline Röhr

Institut für Anorganische und Analytische Chemie

Universität Freiburg

Albertstr. 21

D-79104 Freiburg

caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de

## Einleitung

Die seit mehr als 100 Jahren bekannten [1], vor *ca.* 70 Jahren durch Ketelaar und Zintl [2–4] erstmals und kürzlich neu [5] strukturell charakterisierten binäre Zinkide und Cadmide der Alkalimetalle ( $A^I$ : Na, K, Rb, Cs) mit  $\text{NaZn}_{13}$ -Struktur bilden die Zn/Cd-reichsten Phasen der entsprechenden binären Systeme. Die Stabilität dieses Strukturtyps ist nicht nur geometrisch, sondern vor allem elektronisch bedingt, da alle bekannten Verbindungen dieses Typs vergleichbare Valenzelektronenkonzentrationen zeigen und die berechneten totalen Zustandsdichten deutlich ausgeprägte Minima bei der Fermi-Energie aufweisen [5, 6]. Nur bei extremen Radienverhältnissen, in den beiden Systemen Cs-Zn bzw. Na-Cd, treten mit der modulierten Kanalstruktur von  $\text{Cs}_{1.34}\text{Zn}_{16}$  [5] bzw. der intermetallischen Phasen  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$  [7, 8] mit  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ -Typ eigene Strukturen auf. Während die genannten Alkalimetall-Zinkide und (Rb/Cs) $\text{Cd}_{13}$  die jeweils einzigen intermetallischen Phasen dieser Elementkombination überhaupt sind, treten in den Systemen Na-Cd und K-Cd mit  $\text{Na}_{26}\text{Cd}_{141}$  [9] und 'NaCd<sub>2</sub>' [10–13] bzw.  $\text{K}_{0.37}\text{Cd}_2$  [9] singuläre, z.T. strukturell hochkomplexe Cadmide auf. Im Zuge unserer Untersuchungen der Strukturchemie und der chemischen Bindung elektronenarmer Alkalimetall-Metallide haben wir daher die Verbindungsbildung im Cd-reichen Teil des ternären Systems K-Na-Cd systematisch untersucht. Die bekannten, jedoch bislang nicht vollständig strukturell charakterisierten binären Randphasen  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$  (Weissenberg-Filmdata von 1965 [7]) und  $\text{K}_{0.37}\text{Cd}_2$  (K-Fehlordnung in Cd-Kanälen [9]) sowie die neuen ternären Verbindungen der Reihe  $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$  mit dem bislang nur bei Erdalkalimetall-Systemen (z.B. Ca/Sr/Ba-Cd) bekannten  $\text{BaCd}_{11}$ -Typ [14] wurden synthetisiert, strukturell auf der Basis von Einkristalldata charakterisiert und die chemische Bindung mit Bandstrukturrechnungen auf FP-LAPW-Niveau analysiert.

## Ergebnisse und Diskussion

### Synthesen

Die binären und ternären Na-K-Cadmide wurden in Schmelzreaktionen direkt aus den Elementen erhalten (*s. Experimenteller Teil* sowie Tab. 1 und Übersichtsdiagramm der Proben (Quadrate) und bekannten Verbindungen (Kreise) in Abb. 1). Während die Darstellung der binären Phasen aus stöchiometrischen Proben problemlos gelingt, wurden die Verbindungen der Reihe  $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$  mit  $\text{BaCd}_{11}$ -Struktur zunächst bei hohen Temperaturen von 650°C aus Na/K-reichen Proben als Beiprodukte neben den Alkalimetall-reichsten Cadmiden 'NaCd<sub>2</sub>' und  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$  erhalten (Probe 3 im Lagedreieck des Systems K-Na-Cd der Abb. 1). Gezielte Synthesen dieser neuen Phasen, die jedoch stets noch geringe Anteile binärer Randphasen als Beiprodukte lieferten, gelangen schließlich bei Maximaltemperaturen von 510°C aus nahezu stöchiometrisch zusammengesetzten Schmelzen (Proben 6 und 9). Die metallisch-silberhell glänzenden Reguli aller Proben sind optisch homogen, die aus den Reguli präparierten xenomorphen Einkristalle sind auch an feuchter Luft beständig.

## Strukturbeschreibungen und -vergleich

Die binäre Randphase  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$  kristallisiert im kubischen  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ -Strukturtyp [15] und enthält neben einer Na- fünf kristallographisch unterschiedliche Cd-Positionen (Tab. 5). Die Cd(1)-Atome mit  $m\bar{3}$ -Lagesymmetrie auf dem Elementarzellsprung sind fast ideal ikosaedrisch von Cd(2) koordiniert (graue Ikosaeder in Abb. 2 rechts oben). Der Cd(1)-Cd(2)-Abstand beträgt 296.2 pm (Tab. 2). Auch die Cd(2)-Atome (Lagesymmetrie  $m$ ) weisen eine ikosaedrische Koordinationssphäre auf, die allerdings aus 9 Cd- und 3 Na-Atomen besteht und daher etwas verzerrt ist (Abb. 2 links): Die Cd(2)-Cd-Abstände betragen zwischen 284.9 und 314.3 pm, die Werte für die Distanzen Cd(2)-Na sind mit 329.5 bis 335.7 pm hier nur geringfügig länger. Die Atome der Lage Cd(3) ( $6h$ ,  $mm2$ -Symmetrie) weisen ebenfalls wieder eine Zwölfer-Koordination auf, bestehend aus 10 Cd- ( $d_{\text{Cd}(3)\text{-Cd}} = 296.2 - 313.5$  pm) und zwei bereits deutlich weiter entfernten Na-Atomen ( $d_{\text{Cd}(3)\text{-Na}} = 388.2$  pm, Tab. 2). Diese Cd(3)-Atome bilden miteinander ein Oktaeder um das Elementarzellzentrum, das als Ausschnitt einer kubisch dichtesten Kugelpackung, gebildet aus Cd(3) und Cd(5), angesehen werden kann (hellgrauer Würfel in Abb. 2 rechts). Auch Cd(5) ( $8i$ , 3-Symmetrie) hat eine Koordinationssphäre aus 12 (9+3) weiteren Atomen, die gemäß 3-(3+3)-3 geometrisch zwischen einem Kuboktaeder und einem Ikosaeder liegt. Nur die Koordinationssphäre von Cd(4) ( $mm2$ ) weicht mit insgesamt 13 Atomen von dieser generellen zwölffachen Kuboktaeder/Ikosaeder-Koordination ab: Die Cd(4)-Cd(2)-Abstände ( $2\times$ ) sind mit 284.9 pm die kürzesten Cd-Cd-Distanzen der Struktur, die Cd(4)-Cd(5)-Abstände ( $4\times$ ) sind mit 346.2 pm andererseits schon sehr groß. Das Gesamtkoordinationspolyeder läßt sich gemäß 1-4-4-2-2 als Kombination eines überkappten quadratischen Antiprismas mit einem Dodekaeder beschreiben. Die Na-Umgebung besteht aus insgesamt 16+1 Atomen (4-6-6-1), d.h. die zwei Polyeder der beiden Na-Atome auf einer Elementarzellfläche durchdringen einander. Die Na-Cd-Abstände variieren zwischen 328.3 und 388.2 pm, der Na-Na-Abstand beträgt 378 pm.

Ternäre gemischte Phasen  $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$  sind nur im engen Bereich zwischen  $x = 0.87$  und  $0.53$  stabil. Es handelt sich um ternäre Varianten des tetragonalen  $\text{BaCd}_{11}$ -Strukturtyps, in denen Kalium die Barium-Plätze einnimmt und die Cd-Lage  $4b$  des Muttertyps statistisch von Na und Cd besetzt ist (s. Strukturbestimmung im *Experimentellen Teil*). Die Aufsicht auf die tetragonale  $c$ -Achse in Abbildung 3 Mitte zeigt, dass sich die K- bzw. Na/Cd(3)-Atome in den Hohlräumen einer aus Cd(1,2)-Atomen gebildeten Kanalstruktur befinden. Eines der über gemeinsame Cd(1)-Atome und Cd(2)-Cd(2)-Bindungen verknüpften Cd(1,2)-Bänder ist in Abbildung 3 rechts dargestellt. Wie die meisten Cd-Atome in  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$  weisen hier alle Cd-Lagen eine 12-er Koordination auf, die Cd(1/2)-Bänder können als einander durchdringende Ikosaederkappen bzw. pentagonale Prismen (transparente Polyeder in Abb. 3 rechts) betrachtet werden. Die die Bänder verknüpfenden Cd(1)-Atome ( $2/m$ -Symmetrie) sind von jeweils vier Cd(2)-Atomen benachbarter Bänder ( $d_{\text{Cd}(1)\text{-Cd}(2)} = 289.5$  bzw.  $306.2$  pm, Tab. 2) und von jeweils zwei K- und Na/Cd(3)-Atomen koordiniert. Cd(2) ist

1 von 9 Cd- ( $d_{\text{Cd}(2)-\text{Cd}} = 289.5$  bzw.  $334.3$  pm), zwei K- ( $d_{\text{Cd}(2)-\text{K}} = 378.2$  bzw.  $386.5$   
2 pm) und einem Na/Cd(3)-Atom ( $331.6$  pm) verzerrt ikosaedrisch umgeben. Die K-  
3 und Na/Cd(3)-Atome (jeweils mit  $\bar{4}m2$ -Lagesymmmetrie) sind alternierend in den  
4 Cd(1,2)-Kanälen positioniert. Das 14-er Koordindationspolyeder um Na/Cd(3) (hell-  
5 graues Polyeder in Abb. 3 links) kann dabei gemäß 1-6-6-1 als zweifach durch K-Atome  
6 überkapptes verzerrtes hexagonales Antiprisma beschrieben werden. Die Koordinati-  
7 onszahl der reinen K-Lage ist mit insgesamt 16+2 ebenso wie die Abstände K-Cd  
8 ( $d_{\text{K}-\text{Cd}} = 378.2$  bzw.  $383.0$  pm) erwartungsgemäß deutlich größer (dunkelgraues Po-  
9 lyeder in Abb. 3 links). Die beiden Koordinationspolyeder durchdringen einander in  
10 Kanalrichtung. Die zunächst ungewöhnlich erscheinende Elementverteilung, vor allem  
11 die Besetzung der Cd(3)-Lage des Muttertyps durch Natrium, ist nach dieser Struk-  
12 turbeschreibung kristallchemisch folgerichtig: Natrium besetzt die Cd-Lage mit der  
13 etwas größeren Koordinationszahl von 14 und den etwas vergrößerten Abständen zu  
14 den umgebenden Cd-Nachbarn, so dass der beobachtete Na-Cd-Abstand mit  $320.4$  pm  
15 nur wenig kürzer ist als die kürzeste Na-Cd-Distanz in  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$ . Das genaue Na/Cd-  
16 Verhältnis wird dabei offensichtlich durch elektronische Faktoren bestimmt (s.u.). Die  
17 voluminöseren K-Kationen besetzen die Ba-Plätze des Muttertyps und haben damit  
18 deutlich die größere Koordinationszahl und die längeren Abstände zu den umgeben-  
19 den Cd-Atomen, die dann auch mit den Abständen und Koordinationszahlen in der  
20 im folgenden beschriebenen binären Phase  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$  gut vergleichbar sind.

21 Wie in  $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$  bilden auch in der Kristallstruktur von  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$  bzw.  $\text{K}_{0.37}\text{Cd}_2$  [9]  
22 (Abb. 4) die Cd(1,2)-Atome Bänder entlang der tetragonalen  $c$ -Achse, die über Cd-Cd-  
23 Bindungen miteinander so verknüpft sind, dass Kanäle mit achteckigem Querschnitt  
24 entstehen, in die wiederum die K-Atome eingelagert sind. Gegenüber der Originalarbeit  
25 von Todorov und Sevov [9], in der die K-Atome in diesen Kanälen vollständig fehlge-  
26 ordnet sind (Modell I: tetragonal, Raumgruppe  $I4/mcm$ ,  $c = 287.8$  pm, s.a. Differenz-  
27 fouriersynthese in [9]) konnten auf den Image-Plates Satellitenreflexe in  $c^*$ -Richtung  
28 identifiziert werden, die mit einem  $q$ -Vektor von  $(0,0,0.243(3))$  indiziert werden konnten  
29 (Details s. *Experimenteller Teil*). Da einerseits die entsprechende modulierte Struk-  
30 tur nicht zuverlässig verfeinert werden konnte, andererseits die  $z$ -Komponente des  
31  $q$ -Vektors nahe bei  $1/4$  liegt, wurde ein Modell (Modell II) mit einer in  $c$ -Richtung  
32 vervierfachen Elementarzelle entwickelt, in dem die K-Positionen deutlich ausgeord-  
33 net sind. Die in Abbildung 4 a) dargestellten Differenzelektronendichten, die nach  
34 Entfernung der K-Atome berechnet wurden, zeigen, dass die Ausordnung in der Wei-  
35 se erfolgt, dass drei K-Atome pro Kanal und Translationsperiode vorliegen, die in  
36 benachbarten Kanälen jeweils auf einer anderen Höhe  $z$  zu liegen kommen. In Abbil-  
37 dung 5 ist die Gruppe-Untergruppe-Beziehung (nach Bärnighausen [16]) abgebildet,  
38 die den Symmetrieabstieg vom fehlgeordneten Modell I zur Überstruktur des Mo-  
39 dells II beschreibt. Nach der Dezentrierung ( $k2$ -Übergang von  $I4/mcm$  nach  $P4/nbm$ ),  
40 die bereits zu einer Aufspaltung der K-Lage der Literaturstruktur in zwei Positionen  
41 führt, erfolgt eine zweifache Verdoppelung der Gitterkonstante  $c$  (über  $P4/nbm$  nach  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

1  
2  $P4/nnc$ ). Die beiden resultierenden Cd-Positionen des Überstrukturmodells sind ge-  
3 gegenüber dem Modell I praktisch unverändert (s. untere Koordinatenliste in Abb. 5),  
4 von den fünf kristallographisch unterschiedlichen K-Positionen sind nur die speziellen  
5 Lagen K(2) und (deutlich in  $z$  verschoben) K(5) besetzt. Die Zusammensetzung der  
6 Verbindung, die sich durch die Vervierfachung der  $c$ -Achse und die geordnete Vertei-  
7 lung von drei K-Atomen pro Kanal ergibt, ist mit  $K_3Cd_{16}$  entsprechend  $K_{0.375}Cd_2$  in  
8 sehr guter Übereinstimmung mit der des fehlgeordneten Modells von Todorov und Se-  
9 vov ( $K_{0.37(1)}Cd_2$ ). Bei Berücksichtigung des verfeinerten  $q$ -Vektors resultiert  $K_{0.364}Cd_2$ .  
10 Die K-K-Distanzen entsprechen  $c/3$ , liegen also im erwarteten Bereich von *ca.* 390 pm  
11 ( $r_{K^+} = 164$  pm für CN = 12 [17]). Die K-Koordinationspolyeder durchdringen einander  
12 in [001]-Richtung und können gemäß 1-4-4-4-1 als allseits überkappte flache quadrati-  
13 sche Prismen beschrieben werden (Abb. 4 b). Die kürzesten K-Cd Abstände betragen  
14 *ca.* 360 pm. Die das Kanalsystem bildenden Cd(1,2)-Stränge bestehen aus einander  
15 durchdringenden leeren  $Cd_6$ -Oktaedern, ( $d_{Cd-Cd} = 289.2 - 311.1$  pm, Abb. 4 d), die  
16 Koordinationszahl von Cd ist mit 8+3 etwas kleiner als in der Natriumverbindung  
17 (Tab. 2 unten sowie Abb. 4 b).

### 27 Elektronische Strukturen

28 Für die drei Cadmide  $Na_2Cd_{11}$ ,  $NaKCd_{10}$  (als Modellverbindung für  $KNa_xKCd_{11-x}$  mit  
29  $x = 0.87$ ) und  $K_3Cd_{16}$  wurden Bandstrukturrechnungen auf DFT FP-LAPW-Niveau  
30 durchgeführt (Details s. *Experimenteller Teil* sowie Tab. 3). Die totalen Zustandsdich-  
31 ten (tDOS; jeweils oben) und die partiellen Cd-Zustandsdichten (pDOS; jeweils unten,  
32 z.T. nach Drehimpulsquantenzahl separiert) sind für alle drei Verbindungen in Abbil-  
33 dung 6 zusammengestellt. Die Cd- $d$ -Zustände sind in allen Cadmiden einheitlich weit  
34 unterhalb der Fermi-Energie, im Bereich zwischen -8 und -10 eV relativ zu  $E_F$ , zu  
35 finden und sind damit an der chemischen Bindung erwartungsgemäß nicht beteiligt.  
36 Sie werden daher in der folgenden Betrachtung der Valenzelektronenzahlen (z.B. bei  
37 der Berechnung der Zahl der Valenzelektronen/Cd) nicht berücksichtigt. Ebenfalls in  
38 allen drei Verbindungen übereinstimmend sind die Cd- $s$ - und - $p$ -Zustände deutlich ge-  
39 mischt. Ein Minimum  $s$ -artiger Bänder liegt stets nahe des Fermi-niveaus und bewirkt  
40 damit auch ein deutliches lokales Minimum der totalen Zustandsdichten im Bereich der  
41 Fermienergie, das letztlich die vergleichsweise engen elektronischen Grenzen (Valenz-  
42 elektronenzahlen VE/Cd von 2.19 bis 2.36) für die Stabilität der einzelnen Strukturen  
43 und Strukturtypen bestimmt.

44 In allen Verbindungen erfolgt, wie sowohl die partiellen Zustandsdichten als auch die  
45 nach dem Bader-Formalismus [18] berechneten Partialladungen zeigen, ein deutlicher  
46 Elektronenübertrag von Na bzw. K auf Cd. Die partielle Ladung der Natrium-Ionen  
47 ist mit +0.760 bis +0.786 dabei etwas größer als die der Kalium-Ionen (+0.702 bis  
48 +0.727). Beide Werte sind typisch für die Metallide auch derjenigen Hauptgruppen-  
49 metalle, die nach Zintl/Wade elektronenpräzise Phasen bilden. Die Ladung der Cd-  
50 Atome variiert mit der Koordination durch die Alkalimetall-Kationen zwischen -0.062  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

1 und  $-0.229$  (s.u.). Cd-Cd-Kontakte bis ca. 305 pm zeigen die für kovalente Bindun-  
2 gen charakteristischen bindungskritischen Punkte, die Höhe der Sattelpunkte in der  
3 Valenzelektronendichte korreliert dabei mit den Cd-Cd-Abständen (Tab. 3).  
4  
5  
6

### 7 **Strukturbestimmende Faktoren, Strukturfeld**

8 Ein direkter Vergleich der drei Verbindungen ist insofern möglich und sinnvoll, als  
9 das Cd:A-Verhältnis (und damit die Zahl der Valenzelektronen pro Cd) mit 5.5 in  
10  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$ , 5.4 bis 6.8 in  $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$  und 5.33 in  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$  in allen drei Verbindungen  
11 ähnlich ist. Im wesentlichen ist damit letztlich die Variation des mittleren Alkalimetall-  
12 Radius, bzw. im Vergleich mit den entsprechenden Zinkiden das Radienverhältnis (RR)  
13 zwischen  $M$  (Zn, Cd, Hg usw., metallische Radien nach Gschneidner [19]) und den  
14 Alkalimetall-Kationen  $A$  (Ionenradien der Koordinationszahl 12 nach Shannon [17])  
15 strukturbestimmend.  
16  
17  
18  
19  
20

21 Mit dem kleinen Alkalimetall Natrium (RR = 1.136) resultiert in  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$  eine ty-  
22 pische Packungsstruktur mit Ikosaedern bzw. Strukturelementen der dichtesten Ku-  
23 gelpackungen. Die kürzesten Na-Cd-Abstände sind mit 330 pm nur wenig länger als  
24 typische Cd-Cd-Kontakte. In den gemischten Verbindungen  $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$  besetzt Na-  
25 trium demzufolge eine Cadmium-Lage des  $\text{BaCd}_{11}$ -Muttertyps, die eine leicht erhöhte  
26 Koordinationszahl und leicht verlängerte Abstände zu Cd ( $d_{\min} = 320$  pm) aufweist.  
27 Ähnlich mischbesetzte Positionen finden sich auch in der hochkomplexen Struktur  
28 von 'NaCd<sub>2</sub>' [10–13]. Die K-Position zeigt eine deutlich höhere Koordinationszahl von  
29 16+2, die exakt der in der reinen K-Phase  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$  (RR = 0.956) entspricht. Auch  
30 die weiteren Strukturelemente, Cd-Kanäle in die die einander durchdringenden K-  
31 Koordinationspolyeder eingelagert sind, finden sich in beiden K-Cadmiden vergleich-  
32 bar wieder.  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39

40 Neben  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$  kristallisiert nur  $\text{Mg}_2\text{Cu}_6\text{Al}_5$  in dem sehr seltenen  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ -Strukturtyp  
41 [15,20]. Dieser Strukturtyp tritt damit offensichtlich nur dann auf, wenn das Verhältnis  
42 der Radien von  $M$  zu  $A$  zwischen 1.136 und 1.28 liegt, d.h. wenn  $M$  relativ zu  $A$  ver-  
43 gleichsweise groß ist (schwarze Quadrate im Strukturfeld Abb. 7). Die elektronischen  
44 Grenzen für seine Stabilität liegen im Bereich zwischen 24 und 26  $s/p$ -Valenzelektronen  
45 pro Formeleinheit (VE/FE) bzw. entsprechend zwischen 2.18 und 2.36 VE/ $M$ . In Übere-  
46 einstimmung hiermit zeigt die totale Zustandsdichte (Abb. 6 oben) ein ausgeprägtes  
47 Minimum, das bei 25 VE/FE (2.27 VE/Cd) liegt. Die Bader-Ladungen der fünf kri-  
48 stallographisch verschiedenen Cd-Positionen variieren in  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$  stark. Die größte  
49 negative Ladung findet sich für die Cd(2)- und Cd(4)-Atome, die die stärkste und  
50 kürzeste Cd-Cd-Bindung in der Struktur ausbilden. Die Atome dieser beiden Lagen  
51 zeigen zudem mit nur ca. 330 pm die kürzesten Abstände zu den positiv geladenen  
52 Na-Atomen. Die geringste negative Ladung haben Cd(1) mit  $-0.0650$ , das lediglich  
53 Cd-Nachbarn besitzt und die Cd(3/5)-Atome der kubisch dichtesten Kugelpackung  
54 ( $-0.0908/-0.0615$ ) mit zwei/drei deutlich weiter entfernten Na-Atomen in der Koor-  
55 dinationssphäre.  
56  
57  
58  
59  
60

1  
2 Der  $\text{BaCd}_{11}$ -Typ [14] (weisse Quadrate in Abb. 7) tritt dagegen (bei den gleichen Valenzelektronenkonzentrationen wie  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$ ) im Bereich der Radienverhältnisse zwischen  
3 0.973 ( $\text{BaCd}_{11}$ ) und 1.088 ( $\text{SrCd}_{11}$ ), d.h. bei im Vergleich zu  $M$  größeren  $A$ -Kationen,  
4 auf. Die gemischten Verbindungen  $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$  befinden sich mit Radienverhältnissen  
5 von 1.032 bis 1.012 ebenfalls in diesem Bereich, während die reinen binären Elementkombinationen  
6  $\text{Na-Cd}$  mit  $\text{RR} = 1.136$  im Strukturfeld links und  $\text{K-Cd}$  mit  $\text{RR} = 0.956$  rechts des geometrischen  
7 Stabilitätsbereiches des  $\text{BaCd}_{11}$ -Typs liegen. Isotyp zu  $\text{BaCd}_{11}$  ( $\text{RR} = 0.973$ ,  $\text{VE/Cd} = 2.18$ ) sind z.B. die isovalenzelektronischen  
8 Verbindungen  $\text{CaZn}_{11}$  [21, 22] ( $\text{RR} = 1.040$ ) und  $\text{SrCd}_{11}$  ( $\text{RR} = 1.088$ ) aber auch  
9 zahlreiche  $Ln$ -Zinkide wie  $\text{CeZn}_{11}$  ( $\text{VE/FE} = 25$ ,  $\text{VE}/M = 2.27$ ) [23] sowie gemischte  
10  $Ln$ -Ag-Al-Verbindungen mit Ag:Al-Verhältnissen nahe 1:1, d.h. wiederum vergleichbaren  
11 Valenzelektronenzahlen pro Formeleinheit von *ca.* 22 bis 25 [20]. Die gemischten  
12 Verbindungen  $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$  sind die ersten Alkalimetallverbindungen, die im  $\text{BaCd}_{11}$ -  
13 Typ kristallisieren. Elektronisch liegen sie im Bereich zwischen 22.1 und 22.5  $\text{VE/FE}$   
14 (2.185 und 2.146  $\text{VE/Cd}$ ). Die Zustandsdichte des Modellsystems ' $\text{KNaCd}_{10}$ ' in  
15 Abbildung 6 Mitte zeigt entsprechend, dass die Fermienergie in diesem Strukturtyp bei  
16 Valenzelektronenzahlen zwischen 22 und 25  $\text{VE/FE}$  in einem breiten Minimum der  
17 totalen Zustandsdichte zu liegen kommt.  
18

19  
20  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$  ist geometrisch mit einem Radienverhältnis von 0.956 offensichtlich schon ausserhalb  
21 des Existenzbereiches des  $\text{BaCd}_{11}$ -Strukturtyps. Die  $s/p$ -Valenzelektronenzahl  
22 pro Cd beträgt 2.19 und liegt damit, wie Abbildung 6 unten zeigt, etwas unterhalb  
23 eines deutlichen Minimums der totalen Zustandsdichte bei 2.31  $\text{VE/Cd}$ .  
24

25  
26 Die beiden Cadmide  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$  und  $\text{KCd}_{13}$  sind die einzigen Verbindungen des Systems  
27  $\text{K-Cd}$ . In den Alkalimetall-Zn/Cd-Systemen mit noch kleinerem Radienverhältnis  
28  $r(M)/r(A)$  bilden die Phasen mit  $\text{NaZn}_{13}$ -Struktur (graue Quadrate in Abb. 7)  
29 bzw. im Extremfall  $\text{Cs-Zn}$  die ebenfalls inkommensurabel modulierte Kanalstruktur  
30 von  $\text{Cs}_{1.34}\text{Zn}_{16}$  die jeweils einzigen intermetallischen Phasen überhaupt (mit schwarzer  
31 Linie markierter Bereich im Strukturfeld Abb. 7). In allen Erdalkalimetallsystemen  
32 (gestrichelte dicke Linie im Strukturfeld Abb. 7) sind dagegen noch zahlreiche weitere  
33 elektronenreichere Zinkide und Cadmide verschiedenster Zusammensetzungen und  
34 Strukturen bekannt.  
35

## Experimenteller Teil

### Synthesen

Die Darstellung der Alkalimetallcadmide erfolgte in direkten Schmelzreaktionen aus den Elementen Natrium, Kalium (Metallhandelsgesellschaft Maassen, Bonn, 99 %) sowie Cadmium (ABCR, 99.9999%). Jeweils insgesamt *ca.* 1.5 g der Elemente (genaue Einwaagen s. Tab. 1) wurden dazu unter Argonatmosphäre im Tantal-Tiegel eingewogen und anschließend eingeschweißt. Diese Ampullen wurden in Rohröfen unter Argon mit 200 °C/h auf die ebenfalls in Tabelle 1 angegebenen Maximaltemperaturen erhitzt und ohne Haltezeit mit Abkühlraten zwischen 6 und 8 °C/h wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Charakterisierung der silbermetallisch glänzenden stets optisch homogenen Reguli bezüglich der Phasenzusammensetzung erfolgte anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen der Probenquerschnitte. Hierzu wurden jeweils Teile der Reguli unter Argon fein gemörsert, in Kapillaren von 0.3 mm Durchmesser eingefüllt und auf einem Transmissions-Pulverdiffraktometer-System (STADI P mit linearem PSD der Fa. Stoe & Cie., Darmstadt mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung) Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Die binären Verbindungen  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$  (1),  $\text{NaCd}'_2$  (2) bzw.  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$  konnten phasenrein aus stöchiometrischen Proben erhalten werden. Die erste ternäre Verbindungen der Reihe  $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$  wurde aus einer Probe (Nr. 3) mit einem Na:K:Cd-Verhältnis von 1:1:3, gemeinsam mit den Hauptprodukten  $\text{NaCd}'_2$  und  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$  bei einer Maximaltemperatur von 650°C erhalten. Versuche der gezielten Synthese dieser gemischten Phasen bei weniger hohen Temperaturen aus Cd-reicheren Schmelzen (Proben-Nr. 4, 5 und 7) schlugen zunächst fehl, es bildeten sich ausschließlich die Alkalimetall-reichsten binären Phasen der Systeme,  $\text{NaCd}'_2$  und  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$ . Bei einer Maximaltemperatur von 510 °C gelang schließlich die Synthese von  $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$  (mit  $x = 0.53$ ) aus nahezu stöchiometrischer Probe. Die Bildung geringer Anteile der beiden binären Randphasen  $\text{NaCd}'_2$  und  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$  als Nebenprodukte konnte jedoch auch hier nicht vollständig vermieden werden. Auf der Na-reichen Seite des Schnittes  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cd}_5$  entstehen – ebenfalls bei einer Maximaltemperatur von 510 °C und einer Abkühlrate von 6 °C/h (Probe 9) – die Na-reichste Phase der Reihe  $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$  mit  $x = 0.87$  und  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$  nebeneinander.

### Strukturbestimmungen

Die Strukturbestimmungen der Titelverbindungen erfolgten jeweils auf der Basis von Einkristalldaten, die auf einem Diffraktometer mit ortsempfindlichem Zähler bei Raumtemperatur (Tab. 4) aufgenommen wurden. Hierzu wurden die metallisch-silberhell glänzenden xenomorphen Kristalle unter getrocknetem Paraffinöl in Markröhrchen mit einem Durchmesser von maximal 0.1 mm eingeschlossen. Die ermittelten kristallographischen Daten sowie die standardisierten (Programm STRUCTURE TIDY [24]), mittels Least-Squares-Verfahren (Programm SHELXL-97 [25]) verfeinerten Parameter sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt (s. a. [26]).

Die binäre Randverbindung  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$  kristallisiert im  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ -Strukturtyp. Die kristallographischen Daten wurden im Jahr 1965 aus Weissenberg-Filmdaten von fünf Schichtaufnahmen verfeinert [7]. Die im Zuge unserer Untersuchungen erhaltenen Intensitätsdaten liessen sich in Übereinstimmung hiermit kubisch primitiv indizieren, Auslöschungsbedingungen liegen nicht vor. Die Verfeinerung der Lageparameter aus der o.g. Arbeit gelingt bis zu einem  $R1$ -Wert von 0.042. Das in der Originalarbeit von Wong et al. beschriebene Problem eines sehr stark anisotropen Na-Auslenkungsparameters besteht für die neuen Daten kaum noch. Differenzfouriersynthesen, die ohne die Na-Lage berechnet wurden, zeigen eine leicht elongierte Form der Differenzelektronendichte, zwei separate Maxima treten im Unterschied zur Originalarbeit nicht mehr auf. Die Hauptachsenverhältnisse des verfeinerten Auslenkungsellipsoids betragen  $1.3 : 2.6 : 1$  und die Na-Atome sind, entsprechend der elongierten Form seines Koordinationspolyeders, leicht entlang der Hauptachse des Polyeders ausgelenkt.

Bei einem Na:K-Verhältnis der Proben von *ca.* 1:1 tritt mit den Phasen  $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$  ( $x = 0.87 - 0.53$ ) der bisher in diesem System nicht beobachtete  $\text{BaCd}_{11}$ -Strukturtyp auf. Die Beugungsdaten entsprechender Kristalle liessen sich mit einem tetragonal innen-zentrierten Gitter indizieren. Die hohe Laueklasse sowie die weiteren Auslöschungsbedingungen ( $hkl$ :  $h, k = 2n, 0kl, k + l = 2n$  und  $hhl$   $2h + l = 4n$ ) liessen als mögliche Raumgruppen nur  $I4_1/amd$  zu. Nach Lösung der Struktur in dieser Raumgruppe wurden die Isotypie zum  $\text{BaCd}_{11}$ -Typ festgestellt, die Ba-Position der Wyckoff-Lage  $4a$  wird dabei von Kalium eingenommen. Allerdings ist die Cd-Lage  $4b$  des Muttertyps in den ternären Alkalimetall-Verbindungen statistisch von Cd und dem Alkalimetall-Partner Natrium besetzt. Verschiedene Einkristalle zeigten bei sorgfältigen Verfeinerungen der Na/Cd-Statistik, bei denen die Auslenkungsparameter der betreffenden Atome gemeinsam verfeinert wurden, Variationen zwischen *ca.* 50 und 87 % Na-Gehalt dieser Lage. Eine vollständige Besetzung ausschließlich mit Natrium oder Cadmium konnte nicht beobachtet werden. Die Strukturdiskussion (s.o.) zeigt, dass diese ungewöhnliche Na/Cd-Elementverteilung kristallchemisch sinnvoll ist, dass der so modifizierte  $\text{BaCd}_{11}$ -Typ strukturelle Verwandtschaften zu den binären K/Na-Cd-Verbindungen aufweist und dass das Ferminiveau, dessen Bereich in Abbildung 6 Mitte durch einen grauen Balken angedeutet ist, bei der beobachteten Na/Cd-Substitution stets innerhalb eines breiten Minimums der totalen Zustandsdichte zu liegen kommt.

Die binäre Randverbindung  $'\text{K}_{0.37}\text{Cd}'_2$  war strukturell ebenfalls bekannt [9], die Struktur-lösung jedoch aufgrund einer Fehlordnung der K-Atome in den aus Cd-Atomen bestehenden Kanälen nicht als abgeschlossen anzusehen. Eine detaillierte Analyse der Beugungsbilder zeigte sehr deutlich, dass neben den Reflexen der tetragonalen Subzelle mit extrem kurzer, mit einem physikalisch sinnvollen K-K-Abstand nicht vereinbaren  $c$ -Gitterkonstante von nur 289.7 pm Satellitenreflexe auftreten. Diese lassen sich mit einem  $q$ -Vektor indizieren, der mit  $(0,0,0.243(3))$  sehr nahe bei  $(0,0,\frac{1}{4})$  liegt. Da die Lösung der Struktur im Vierdimensionalen mittels *Charge-Flipping* [27] zwar gelang,

1  
2 die K-Position jedoch wegen der ungünstigen Streuverhältnisse zwischen K und Cd  
3 nur schwer lokalisierbar waren, wurde die Daten mit einer in [001] vervierfachten Ele-  
4 mentarzelle integriert. Die Lösung des entsprechenden kommensurablen Überstruktur-  
5 modells wurde wegen der schwachen Überstrukturreflexe und der damit verbundenen  
6 Probleme bei der Raumgruppenbestimmung zunächst in der Raumgruppe  $P4$  durch-  
7 geführt. Direkte Methoden lieferten eine chemisch sinnvolle Lösung mit sechs Kalium-  
8 und 32 Cd-Lagen in der vervierfachten Elementarzelle. Die K-Atome in benachbarten  
9 Kanälen sind in diesem Modell gegeneinander in der Höhe versetzt. Diese Lösung ließ  
10 sich in die Raumgruppe  $P4/nnc$  transformieren (Programm MISSYM [28]), in der zwei  
11 Kalium- und zwei Cadmium-Lagen resultieren. Auch die beobachteten Auslöschungs-  
12 bedingungen sind mit dieser Raumgruppe kompatibel. Die Kalium-Atome sind weitge-  
13 hend geordnet, zeigen jedoch aufgrund der nicht exakt  $1/4$  betragenden  $z$ -Komponente  
14 des  $q$ -Vektors noch deutlich in Kanalrichtung elongierte Auslenkungselipsoide (Abb. 4  
15 und Tab.5). Die Gruppe-Untergruppe-Beziehung zum Originalmodell der Substruktur  
16 in der Raumgruppe  $I4/mcm$  ist in Abbildung 5 dargestellt und wird mit der Struktur-  
17 beschreibung diskutiert.  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25

## 26 Bandstrukturechnungen

27 Für die Cadmide  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$ ,  $\text{NaKCd}_{10}$  (als Modellverbindung für  $\text{KNa}_x\text{KCd}_{11-x}$  mit  
28  $x = 0.9$ ) und  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$  (in der vervierfachten Überstrukturzelle) wurden Berechnun-  
29 gen der elektronischen Strukturen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) nach  
30 dem LAPW (Linear Augmented Plane Wave) Verfahren (Programm WIEN2K [29])  
31 durchgeführt. Der Austausch-Korrelations-Term wurde dabei in der GGA-Näherung  
32 (Generalized Gradient Approximation) nach Perdew, Burke und Ernzerhof [30] be-  
33 schrieben. Als Muffin-Tin-Radien  $r_{\text{MT}}$  wurden für alle Atome 121.7 pm (2.3 a.u.), als  
34 Konvergenzkriterium eine 'Charge Distance' von 0.000001 verwendet. Die Abschnei-  
35 deenergien lagen bei  $E_{\text{max}}^{\text{pot}} = 190$  eV (Potential) bzw.  $E_{\text{max}}^{\text{wf}} = 170$  eV (interstitielle  
36 ebene Wellen). Weitere Angaben zu Parametern der Rechnungen (Zahl und Gitter  
37 der  $k$ -Punkte, Muffin-Tin-Radien,  $k_{\text{max}}$ ) sowie die nach dem Bader-AIM-Formalismus  
38 berechnete Ladungsverteilung sind in Tabelle 3 zusammengestellt.  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48

## 49 Dank

50 Wir danken der 'Deutschen Forschungsgemeinschaft' und der 'Adolf-Messer-Stiftung'  
51 für die finanzielle Unterstützung. Herrn M. Wendorff danken wir für die Mithilfe bei  
52 den präparativen Arbeiten.  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

Tabelle 1: Angaben zu Synthesen und Phasenbestimmungen der Titelverbindungen des Systems Na-K-Cd (Probennummern vgl. Lagediagramm in Abb. 1; einheitliche Aufheizrate: 200°C/h; Abkühlrate: 6 °C/h).

Proben- zusammen- setzung	Nr.	Einwaage						T <sub>max</sub> /°C	im Pulverdiffraktogramm indizierte Phasen (Beiprodukte in Klammern)
		m(Na) /mg	n(Na) /mmol	m(K) /mg	n(K) /mmol	m(Cd) /mg	n(Cd) /mmol		
Na <sub>2</sub> Cd <sub>11</sub>	1	35.9	1.56	-	-	964.1	8.58	500	Na <sub>2</sub> Cd <sub>11</sub>
'NaCd' <sub>2</sub>	2	91.8	3.99	-	-	906.2	8.06	500	'NaCd' <sub>2</sub>
NaKCD <sub>3</sub>	3	57.3	2.49	98.8	2.53	849.1	7.55	650	K <sub>3</sub> Cd <sub>16</sub> , 'NaCd' <sub>2</sub> , KNa <sub>x</sub> Cd <sub>11-x</sub>
NaKCD <sub>4.67</sub>	4	38.2	1.66	67.0	1.71	893.4	7.95	600	K <sub>3</sub> Cd <sub>16</sub> , 'NaCd' <sub>2</sub>
NaKCD <sub>8</sub>	5	25.1	1.09	41.3	1.06	934.7	8.32	510	K <sub>3</sub> Cd <sub>16</sub> , 'NaCd' <sub>2</sub>
NaKCD <sub>10</sub>	6	19.3	0.84	32.7	0.84	946.9	8.42	510	KNa <sub>x</sub> Cd <sub>11-x</sub> ('NaCd' <sub>2</sub> , K <sub>3</sub> Cd <sub>16</sub> )
NaKCD <sub>10.5</sub>	7	9.7	0.42	16.5	0.42	473.2	4.21	600	K <sub>3</sub> Cd <sub>16</sub> , 'NaCd' <sub>2</sub>
NaKCD <sub>15</sub>	8	13.1	0.57	22.1	0.57	967.8	8.61	400	KCd <sub>13</sub> (KNa <sub>x</sub> Cd <sub>11-x</sub> , Na <sub>2</sub> Cd <sub>11</sub> )
Na <sub>7</sub> K <sub>3</sub> Cd <sub>55</sub>	9	24.0	1.04	18.1	0.46	957.9	8.52	510	KCd <sub>13</sub> , Na <sub>2</sub> Cd <sub>11</sub> , KNa <sub>x</sub> Cd <sub>11-x</sub>

Tabelle 2: Ausgewählte interatomare Abstände/pm in Na<sub>2</sub>Cd<sub>11</sub> (oben), KNa<sub>0.9</sub>Cd<sub>10.1</sub> (Mitte) und K<sub>3</sub>Cd<sub>16</sub> (unten).

	Atome	Abstand	Hfk.	CN	Atome	Abstand	Hfk.	CN
	Cd(1) - Cd(2)	296.2(1)	12×	12+0	Cd(2) - Cd(4)	284.9(1)		
					- Cd(5)	295.9(1)	2×	
					- Cd(1)	296.2(1)		
					- Cd(2)	300.4(2)		
					- Cd(2)	314.3(1)	4×	
					- Na	329.5(5)	2×	
					- Na	335.7(2)		9+3
	Cd(3) - Cd(5)	296.2(1)	4×		Cd(4) - Cd(2)	284.9(1)	2×	
	- Cd(4)	299.9(1)	2×		- Cd(3)	299.9(1)	2×	
	- Cd(3)	313.5(2)	4×		- Cd(4)	306.7(2)		
	- Na	388.2(6)	2×	10+2	- Na	328.3(7)	2×	
					- Cd(5)	346.2(1)	4×	
					- Na	376.9(4)	2×	9+4
	Cd(5) - Cd(2)	295.9(1)	3×		Na - Cd(4)	328.3(7)	2×	
	- Cd(3)	296.2(1)	3×		- Cd(2)	329.5(5)	4×	
	- Cd(4)	346.2(1)	3×		- Cd(2)	335.7(2)	2×	
	- Na	351.2(2)	3×	9+3	- Cd(5)	351.2(2)	4×	
					- Cd(4)	376.9(4)	2×	
					- Na	378(2)	1×	
					- Cd(3)	388.2(6)	2×	16+1
	Cd(1) - Cd(2)	289.5(1)	4×		Cd(2) - Cd(1)	289.5(1)		
	- Cd(2)	306.2(1)	4×		- Cd(2)	294.6(1)		
	- Na/Cd(3)	320.4(1)	2×		- Cd(2)	295.8(1)		
	- K(1)	419.5(1)	2×	8+2	- Cd(2)	302.1(1)	2×	
					- Cd(2)	304.6(1)		
					- Cd(1)	306.2(1)		
					- Na/Cd(3)	331.6(1)		
					- Cd(2)	332.7(1)		
					- Cd(2)	334.3(1)		
					- K	378.2(1)		
					- K	386.5(1)		9+3
	Na/Cd(3) - Cd(1)	320.4(1)	4×		K - Cd(2)	378.2(1)	8×	
	- Cd(2)	331.6(1)	8×		- Cd(2)	386.5(1)	8×	
	- K	383.0(1)	2×	12+2	- Na/Cd(3)	383.0(1)	2×	16+2
	Cd(1) - Cd(2)	289.2(5)			Cd(2) - Cd(1)	289.2(5)		
	- Cd(2)	290.6(5)			- Cd(1)	290.6(5)		
	- Cd(2)	300.8(6)			- Cd(1)	300.8(6)		
	- Cd(2)	302.5(6)			- Cd(1)	302.5(6)		
	- Cd(1)	302.8(6)			- Cd(2)	303.3(6)		
	- Cd(1)	307.8(6)	2×		- Cd(2)	303.6(6)		
	- Cd(2)	311.1(6)			- Cd(2)	307.2(6)		
	- K(2)	359.9(8)			- Cd(1)	311.1(6)		
	- K(2)	383.2(10)			- K(1)	358.8(8)		
	- K(1)	403.4(7)		8+3	- K(2)	366.8(9)		
					- K(2)	434(1)		8+3
	K(1) - Cd(2)	358.8(8)	8×		K(2) - Cd(1)	359.9(8)	4×	
	- Cd(1)	403.4(7)	8×		- Cd(2)	366.8(9)	4×	
	- K(2)	393(2)	2×	16+2	- Cd(1)	383(1)	4×	
					- Cd(2)	434(1)	4×	
					- K(2)	374(3)		
					- K(1)	393(2)		16+2

Tabelle 3: Angaben zu und ausgewählte Ergebnisse von Berechnungen der elektronischen Strukturen von  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$ , 'KNaCd<sub>10</sub>' und  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$ ; ( $r_{\text{MT}}$ : Muffin-Tin Radius;  $k_{\text{max}}$ : maximaler Wellenvektor für die Entwicklung der ebenen Wellen im Interstitium; BCP: bond critical point; IBZ: Irreduzibler Teil der Brillouin-Zone).

Verbindung	$\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$	'KNaCd <sub>10</sub> '	$\text{K}_3\text{Cd}_{16}$
Strukturtyp	$\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$	$\text{BaCd}_{11}$	eigener
kristallogr. Daten		Tab. 4 und 5	
$r_{\text{MT}}$ (alle Atome)		2.3 a.u.; 121.7 pm	
$r_{\text{MT}} \cdot k_{\text{max}}$		8.0	
Zahl k-Punkte/IBZ	45	99	60
Monkhorst-Pack-Grid	$10 \times 10 \times 10$	$10 \times 10 \times 10$	$10 \times 10 \times 8$
Ladungsverteilung	Na	+0.78593	+0.7600
nach Bader	K(1)	-	+0.7269
	K(2)	-	+0.7032
	Cd(1)	-0.0650	-0.2106
	Cd(2)	-0.2288	-0.1332
	Cd(3)	-0.0908	-
	Cd(4)	-0.1434	-
	Cd(5)	-0.0615	-
$\rho_{\text{BCP}} / e^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$	Cd(1)	a: 0.199 (296.2)	0.235 (289.5)
$(d_{\text{Cd}-\text{Cd}}/\text{pm})$			0.181 (306.2)
			0.187 (300.8)
			0.185 (302.6)
	Cd(2)	0.245 (284.9)	0.218 (294.6)
		0.202 (295.9)	0.215 (295.8)
		0.195 (300.4)	0.189 (302.1)
		- (314.3)	- (304.6)
	Cd(3)	0.198 (296.2)	
		0.188 (299.9)	
		0.155 (313.5)	
	Cd(4)	0.176 (306.7)	
		- (346.2)	

Tabelle 4: Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung der drei Cadmide  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$ ,  $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$  und  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$ .

Verbindung		$\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$	$\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$		$\text{K}_3\text{Cd}_{16}$
	<i>x</i>	-	0.87(1)	0.53(1)	-
Strukturtyp		$\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$	$\text{BaCd}_{11}$		eigener
Kristallsystem		kubisch	tetragonal		
Raumgruppe		$Pm\bar{3}$	$I4_1/amd$		$P4/nnc$
		Nr. 200	Nr. 141		Nr. 126
Gitterkonstanten/pm	<i>a</i>	958.75(9)	1222.98(6)	1215.17(12)	915.2(6)
	<i>c</i>	-	766.05(4)	769.05(7)	1159.0(4)
Volumen der EZ/ $10^6\text{pm}^3$		881.3(1)	1145.8(1)	1135.6(2)	970(3)
<i>Z</i>		3	4		2
Dichte (röntgenogr.)/ $\text{gcm}^{-3}$		7.25	6.94	7.13	6.56
Diffraktometer		Stoe IPDS-II			
		Mo $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator			
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ / $\text{mm}^{-1}$		19.5	18.7	19.3	17.7
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$		2.1-29.2	3.1-29.1	3.1-29.1	2.8-29.2
Zahl der gemessenen Reflexe		8710	7321	9353	11167
Zahl der unabhängigen Reflexe		472	422	424	659
$R_{\text{int}}$		0.1201	0.0375	0.0330	0.0948
Korrekturen		Lorentz, Polarisation, Absorption (X-SHAPE [31])			
Strukturbestimmung		-	-	-	SHELXS-97 [32]
Strukturverfeinerung		SHELXL-97 [25]			
Zahl der freien Parameter		24	20		24
Goodness-of-fit on $F^2$		1.350	1.413	1.338	1.157
<i>R</i> -Werte (für Ref. $I \geq 2\sigma(I)$ )	<i>R1</i>	0.042	0.021	0.024	0.066
	<i>wR2</i>	0.102	0.040	0.051	0.183
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R1</i>	0.045	0.022	0.025	0.151
	<i>wR2</i>	0.104	0.040	0.052	0.239
Restelektronendichte / $\text{e}^- \cdot 10^{-6}\text{pm}^{-3}$		+1.3/-3.1	+0.7/-0.9	+0.7/-1.0	+1.2/-1.5

Tabelle 5: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter/pm<sup>2</sup> in den Kristallstrukturen von Na<sub>2</sub>Cd<sub>11</sub> (oben), KNa<sub>0.87</sub>Cd<sub>10.13</sub>/KNa<sub>0.53</sub>Cd<sub>10.47</sub> (Mitte) und K<sub>3</sub>Cd<sub>16</sub> (unten).

Atome	Wyckoff- Position	Na-Gehalt /%	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>äquiv.</sub>
Cd(1)	1 <i>a</i>		0	0	0	287(5)
Cd(2)	12 <i>j</i>		0	0.15668(9)	0.26623(9)	337(3)
Cd(3)	6 <i>h</i>		0.26881(13)	1/2	1/2	375(4)
Cd(4)	6 <i>g</i>		0.34007(13)	1/2	0	379(4)
Cd(5)	8 <i>i</i>		0.28177(7)	0.28177(7)	0.28177(7)	443(4)
Na	6 <i>f</i>		0.1972(8)	0	1/2	477(18)
Cd(1)	8 <i>d</i>		0	0	1/2	194(2)/225(2)
Cd(2)	32 <i>i</i>		0.12094(3)/ 0.12093(3)	0.03983(3)/ 0.04157(3)	0.18145(4)/ 0.17992(4)	200(1)/ 220(2)
Cd(3)/Na	4 <i>b</i>	87(1)/53(1)	0	1/4	3/8	269(13)/290(7)
K	4 <i>a</i>		0	3/4	1/8	237(5)/240(6)
Cd(1)	16 <i>k</i>		0.10982(17)	0.59451(16)	0.06307(14)	430(6)
Cd(2)	16 <i>k</i>		0.60438(17)	0.10190(19)	0.18757(13)	415(6)
K(1)	2 <i>a</i>		1/4	1/4	1/4	1090(8)
K(2)	4 <i>e</i>		1/4	1/4	0.5888(14)	780(4)

## Legenden der Abbildungen

Abb. 1.

Cd-reiche Ecke des Lagediagramms Na-K-Cd mit den bekannten Verbindungen (hellgraue Kreise) und den Zusammensetzungen der Proben (hellgraue Vierecke). Von den Probenvierecken ausgehende Pfeile bezeichnen die in den Pulverdiffraktogrammen indizierten Verbindungen, gestrichelte Linien bezeichnen Nebenprodukte.

Abb. 2.

Kristallstruktur von  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$  mit Darstellungen der Koordinationspolyeder (dunkelgraue Polyeder) aller Atome; Na: dunkle kleine Kugeln; Cd: große graue Kugeln; helle Polyeder:  $\text{Cd}(1)\text{Cd}(2)_{12}$ -Ikosaeder und  $\square\text{Cd}(5)_8\text{Cd}(3)_6$ -Würfel als Ausschnitte der kubisch dichtesten Kugelpackung [33].

Abb. 3.

Kristallstruktur von  $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$  (BaCd<sub>11</sub>-Typ): links: einander durchdringende Polyeder um die Na- (hell) und K-Atome (dunkel); Mitte: Aufsicht auf den Cd-Teilverband und die mit Na/K gefüllten Kanäle; rechts: Cd(1/2)-Polyanion mit pentagonalen Bipyramiden in transparenter Polyederdarstellung [33].

Abb. 4.

Kristallstruktur von  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$  in der vierfachen Überstruktur. a: Ohne die K-Positionen berechnete Differenzfouriersynthese auf der Höhe  $x = 1/4$  (links) bzw.  $x = 3/4$  (rechts) (Isolinien mit  $2 e^- \cdot 10^{-6} \text{pm}^{-3}$ ); b: Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit je einem Koordinationspolyeder von Cd und K; c: Aufsicht auf die tetragonale *c*-Richtung; d: Perspektivische Darstellung des Ausschnittes aus c (Ellipsoide jeweils mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, [33]).

Abb. 5.

Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen dem Literaturmodell von  $\text{K}_{0.37}\text{Cd}_2$  in der Raumgruppe  $I4/mcm$  und dem Überstrukturmodell mit der in *c* vervierfachten Elementarzelle in der Raumgruppe  $P4/nnc$ .

Abb. 6.

Berechnete totale (tDOS) (jeweils oben) und partielle (pDOS) Na/K/Cd-Zustandsdichten in  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$ ,  $\text{KNaCd}_{10}$  (Phasenbreite durch grauen Balken angedeutet) und  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$  zwischen -10.5 und +3 eV relativ zur Fermi-Energie  $E_F$ .

Abb. 7.

Strukturfeld der bekannten Alkali/Erdalkalimetall-armen ( $\text{VE}/\text{Cd} \leq 2.4$ ) Zinkide und Cadmide (durchgezogene Linien: Alkalimetall-Verbindungen; gestrichelte Linien: Erdalkalimetall-Verbindungen).

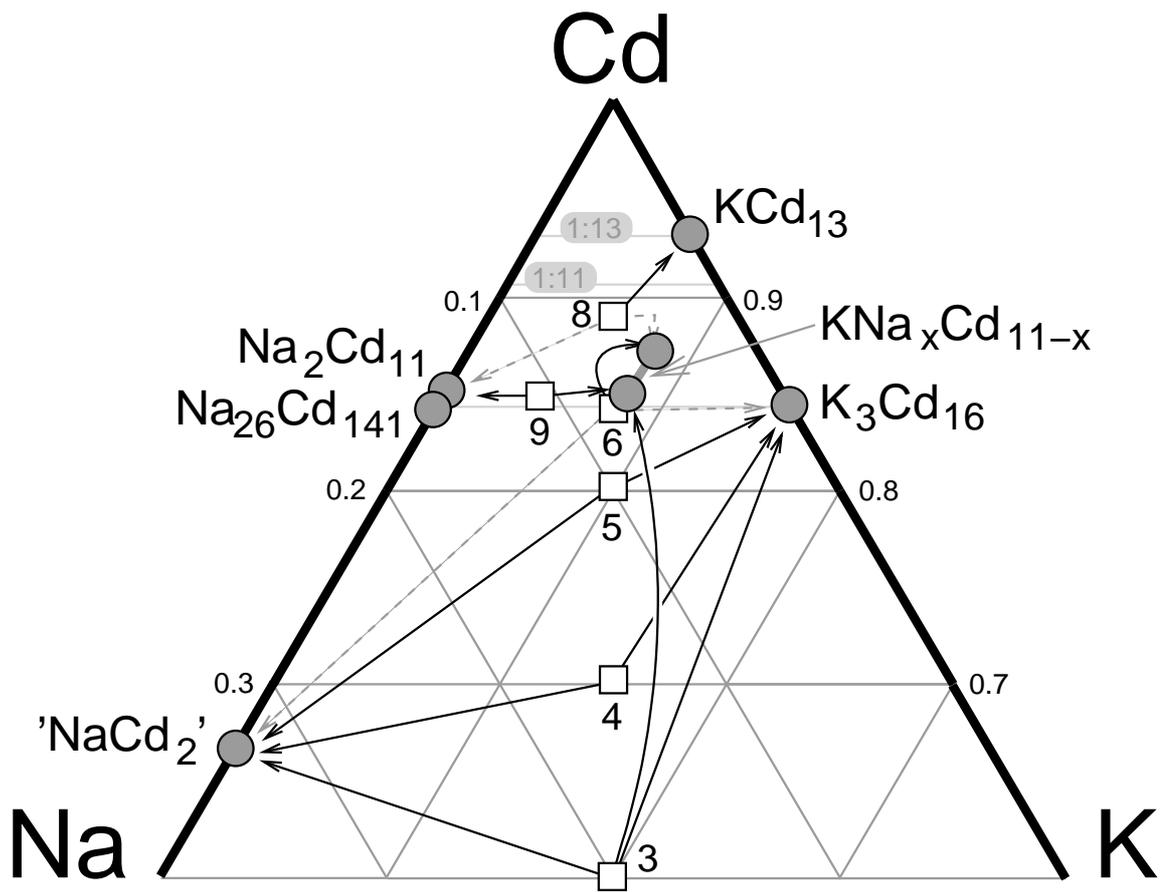


Abb. 1:

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

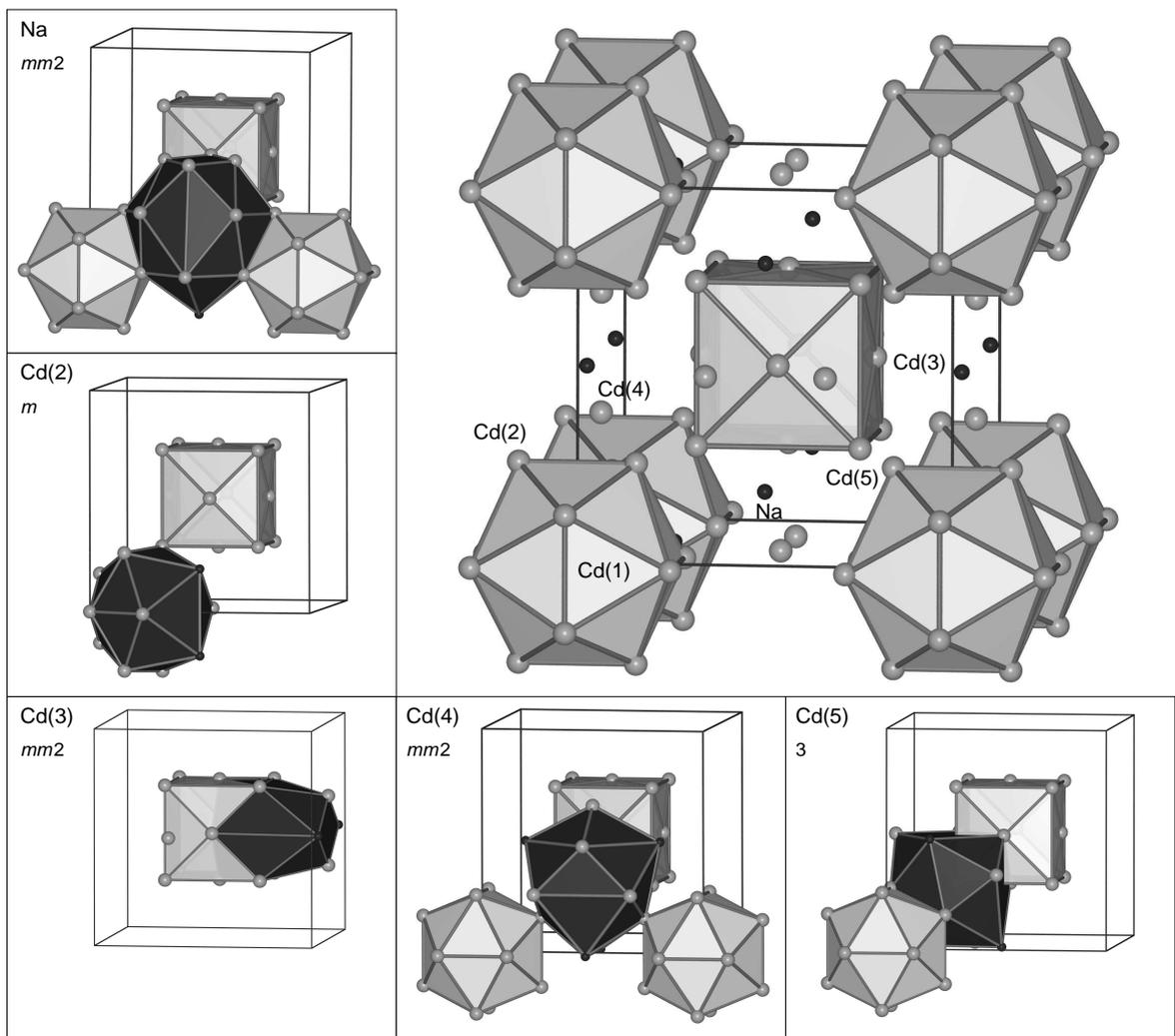


Abb. 2:

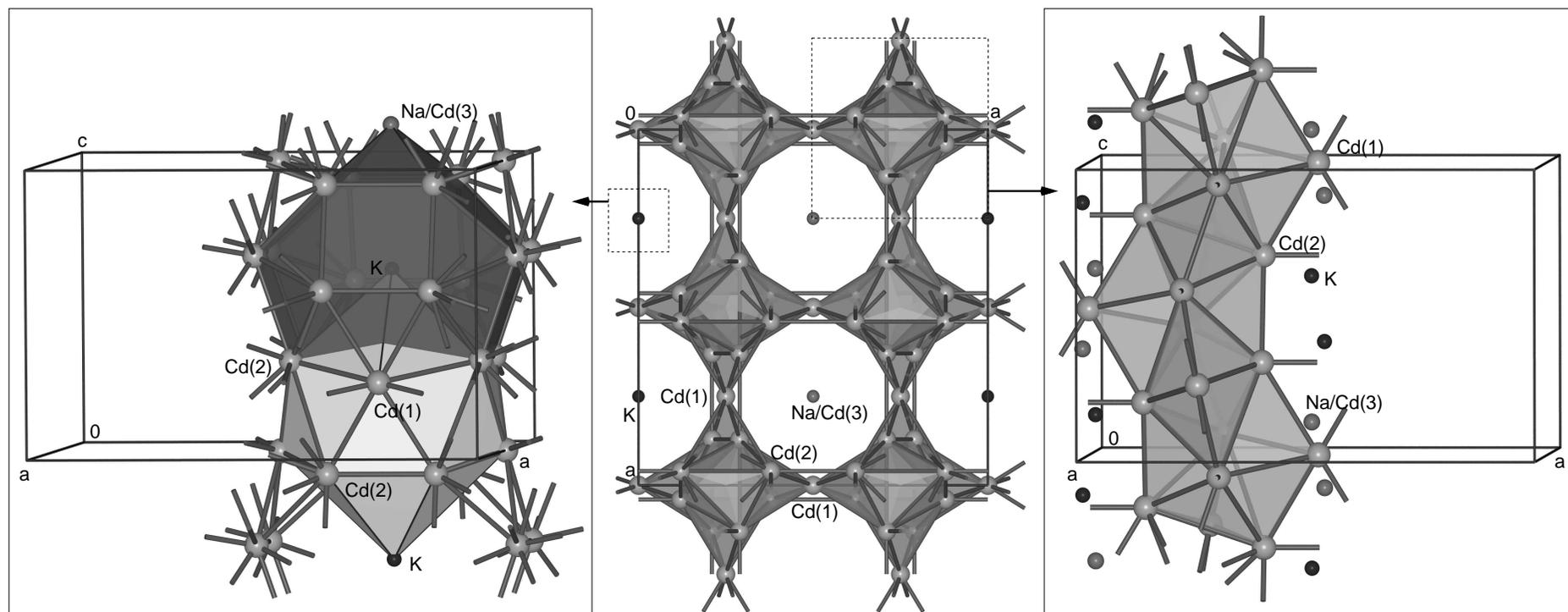


Abb. 3:

19

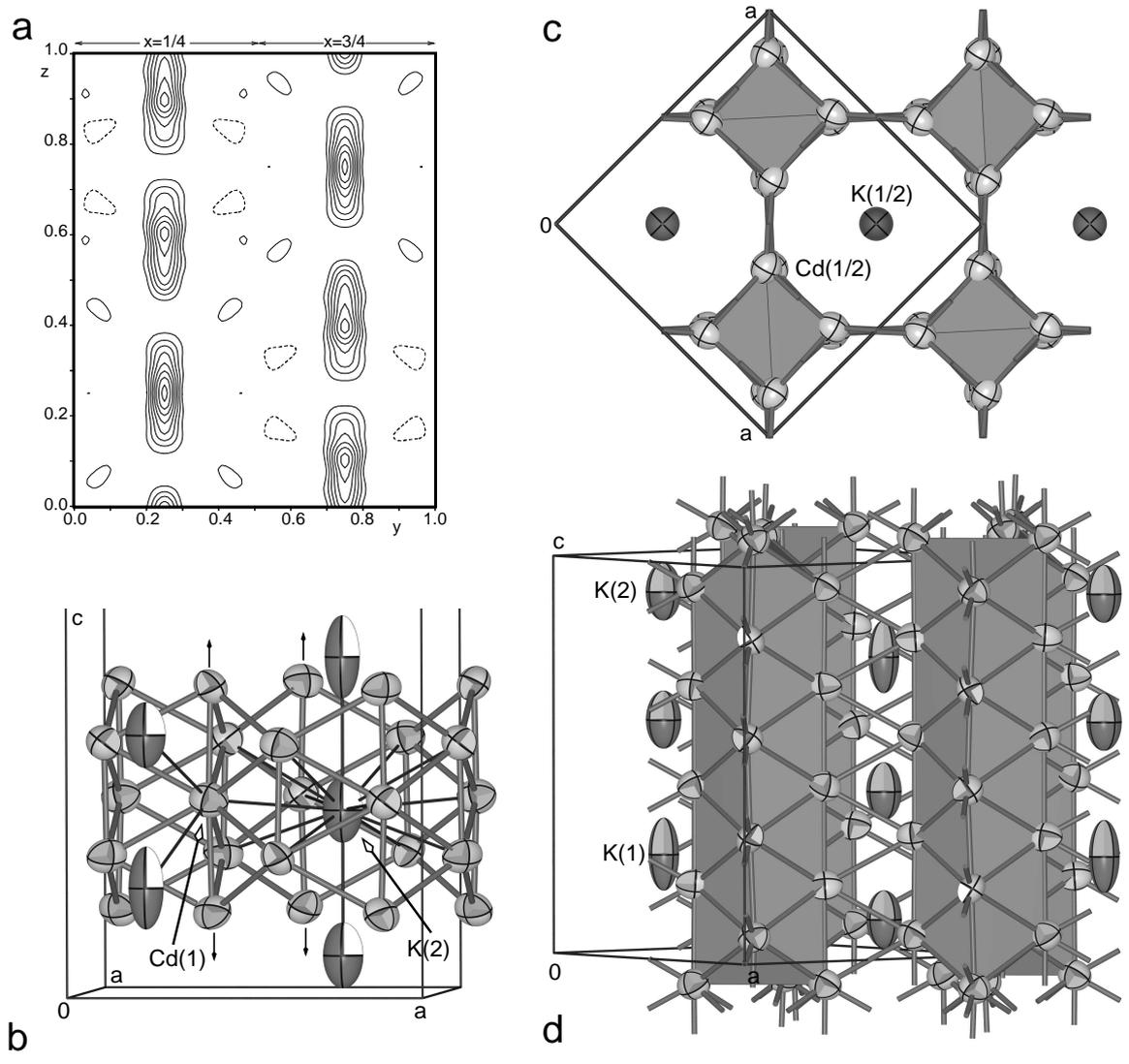


Abb. 4:

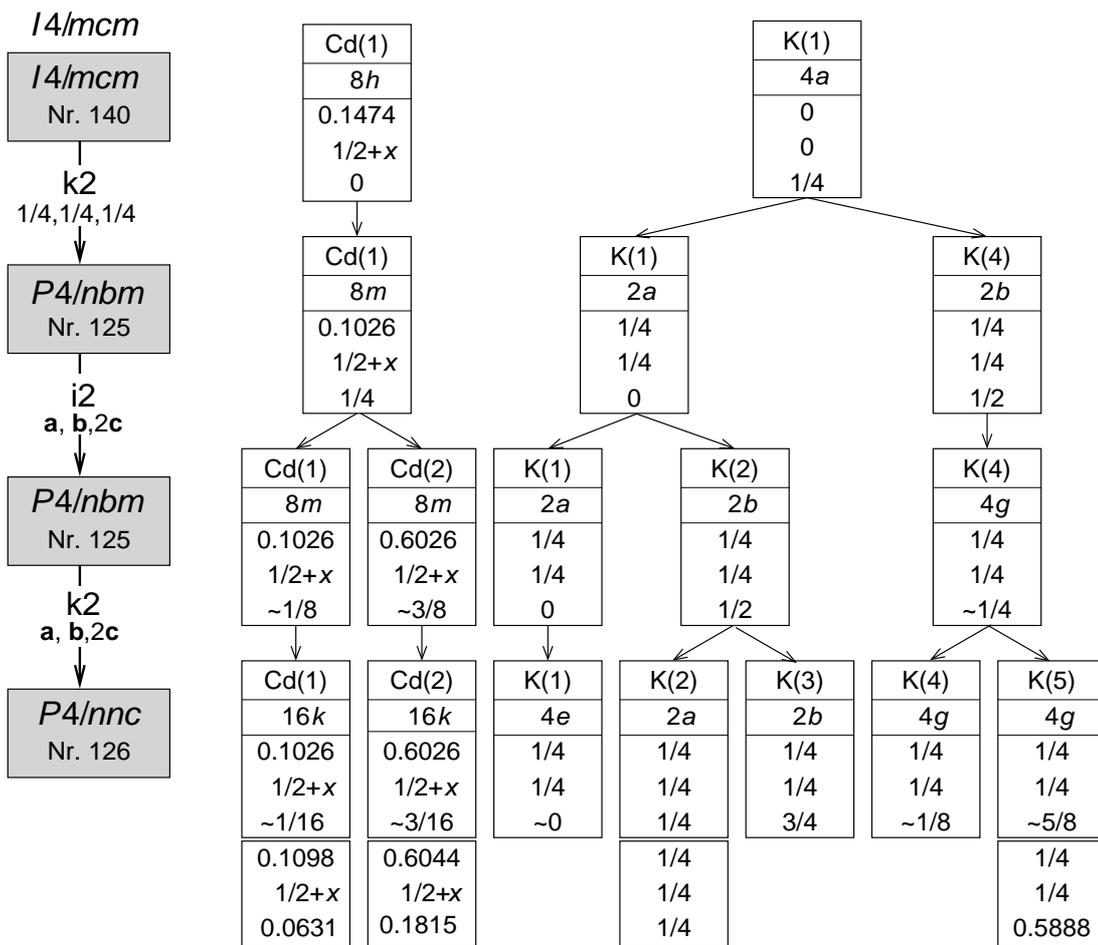


Abb. 5:

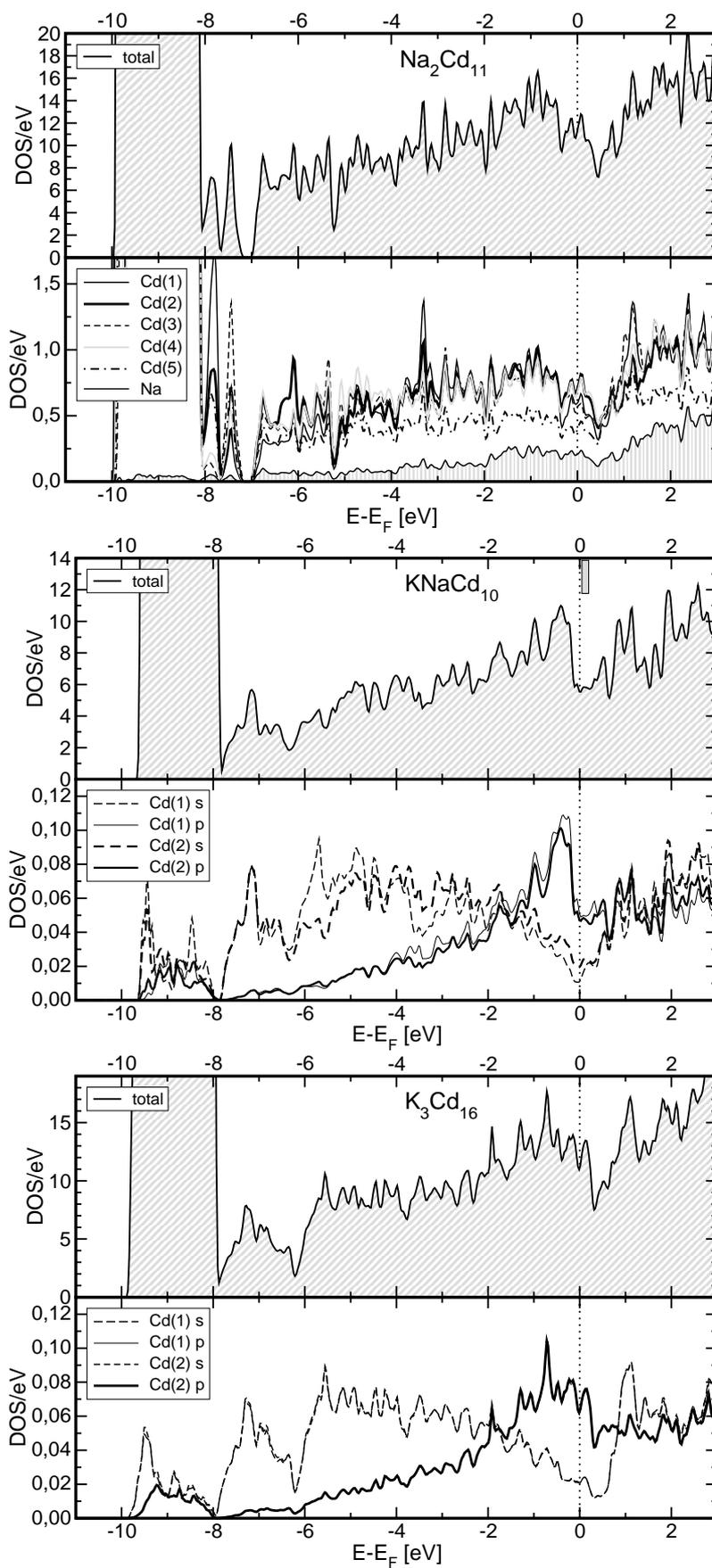
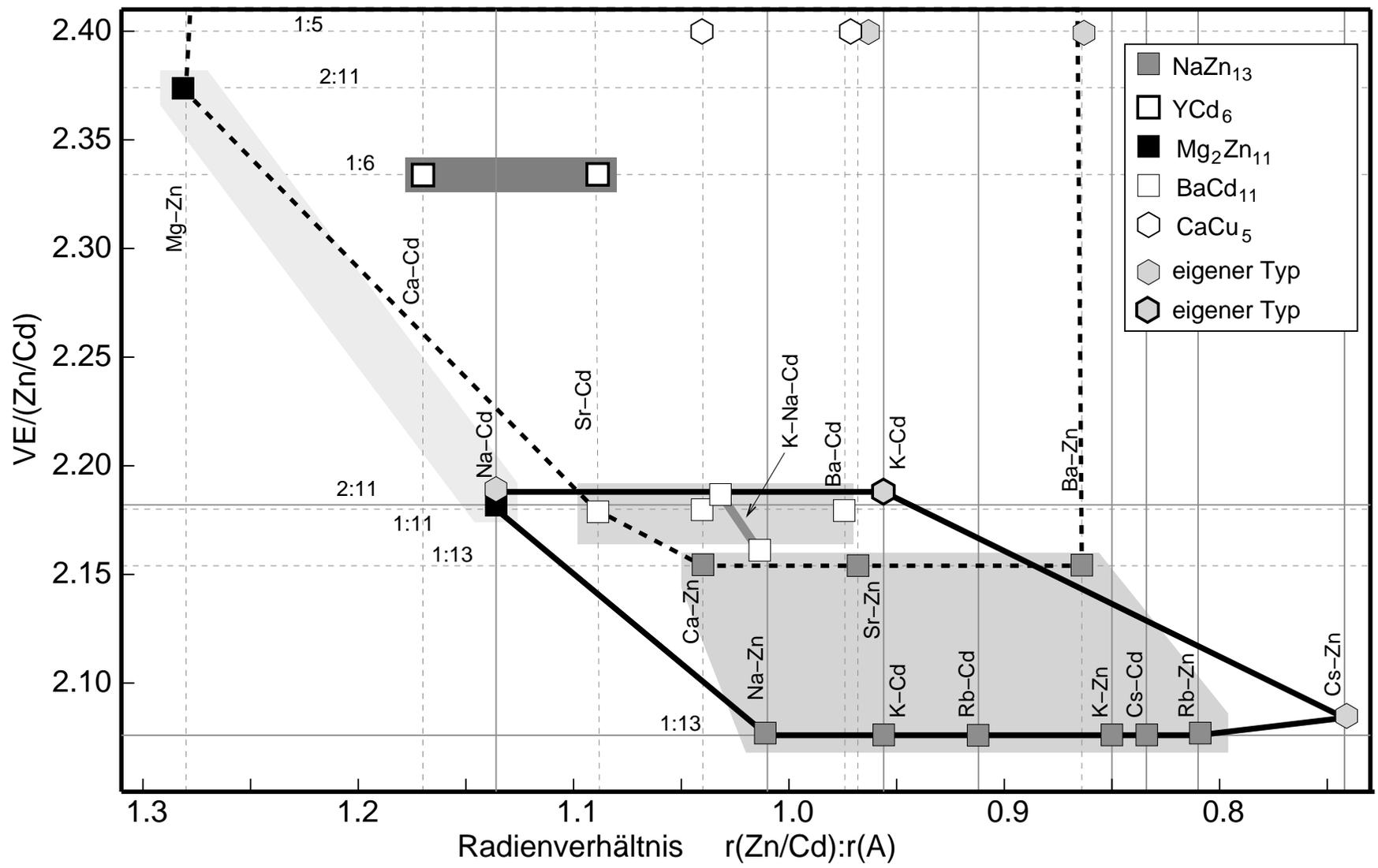


Abb. 6:

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47

23

Abb. 7:



## Literatur

- [1] G. vom Rath. *Pogg. Ann.* **1869**, *136*, 434.
- [2] J. A. A. Ketelaar. *J. Chem. Phys.* **1937**, *5*, 668.
- [3] E. Zintl, W. Haucke. *Naturwissenschaften* **1937**, *25*, 717.
- [4] E. Zintl, W. Haucke. *Z. Elektrochem.* **1938**, *44*, 104.
- [5] M. Wendorff, C. Röhr. *J. Alloys Compd.* **2006**, *421*, 24.
- [6] Y. Imai, A. Watanabe, Y. Amagai, A. Yamamoto. *J. Alloys Compd.* **2005**, *389*, 220.
- [7] C.-H. Wong, C. Chieh, T.-Y. Lee. *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 849.
- [8] V. N. Kornienko, N. N. Zhuravlev. *Sov. Phys. Crystallogr.* **1973**, *17*, 756.
- [9] E. Todorov, S. C. Sevov. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6341.
- [10] S. Samson. *Nature* **1962**, *4838*, 259.
- [11] G. Bergman. *Acta Crystallogr.* **1996**, *B52*, 54.
- [12] Q.-B. Yang, S. Anderson. *Acta Crystallogr.* **1987**, *B43*, 14.
- [13] D. C. Fredrickson, S. Lee, R. Hoffmann. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2004. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1958.
- [14] M. J. Sanderson, N. C. Baenziger. *Acta Crystallogr.* **1953**, *6*, 627.
- [15] S. Samson. *Acta Chem. Scand.* **1949**, *3*, 835.
- [16] H. Bärnighausen. *MATCH, Communications in Mathematical Chemistry* **1980**, *9*, 139.
- [17] R. D. Shannon. *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751.
- [18] R. W. F. Bader, Atoms in Molecules. A Quantum Theory. International Series of Monographs on Chemistry (Clarendon Press, Oxford, 1994).
- [19] W. B. Pearson. The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys (Wiley Interscience, 1972).
- [20] P. Villars, K. Cenzual. Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. ASM International, Materials Park, Ohio, USA, **2008**.
- [21] A. Iandelli, A. Palenzona. *J. Less-Common Met.* **1967**, *12*, 333.
- [22] M. Wendorff, C. Röhr. *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 1549.

- 1  
2 [23] O. Zelinska, M. Conrad, B. Harbrecht. *Z. Kristallogr. NCS* **2004**, *219*, 357.  
3  
4 [24] E. Gelato, E. Parthé. STRUCTURE TIDY: Program to Standardize Structure  
5 Data. University Geneva, Switzerland, **1986**.  
6  
7  
8 [25] G. M. Sheldrick. SHELXL-97 - Program for the Refinement of Crystal Structures.  
9 University of Göttingen, Germany **1997**.  
10  
11 [26] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fach-  
12 informationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische In-  
13 formation mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hin-  
14 terlegungsnummern CSD 421373 (Na<sub>2</sub>Cd<sub>11</sub>), CSD 421372 (KNa<sub>0.87</sub>Cd<sub>10.13</sub>), CSD  
15 421371 (KNa<sub>0.53</sub>Cd<sub>10.47</sub>) und CSD 421370 (K<sub>3</sub>Cd<sub>16</sub>) angefordert werden (E-mail:  
16 crysdata@fiz – karlsruhe.de).  
17  
18  
19 [27] L. Palatinus. SUPERFLIP. A Computer Program for Solution of Crystal Structures  
20 from X-ray Diffraction Data in Arbitrary Dimension. Laboratoire de Cristallog-  
21 raphie, Lausanne, Switzerland, **2006**.  
22  
23 [28] Y. L. Page. *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 264.  
24  
25 [29] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2K -  
26 An Augmented Plane Wave and Local Orbital Program for Calculating Crystal  
27 Properties. TU Wien, ISBN3-9501031-1-2, **2006**.  
28  
29 [30] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.  
30  
31 [31] X-SHAPE (version 1.01): Crystal Optimization for Numerical Absorption Correc-  
32 tion, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Deutschland, **2005**.  
33  
34 [32] G. M. Sheldrick. SHELXS-97 - Program for the Solution of Crystal Structures.  
35 University of Göttingen, Germany, **1997**.  
36  
37 [33] L. W. Finger, M. Kroeker, B. H. Toby. *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 188.  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

## Cd-reiche Cadmide des Systems Na-K-Cd

Cd-rich Cadmides of the System Na-K-Cd

Viktoria Mihajlov und Caroline Röhr\*

Freiburg, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am .....

Professor Bernd Harbrecht zum 60. Geburtstag gewidmet

### Abstract.

The phase formation in the cadmium-rich section of the ternary system Na-K-Cd has been explored by syntheses from the elements. The crystal structures of the compounds in the region of Cd:(Na/K) ratios around 1:5 to 1:6, comprising the known binary compounds  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$  and  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$  as well as ternary cadmides of the series  $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$ , have been refined on the basis of single crystal X-ray data. The structure of the sodium cadmide  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$ , which was in principle known from early film experiments ( $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$  structure type, cubic, space group  $Pm\bar{3}$ ,  $a = 958.75(9)$  pm,  $Z = 3$ ,  $R1 = 0.042$ ) was confirmed and refined using single crystal data. The border phases of the new series  $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$  ( $x = 0.87/0.53$ ; tetragonal, space group  $I4_1/amd$ ,  $a = 1222.98(6)/1215.17(12)$  pm,  $c = 766.05(4)/769.05(7)$  pm,  $Z = 4$ ,  $R1 = 0.021/0.024$ ) form the  $\text{BaCd}_{11}$  structure type, which was previously unknown for alkaline metal compounds. The Ba site of the basic structure type is occupied by K, whereas one Cd site with slightly higher coordination number and interatomic distances is statistically occupied by Na and Cd leading to the phase width given above. In the structure, the atoms of the two pure Cd positions form channels running along the tetragonal  $c$  axis, in which the K and Na/Cd atoms alternate. A similar structural motif is found in the second border compound  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$ , which has been described formerly as  $\text{K}_{0.37}\text{Cd}_2$  with a complete disorder of potassium inside the channels. The detailed inspection of single crystal image plate diffractometer data revealed satellite reflections indicating an almost commensurately modulated superstructure. In the new structural model with a quadrupled  $c$  axis (tetragonal, space group  $P4/nnc$ ,  $a = 915.2(6)$ ,  $c = 1159.0(4)$  pm,  $Z = 2$ ) three potassium cations per channel are partially ordered. Both the significant geometric factors (strongly changing radius of the countercations) and the electronic criteria, which can be assessed from the pseudo bandgap calculated using FP-LAPW-DFT methods, are discussed.

**Keywords:** Cadmides, Sodium, Potassium, Crystal Structure, Electronic Structure

\* Prof. Dr.-Ing. Caroline Röhr  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Universität Freiburg  
Albertstr. 21  
D-79104 Freiburg  
caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de

## Einleitung

Die seit mehr als 100 Jahren bekannten [1], vor *ca.* 70 Jahren durch Ketelaar und Zintl [2, 3, 4] erstmals und kürzlich neu [5] strukturell charakterisierten binäre Zinkide und Cadmide der Alkalimetalle ( $A^I$ : Na, K, Rb, Cs) mit  $\text{NaZn}_{13}$ -Struktur bilden die Zn/Cd-reichsten Phasen der entsprechenden binären Systeme. Die Stabilität dieses Strukturtyps ist nicht nur geometrisch, sondern vor allem elektronisch bedingt, da alle bekannten Verbindungen dieses Typs vergleichbare Valenzelektronenkonzentrationen zeigen und die berechneten totalen Zustandsdichten deutlich ausgeprägte Minima bei der Fermi-Energie aufweisen [5, 6]. Nur bei extremen Radienverhältnissen, in den beiden Systemen Cs-Zn bzw. Na-Cd, treten mit der modulierten Kanalstruktur von  $\text{Cs}_{1.34}\text{Zn}_{16}$  [5] bzw. der intermetallischen Phasen  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$  [7, 8] mit  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ -Typ eigene Strukturen auf. Während die genannten Alkalimetall-Zinkide und (Rb/Cs) $\text{Cd}_{13}$  die jeweils einzigen intermetallischen Phasen dieser Elementkombination überhaupt sind, treten in den Systemen Na-Cd und K-Cd mit  $\text{Na}_{26}\text{Cd}_{141}$  [9] und 'NaCd<sub>2</sub>' [10, 11, 12, 13] bzw.  $\text{K}_{0.37}\text{Cd}_2$  [9] singuläre, z.T. strukturell hochkomplexe Cadmide auf. Im Zuge unserer Untersuchungen der Strukturchemie und der chemischen Bindung elektronenarmer Alkalimetall-Metallide haben wir daher die Verbindungsbildung im Cd-reichen Teil des ternären Systems K-Na-Cd systematisch untersucht. Die bekannten, jedoch bislang nicht vollständig strukturell charakterisierten binären Randphasen  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$  (Weissenberg-Filmdata von 1965 [7]) und  $\text{K}_{0.37}\text{Cd}_2$  (K-Fehlordnung in Cd-Kanälen [9]) sowie die neuen ternären Verbindungen der Reihe  $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$  mit dem bislang nur bei Erdalkalimetall-Systemen (z.B. Ca/Sr/Ba-Cd) bekannten  $\text{BaCd}_{11}$ -Typ [14] wurden synthetisiert, strukturell auf der Basis von Einkristalldata charakterisiert und die chemische Bindung mit Bandstrukturrechnungen auf FP-LAPW-Niveau analysiert.

## Ergebnisse und Diskussion

### Synthesen

Die binären und ternären Na-K-Cadmide wurden in Schmelzreaktionen direkt aus den Elementen erhalten (s. *Experimenteller Teil* sowie Tab. 1 und Übersichtsdiagramm der Proben (Quadrate) und bekannten Verbindungen (Kreise) in Abb. 1). Während die Darstellung der binären Phasen aus stöchiometrischen Proben problemlos gelingt, wurden die Verbindungen der Reihe  $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$  mit  $\text{BaCd}_{11}$ -Struktur zunächst bei hohen Temperaturen von 650°C aus Na/K-reichen Proben als Beiprodukte neben den Alkalimetall-reichsten Cadmiden 'NaCd<sub>2</sub>' und  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$  erhalten (Probe 3 im Lagedreieck des Systems K-Na-Cd der Abb. 1). Gezielte Synthesen dieser neuen Phasen, die jedoch stets noch geringe Anteile binärer Randphasen als Beiprodukte lieferten, gelangen schließlich bei Maximaltemperaturen von 510°C aus nahezu stöchiometrisch zusammengesetzten Schmelzen (Proben 6 und 9). Die metallisch-silberhell glänzenden Reguli aller Proben sind optisch homogen, die aus den Reguli präparierten xenomorphen Einkristalle sind auch an feuchter Luft beständig.

### Strukturbeschreibungen und -vergleich

Die binäre Randphase  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$  kristallisiert im kubischen  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ -Strukturtyp [15] und enthält neben einer Na- fünf kristallographisch unterschiedliche Cd-Positionen (Tab. 5). Die Cd(1)-Atome mit  $m\bar{3}$ -Lagesymmetrie auf dem Elementarzellsprung sind fast ideal ikosaedrisch von Cd(2) koordiniert (graue Ikosaeder in Abb. 2 rechts oben). Der Cd(1)-Cd(2)-Abstand beträgt 296.2 pm (Tab. 2). Auch die Cd(2)-Atome (Lagesymmetrie  $m$ ) weisen eine ikosaedrische Koordinationssphäre auf, die allerdings aus 9 Cd- und 3 Na-Atomen besteht und daher etwas verzerrt ist (Abb. 2 links): Die Cd(2)-Cd-Abstände

1 betragen zwischen 284.9 und 314.3 pm, die Werte für die Distanzen Cd(2)-Na sind mit  
 2 329.5 bis 335.7 pm hier nur geringfügig länger. Die Atome der Lage Cd(3) (*6h*, *mm2*-  
 3 Symmetrie) weisen ebenfalls wieder eine Zwölfer-Koordination auf, bestehend aus 10 Cd-  
 4 ( $d_{\text{Cd(3)-Cd}} = 296.2 - 313.5$  pm) und zwei bereits deutlich weiter entfernten Na-Atomen  
 5 ( $d_{\text{Cd(3)-Na}} = 388.2$  pm, Tab. 2). Diese Cd(3)-Atome bilden miteinander ein Oktaeder um  
 6 das Elementarzellzentrum, das als Ausschnitt einer kubisch dichtesten Kugelpackung,  
 7 gebildet aus Cd(3) und Cd(5), angesehen werden kann (hellgrauer Würfel in Abb. 2  
 8 rechts). Auch Cd(5) (*8i*, 3-Symmetrie) hat eine Koordinationssphäre aus 12 (9+3) weiteren  
 9 Atomen, die gemäß 3-(3+3)-3 geometrisch zwischen einem Kuboktaeder und einem  
 10 Ikosaeder liegt. Nur die Koordinationssphäre von Cd(4) (*mm2*) weicht mit insgesamt 13  
 11 Atomen von dieser generellen zwölffachen Kuboktaeder/Ikosaeder-Koordination ab: Die  
 12 Cd(4)-Cd(2)-Abstände (2×) sind mit 284.9 pm die kürzesten Cd-Cd-Distanzen der  
 13 Struktur, die Cd(4)-Cd(5)-Abstände (4×) sind mit 346.2 pm andererseits schon sehr groß.  
 14 Das Gesamtkoordinationspolyeder läßt sich gemäß 1-4-4-2-2 als Kombination eines  
 15 überkappten quadratischen Antiprismas mit einem Dodekaeder beschreiben. Die Na-  
 16 Umgebung besteht aus insgesamt 16+1 Atomen (4-6-6-1), d.h. die zwei Polyeder der  
 17 beiden Na-Atome auf einer Elementarzellfläche durchdringen einander. Die Na-Cd-  
 18 Abstände variieren zwischen 328.3 und 388.2 pm, der Na-Na-Abstand beträgt 378 pm.

19 Ternäre gemischte Phasen  $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$  sind nur im engen Bereich zwischen  $x = 0.87$  und  
 20 0.53 stabil. Es handelt sich um ternäre Varianten des tetragonalen  $\text{BaCd}_{11}$ -Strukturtyps, in  
 21 denen Kalium die Barium-Plätze einnimmt und die Cd-Lage *4b* des Muttertyps statistisch  
 22 von Na und Cd besetzt ist (s. Strukturbestimmung im *Experimentellen Teil*). Die Aufsicht  
 23 auf die tetragonale *c*-Achse in Abbildung 3 Mitte zeigt, dass sich die K- bzw. Na/Cd(3)-  
 24 Atome in den Hohlräumen einer aus Cd(1,2)-Atomen gebildeten Kanalstruktur befinden.  
 25 Eines der über gemeinsame Cd(1)-Atome und Cd(2)-Cd(2)-Bindungen verknüpften  
 26 Cd(1,2)-Bänder ist in Abbildung 3 rechts dargestellt. Wie die meisten Cd-Atome in  
 27  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$  weisen hier alle Cd-Lagen eine 12-er Koordination auf, die Cd(1/2)-Bänder  
 28 können als einander durchdringende Ikosaederkappen bzw. pentagonale Prismen  
 29 (transparente Polyeder in Abb. 3 rechts) betrachtet werden. Die die Bänder verknüpfenden  
 30 Cd(1)-Atome (*2/m*-Symmetrie) sind von jeweils vier Cd(2)-Atomen benachbarter Bänder  
 31 ( $d_{\text{Cd(1)-Cd(2)}} = 289.5$  bzw. 306.2 pm, Tab. 2) und von jeweils zwei K- und Na/Cd(3)-  
 32 Atomen koordiniert. Cd(2) ist von 9 Cd- ( $d_{\text{Cd(2)-Cd}} = 289.5$  bzw. 334.3 pm), zwei K-  
 33 ( $d_{\text{Cd(2)-K}} = 378.2$  bzw. 386.5 pm) und einem Na/Cd(3)-Atom (331.6 pm) verzerrt  
 34 ikosaedrisch umgeben. Die K- und Na/Cd(3)-Atome (jeweils mit  $4_2^-$  *m2*-Lagesymmetrie)  
 35 sind alternierend in den Cd(1,2)-Kanälen positioniert. Das 14-er Koordinationspolyeder  
 36 um Na/Cd(3) (hellgraues Polyeder in Abb. 3 links) kann dabei gemäß 1-6-6-1 als zweifach  
 37 durch K-Atome überkapptes verzerrtes hexagonales Antiprisma beschrieben werden. Die  
 38 Koordinationszahl der reinen K-Lage ist mit insgesamt 16+2 ebenso wie die Abstände K-  
 39 Cd ( $d_{\text{K-Cd}} = 378.2$  bzw. 383.0 pm) erwartungsgemäß deutlich größer (dunkelgraues  
 40 Polyeder in Abb. 3 links). Die beiden Koordinationspolyeder durchdringen einander in  
 41 Kanalrichtung. Die zunächst ungewöhnlich erscheinende Elementverteilung, vor allem die  
 42 Besetzung der Cd(3)-Lage des Muttertyps durch Natrium, ist nach dieser  
 43 Strukturbeschreibung kristallchemisch folgerichtig: Natrium besetzt die Cd-Lage mit der  
 44 etwas größeren Koordinationszahl von 14 und den etwas vergrößerten Abständen zu den  
 45 umgebenden Cd-Nachbarn, so dass der beobachtete Na-Cd-Abstand mit 320.4 pm nur  
 46 wenig kürzer ist als die kürzeste Na-Cd-Distanz in  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$ . Das genaue Na/Cd-  
 47 Verhältnis wird dabei offensichtlich durch elektronische Faktoren bestimmt (s.u.). Die  
 48 voluminöseren K-Kationen besetzen die Ba-Plätze des Muttertyps und haben damit  
 49 deutlich die größere Koordinationszahl und die längeren Abstände zu den umgebenden  
 50  
 51  
 52  
 53  
 54  
 55  
 56  
 57  
 58  
 59  
 60

Cd-Atomen, die dann auch mit den Abständen und Koordinationszahlen in der im folgenden beschriebenen binären Phase  $K_3Cd_{16}$  gut vergleichbar sind.

Wie in  $KNa_xCd_{11-x}$  bilden auch in der Kristallstruktur von  $K_3Cd_{16}$  bzw.  $K_{0.37}Cd_2$  [9] (Abb. 4) die Cd(1,2)-Atome Bänder entlang der tetragonalen  $c$ -Achse, die über Cd-Cd-Bindungen miteinander so verknüpft sind, dass Kanäle mit achteckigem Querschnitt entstehen, in die wiederum die K-Atome eingelagert sind. Gegenüber der Originalarbeit von Todorov und Sevov [9], in der die K-Atome in diesen Kanälen vollständig fehlgeordnet sind (Modell I: tetragonal, Raumgruppe  $I4/mcm$ ,  $c = 287.8$  pm, s.a. Differenzfouriersynthese in [9]) konnten auf den Image-Plates Satellitenreflexe in  $c^*$ -Richtung identifiziert werden, die mit einem  $q$ -Vektor von  $(0,0,0.243(3))$  indiziert werden konnten (Details s. *Experimenteller Teil*). Da einerseits die entsprechende modulierte Struktur nicht zuverlässig verfeinert werden konnte, andererseits die  $z$ -Komponente des  $q$ -Vektors nahe bei  $1/4$  liegt, wurde ein Modell (Modell II) mit einer in  $c$ -Richtung vervierfachen Elementarzelle entwickelt, in dem die K-Positionen deutlich ausgeordnet sind. Die in Abbildung 4 a) dargestellten Differenzelektronendichten, die nach Entfernung der K-Atome berechnet wurden, zeigen, dass die Ausordnung in der Weise erfolgt, dass drei K-Atome pro Kanal und Translationsperiode vorliegen, die in benachbarten Kanälen jeweils auf einer anderen Höhe  $z$  zu liegen kommen. In Abbildung 5 ist die Gruppe-Untergruppe-Beziehung (nach Bärnighausen [16]) abgebildet, die den Symmetrieabstieg vom fehlgeordneten Modell I zur Überstruktur des Modells II beschreibt. Nach der Dezentrierung ( $k2$ -Übergang von  $I4/mcm$  nach  $P4/nbm$ ), die bereits zu einer Aufspaltung der K-Lage der Literaturstruktur in zwei Positionen führt, erfolgt eine zweifache Verdoppelung der Gitterkonstante  $c$  (über  $P4/nbm$  nach  $P4/nnc$ ). Die beiden resultierenden Cd-Positionen des Überstrukturmodells sind gegenüber dem Modell I praktisch unverändert (s. untere Koordinatenliste in Abb. 5), von den fünf kristallographisch unterschiedlichen K-Positionen sind nur die speziellen Lagen K(2) und (deutlich in  $z$  verschoben) K(5) besetzt. Die Zusammensetzung der Verbindung, die sich durch die Vervierfachung der  $c$ -Achse und die geordnete Verteilung von drei K-Atomen pro Kanal ergibt, ist mit  $K_3Cd_{16}$  entsprechend  $K_{0.375}Cd_2$  in sehr guter Übereinstimmung mit der des fehlgeordneten Modells von Todorov und Sevov ( $K_{0.37(1)}Cd_2$ ). Bei Berücksichtigung des verfeinerten  $q$ -Vektors resultiert  $K_{0.364}Cd_2$ . Die K-K-Distanzen entsprechen  $c/3$ , liegen also im erwarteten Bereich von *ca.* 390 pm ( $r_{K^+} = 164$  pm für CN = 12 [17]). Die K-Koordinationspolyeder durchdringen einander in  $[001]$ -Richtung und können gemäß 1-4-4-4-1 als allseits überkappte flache quadratische Prismen beschrieben werden (Abb. 4 b). Die kürzesten K-Cd Abstände betragen *ca.* 360 pm. Die das Kanalsystem bildenden Cd(1,2)-Stränge bestehen aus einander durchdringenden leeren  $Cd_6$ -Oktaedern, ( $d_{Cd-Cd} = 289.2 - 311.1$  pm, Abb. 4 d), die Koordinationszahl von Cd ist mit 8+3 etwas kleiner als in der Natriumverbindung (Tab. 2 unten sowie Abb. 4 b).

### Elektronische Strukturen

Für die drei Cadmide  $Na_2Cd_{11}$ ,  $NaKCd_{10}$  (als Modellverbindung für  $KNa_xKCd_{11-x}$  mit  $x = 0.87$ ) und  $K_3Cd_{16}$  wurden Bandstrukturechnungen auf DFT FP-LAPW-Niveau durchgeführt (Details s. *Experimenteller Teil* sowie Tab. 3). Die totalen Zustandsdichten (tDOS; jeweils oben) und die partiellen Cd-Zustandsdichten (pDOS; jeweils unten, z.T. nach Drehimpulsquantenzahl separiert) sind für alle drei Verbindungen in Abbildung 6 zusammengestellt. Die Cd- $d$ -Zustände sind in allen Cadmiden einheitlich weit unterhalb der Fermi-Energie, im Bereich zwischen -8 und -10 eV relativ zu  $E_F$ , zu finden und sind damit an der chemischen Bindung erwartungsgemäß nicht beteiligt. Sie werden daher in der folgenden Betrachtung der Valenzelektronenzahlen (z.B. bei der Berechnung der Zahl der Valenzelektronen/Cd) nicht berücksichtigt. Ebenfalls in allen drei Verbindungen übereinstimmend sind die Cd- $s$ - und - $p$ -Zustände deutlich gemischt. Ein Minimum  $s$ -

artiger Bänder liegt stets nahe des Fermi-niveaus und bewirkt damit auch ein deutliches lokales Minimum der totalen Zustandsdichten im Bereich der Fermienergie, das letztlich die vergleichsweise engen elektronischen Grenzen (Valenzelektronenzahlen VE/Cd von 2.19 bis 2.36) für die Stabilität der einzelnen Strukturen und Strukturtypen bestimmt.

In allen Verbindungen erfolgt, wie sowohl die partiellen Zustandsdichten als auch die nach dem Bader-Formalismus [18] berechneten Partialladungen zeigen, ein deutlicher Elektronenübertrag von Na bzw. K auf Cd. Die partielle Ladung der Natrium-Ionen ist mit +0.760 bis +0.786 dabei etwas größer als die der Kalium-Ionen (+0.702 bis +0.727). Beide Werte sind typisch für die Metallide auch derjenigen Hauptgruppenmetalle, die nach Zintl/Wade elektronenpräzise Phasen bilden. Die Ladung der Cd-Atome variiert mit der Koordination durch die Alkalimetall-Kationen zwischen -0.062 und -0.229 (s.u.). Cd-Cd-Kontakte bis ca. 305 pm zeigen die für kovalente Bindungen charakteristischen bindungskritischen Punkte, die Höhe der Sattelpunkte in der Valenzelektronendichte korreliert dabei mit den Cd-Cd-Abständen (Tab. 3).

### Strukturbestimmende Faktoren, Strukturfeld

Ein direkter Vergleich der drei Verbindungen ist insofern möglich und sinnvoll, als das Cd:A-Verhältnis (und damit die Zahl der Valenzelektronen pro Cd) mit 5.5 in  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$ , 5.4 bis 6.8 in  $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$  und 5.33 in  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$  in allen drei Verbindungen ähnlich ist. Im wesentlichen ist damit letztlich die Variation des mittleren Alkalimetall-Radius, bzw. im Vergleich mit den entsprechenden Zinkiden das Radienverhältnis (RR) zwischen  $M$  (Zn, Cd, Hg usw., metallische Radien nach Gschneidner [19]) und den Alkalimetall-Kationen  $A$  (Ionenradien der Koordinationszahl 12 nach Shannon [17]) strukturbestimmend.

Mit dem kleinen Alkalimetall Natrium (RR = 1.136) resultiert in  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$  eine typische Packungsstruktur mit Ikosaedern bzw. Strukturelementen der dichtesten Kugelpackungen. Die kürzesten Na-Cd-Abstände sind mit 330 pm nur wenig länger als typische Cd-Cd-Kontakte. In den gemischten Verbindungen  $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$  besetzt Natrium demzufolge eine Cadmium-Lage des  $\text{BaCd}_{11}$ -Muttertyps, die eine leicht erhöhte Koordinationszahl und leicht verlängerte Abstände zu Cd ( $d_{\text{min}} = 320$  pm) aufweist. Ähnlich mischbesetzte Positionen finden sich auch in der hochkomplexen Struktur von 'NaCd<sub>2</sub>' [10, 11, 12, 13]. Die K-Position zeigt eine deutlich höhere Koordinationszahl von 16+2, die exakt der in der reinen K-Phase  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$  (RR = 0.956) entspricht. Auch die weiteren Strukturelemente, Cd-Kanäle in die die einander durchdringenden K-Koordinationspolyeder eingelagert sind, finden sich in beiden K-Cadmiden vergleichbar wieder.

Neben  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$  kristallisiert nur  $\text{Mg}_2\text{Cu}_6\text{Al}_5$  in dem sehr seltenen  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ -Strukturtyp [15, 20]. Dieser Strukturtyp tritt damit offensichtlich nur dann auf, wenn das Verhältnis der Radien von  $M$  zu  $A$  zwischen 1.136 und 1.28 liegt, d.h. wenn  $M$  relativ zu  $A$  vergleichsweise groß ist (schwarze Quadrate im Strukturfeld Abb. 7). Die elektronischen Grenzen für seine Stabilität liegen im Bereich zwischen 24 und 26  $s/p$ -Valenzelektronen pro Formeleinheit (VE/FE) bzw. entsprechend zwischen 2.18 und 2.36 VE/ $M$ . In Übereinstimmung hiermit zeigt die totale Zustandsdichte (Abb. 6 oben) ein ausgeprägtes Minimum, das bei 25 VE/FE (2.27 VE/Cd) liegt. Die Bader-Ladungen der fünf kristallographisch verschiedenen Cd-Positionen variieren in  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$  stark. Die größte negative Ladung findet sich für die Cd(2)- und Cd(4)-Atome, die die stärkste und kürzeste Cd-Cd-Bindung in der Struktur ausbilden. Die Atome dieser beiden Lagen zeigen zudem mit nur ca. 330 pm die kürzesten Abstände zu den positiv geladenen Na-Atomen. Die geringste negative Ladung haben Cd(1) mit -0.0650, das lediglich Cd-Nachbarn besitzt und die Cd(3/5)-Atome der kubisch dichtesten Kugelpackung (-0.0908/-0.0615) mit zwei/drei deutlich weiter entfernten Na-Atomen in der Koordinationssphäre.

1  
2 Der BaCd<sub>11</sub>-Typ [14] (weisse Quadrate in Abb. 7) tritt dagegen (bei den gleichen  
3 Valenzelektronenkonzentrationen wie Na<sub>2</sub>Cd<sub>11</sub>) im Bereich der Radienverhältnisse  
4 zwischen 0.973 (BaCd<sub>11</sub>) und 1.088 (SrCd<sub>11</sub>), d.h. bei im Vergleich zu *M* größeren *A*-  
5 Kationen, auf. Die gemischten Verbindungen KNa<sub>*x*</sub>Cd<sub>11-*x*</sub> befinden sich mit  
6 Radienverhältnissen von 1.032 bis 1.012 ebenfalls in diesem Bereich, während die reinen  
7 binären Elementkombinationen Na-Cd mit RR = 1.136 im Strukturfeld links und K-Cd mit  
8 RR = 0.956 rechts des geometrischen Stabilitätsbereiches des BaCd<sub>11</sub>-Typs liegen. Isotyp  
9 zu BaCd<sub>11</sub> (RR = 0.973, VE/Cd = 2.18) sind z.B. die isovalenzelektronischen  
10 Verbindungen CaZn<sub>11</sub> [21, 22] (RR = 1.040) und SrCd<sub>11</sub> (RR = 1.088) aber auch  
11 zahlreiche *Ln*-Zinkide wie CeZn<sub>11</sub> (VE/FE = 25, VE/*M* = 2.27) [23] sowie gemischte *Ln*-  
12 Ag-Al-Verbindungen mit Ag:Al-Verhältnissen nahe 1:1, d.h. wiederum vergleichbaren  
13 Valenzelektronenzahlen pro Formeleinheit von *ca.* 22 bis 25 [20]. Die gemischten  
14 Verbindungen KNa<sub>*x*</sub>Cd<sub>11-*x*</sub> sind die ersten Alkalimetallverbindungen, die im BaCd<sub>11</sub>-Typ  
15 kristallisieren. Elektronisch liegen sie im Bereich zwischen 22.1 und 22.5 VE/FE (2.185  
16 und 2.146 VE/Cd). Die Zustandsdichte des Modellsystems 'KNaCd<sub>10</sub>' in Abbildung 6  
17 Mitte zeigt entsprechend, dass die Fermienergie in diesem Strukturtyp bei  
18 Valenzelektronenzahlen zwischen 22 und 25 VE/FE in einem breiten Minimum der totalen  
19 Zustandsdichte zu liegen kommt.

20  
21 K<sub>3</sub>Cd<sub>16</sub> ist geometrisch mit einem Radienverhältnis von 0.956 offensichtlich schon  
22 ausserhalb des Existenzbereiches des BaCd<sub>11</sub>-Strukturtyps. Die *s/p*-Valenzelektronenzahl  
23 pro Cd beträgt 2.19 und liegt damit, wie Abbildung 6 unten zeigt, etwas unterhalb eines  
24 deutlichen Minimums der totalen Zustandsdichte bei 2.31 VE/Cd.

25  
26 Die beiden Cadmide K<sub>3</sub>Cd<sub>16</sub> und KCd<sub>13</sub> sind die einzigen Verbindungen des Systems K-  
27 Cd. In den Alkalimetall-Zn/Cd-Systemen mit noch kleinerem Radienverhältnis *r(M)/r(A)*  
28 bilden die Phasen mit NaZn<sub>13</sub>-Struktur (graue Quadrate in Abb. 7) bzw. im Extremfall Cs-  
29 Zn die ebenfalls inkommensurabel modulierte Kanalstruktur von Cs<sub>1.34</sub>Zn<sub>16</sub> die jeweils  
30 einzigen intermetallischen Phasen überhaupt (mit schwarzer Linie markierter Bereich im  
31 Strukturfeld Abb. 7). In allen Erdalkalimetallsystemen (gestrichelte dicke Linie im  
32 Strukturfeld Abb. 7) sind dagegen noch zahlreiche weitere elektronenreichere Zinkide und  
33 Cadmide verschiedenster Zusammensetzungen und Strukturen bekannt.

## Experimenteller Teil

### Synthesen

Die Darstellung der Alkalimetallcadmide erfolgte in direkten Schmelzreaktionen aus den Elementen Natrium, Kalium (Metallhandels-gesellschaft Maassen, Bonn, 99 %) sowie Cadmium (ABCR, 99.9999%). Jeweils insgesamt *ca.* 1.5 g der Elemente (genaue Einwaagen s. Tab. 1) wurden dazu unter Argonatmosphäre im Tantal-Tiegel eingewogen und anschließend eingeschweißt. Diese Ampullen wurden in Rohröfen unter Argon mit 200 °C/h auf die ebenfalls in Tabelle 1 angegebenen Maximaltemperaturen erhitzt und ohne Haltezeit mit Abkühlraten zwischen 6 und 8 °C/h wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Charakterisierung der silbermetallisch glänzenden stets optisch homogenen Reguli bezüglich der Phasenzusammensetzung erfolgte anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen der Probenquerschnitte. Hierzu wurden jeweils Teile der Reguli unter Argon fein gemörsert, in Kapillaren von 0.3 mm Durchmesser eingefüllt und auf einem Transmissions-Pulverdiffraktometer-System (STADI P mit linearem PSD der Fa. Stoe & Cie., Darmstadt mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung) Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Die binären Verbindungen  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$  (1), 'NaCd<sub>2</sub>' (2) bzw.  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$  konnten phasenrein aus stöchiometrischen Proben erhalten werden. Die erste ternäre Verbindungen der Reihe  $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$  wurde aus einer Probe (Nr. 3) mit einem Na:K:Cd-Verhältnis von 1:1:3, gemeinsam mit den Hauptprodukten 'NaCd<sub>2</sub>' und  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$  bei einer Maximaltemperatur von 650°C erhalten. Versuche der gezielten Synthese dieser gemischten Phasen bei weniger hohen Temperaturen aus Cd-reicheren Schmelzen (Proben-Nr. 4, 5 und 7) schlugen zunächst fehl, es bildeten sich ausschließlich die Alkalimetall-reichsten binären Phasen der Systeme, 'NaCd<sub>2</sub>' und  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$ . Bei einer Maximaltemperatur von 510 °C gelang schließlich die Synthese von  $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$  (mit  $x = 0.53$ ) aus nahezu stöchiometrischer Probe. Die Bildung geringer Anteile der beiden binären Randphasen 'NaCd<sub>2</sub>' und  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$  als Nebenprodukte konnte jedoch auch hier nicht vollständig vermieden werden. Auf der Na-reichen Seite des Schnittes  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cd}_5$  entstehen – ebenfalls bei einer Maximaltemperatur von 510 °C und einer Abkühlrate von 6 °C/h (Probe 9) – die Na-reichste Phase der Reihe  $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$  mit  $x = 0.87$  und  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$  nebeneinander.

### Strukturbestimmungen

Die Strukturbestimmungen der Titelverbindungen erfolgten jeweils auf der Basis von Einkristalldaten, die auf einem Diffraktometer mit ortsempfindlichem Zähler bei Raumtemperatur (Tab. 4) aufgenommen wurden. Hierzu wurden die metallisch-silberhell glänzenden xenomorphen Kristalle unter getrocknetem Paraffinöl in Markröhrchen mit einem Durchmesser von maximal 0.1 mm eingeschlossen. Die ermittelten kristallographischen Daten sowie die standardisierten (Programm STRUCTURE TIDY [24]), mittels Least-Squares-Verfahren (Programm SHELXL-97 [25]) verfeinerten Parameter sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt (s. a. [26]).

Die binäre Randverbindung  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$  kristallisiert im  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ -Strukturtyp. Die kristallographischen Daten wurden im Jahr 1965 aus Weissenberg-Film-daten von fünf Schichtaufnahmen verfeinert [7]. Die im Zuge unserer Untersuchungen erhaltenen Intensitätsdaten liessen sich in Übereinstimmung hiermit kubisch primitiv indizieren, Auslöschungsbedingungen liegen nicht vor. Die Verfeinerung der Lageparameter aus der o.g. Arbeit gelingt bis zu einem *R*<sub>1</sub>-Wert von 0.042. Das in der Originalarbeit von Wong et al. beschriebene Problem eines sehr stark anisotropen Na-Auslenkungsparameters besteht für die neuen Daten kaum noch. Differenzfouriersynthesen, die ohne die Na-Lage

1  
2 berechnet wurden, zeigen eine leicht elongierte Form der Differenzelektronendichte, zwei  
3 separate Maxima treten im Unterschied zur Originalarbeit nicht mehr auf. Die  
4 Hauptachsenverhältnisse des verfeinerten Auslenkungsellipsoids betragen 1.3 : 2.6 : 1 und  
5 die Na-Atome sind, entsprechend der elongierten Form seines Koordinationspolyeders,  
6 leicht entlang der Hauptachse des Polyeders ausgelenkt.  
7

8  
9 Bei einem Na:K-Verhältnis der Proben von *ca.* 1:1 tritt mit den Phasen  $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$  ( $x =$   
10 0.87 - 0.53) der bisher in diesem System nicht beobachtete  $\text{BaCd}_{11}$ -Strukturtyp auf. Die  
11 Beugungsdaten entsprechender Kristalle liessen sich mit einem tetragonal innenzentrierten  
12 Gitter indizieren. Die hohe Laueklasse sowie die weiteren Auslöschungsbedingungen ( $hk0:$   
13  $h, k = 2n, 0kl, k + l = 2n$  und  $hhl 2h + l = 4n$ ) liessen als mögliche Raumgruppen nur  
14  $I4_1/amd$  zu. Nach Lösung der Struktur in dieser Raumgruppe wurden die Isotypie zum  
15  $\text{BaCd}_{11}$ -Typ festgestellt, die Ba-Position der Wyckoff-Lage 4a wird dabei von Kalium  
16 eingenommen. Allerdings ist die Cd-Lage 4b des Muttertyps in den ternären Alkalimetall-  
17 Verbindungen statistisch von Cd und dem Alkalimetall-Partner Natrium besetzt.  
18 Verschiedene Einkristalle zeigten bei sorgfältigen Verfeinerungen der Na/Cd-Statistik, bei  
19 denen die Auslenkungsparameter der betreffenden Atome gemeinsam verfeinert wurden,  
20 Variationen zwischen *ca.* 50 und 87 % Na-Gehalt dieser Lage. Eine vollständige  
21 Besetzung ausschließlich mit Natrium oder Cadmium konnte nicht beobachtet werden. Die  
22 Strukturdiskussion (s.o.) zeigt, dass diese ungewöhnliche Na/Cd-Elementverteilung  
23 kristallchemisch sinnvoll ist, dass der so modifizierte  $\text{BaCd}_{11}$ -Typ strukturelle  
24 Verwandtschaften zu den binären K/Na-Cd-Verbindungen aufweist und dass das  
25 Ferminiveau, dessen Bereich in Abbildung 6 Mitte durch einen grauen Balken angedeutet  
26 ist, bei der beobachteten Na/Cd-Substitution stets innerhalb eines breiten Minimums der  
27 totalen Zustandsdichte zu liegen kommt.  
28  
29

30  
31 Die binäre Randverbindung ' $\text{K}_{0.37}\text{Cd}_2$ ' war strukturell ebenfalls bekannt [9], die  
32 Strukturlösung jedoch aufgrund einer Fehlordnung der K-Atome in den aus Cd-Atomen  
33 bestehenden Kanälen nicht als abgeschlossen anzusehen. Eine detaillierte Analyse der  
34 Beugungsbilder zeigte sehr deutlich, dass neben den Reflexen der tetragonalen Subzelle  
35 mit extrem kurzer, mit einem physikalisch sinnvollen K-K-Abstand nicht vereinbaren  $c$ -  
36 Gitterkonstante von nur 289.7 pm Satellitenreflexe auftreten. Diese lassen sich mit einem  
37  $q$ -Vektor indizieren, der mit (0,0,0.243(3)) sehr nahe bei (0,0, 1/4 ) liegt. Da die Lösung  
38 der Struktur im Vierdimensionalen mittels *Charge-Flipping* [27] zwar gelang, die K-  
39 Position jedoch wegen der ungünstigen Streuverhältnisse zwischen K und Cd nur schwer  
40 lokalisierbar waren, wurde die Daten mit einer in [001] vervierfachen Elementarzelle  
41 integriert. Die Lösung des entsprechenden kommensurablen Überstrukturmodells wurde  
42 wegen der schwachen Überstrukturreflexe und der damit verbundenen Probleme bei der  
43 Raumgruppenbestimmung zunächst in der Raumgruppe  $P4$  durchgeführt. Direkte  
44 Methoden lieferten eine chemisch sinnvolle Lösung mit sechs Kalium- und 32 Cd-Lagen  
45 in der vervierfachen Elementarzelle. Die K-Atome in benachbarten Kanälen sind in  
46 diesem Modell gegeneinander in der Höhe versetzt. Diese Lösung ließ sich in die  
47 Raumgruppe  $P4/nmc$  transformieren (Programm MISSYM [28]), in der zwei Kalium- und  
48 zwei Cadmium-Lagen resultieren. Auch die beobachteten Auslöschungsbedingungen sind  
49 mit dieser Raumgruppe kompatibel. Die Kalium-Atome sind weitgehend geordnet, zeigen  
50 jedoch aufgrund der nicht exakt 1/4 betragenden  $z$ -Komponente des  $q$ -Vektors noch  
51 deutlich in Kanalrichtung elongierte Auslenkungsellipsoide (Abb. 4 und Tab.5). Die  
52 Gruppe-Untergruppe-Beziehung zum Originalmodell der Substruktur in der Raumgruppe  
53  $I4/mcm$  ist in Abbildung 5 dargestellt und wird mit der Strukturbeschreibung diskutiert.  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

## Bandstrukturechnungen

1  
2 Für die Cadmide  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$ ,  $\text{NaKCd}_{10}$  (als Modellverbindung für  $\text{KNa}_x\text{KCd}_{11-x}$  mit  $x =$   
3 0.9) und  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$  (in der vervierfachen Überstrukturzelle) wurden Berechnungen der  
4 elektronischen Strukturen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) nach dem LAPW  
5 (Linear Augmented Plane Wave) Verfahren (Programm WIEN2K [29]) durchgeführt. Der  
6 Austausch-Korrelations-Term wurde dabei in der GGA-Näherung (Generalized Gradient  
7 Approximation) nach Perdew, Burke und Ernzerhof [30] beschrieben. Als Muffin-Tin-  
8 Radien  $r_{\text{MT}}$  wurden für alle Atome 121.7 pm (2.3 a.u.), als Konvergenzkriterium eine  
9 'Charge Distance' von 0.000001 verwendet. Die Abschneideenergien lagen bei  $E_{\text{max}}^{\text{pot}} =$   
10 190 eV (Potential) bzw.  $E_{\text{max}}^{\text{wf}} = 170$  eV (interstitielle ebene Wellen). Weitere Angaben  
11 zu Parametern der Rechnungen (Zahl und Gitter der  $k$ -Punkte, Muffin-Tin-Radien,  $k_{\text{max}}$ )  
12 sowie die nach dem Bader-AIM-Formalismus berechnete Ladungsverteilung sind in  
13 Tabelle 3 zusammengestellt.  
14  
15  
16  
17  
18

### 19 Dank

20 Wir danken der 'Deutschen Forschungsgemeinschaft' und der 'Adolf-Messer-Stiftung' für  
21 die finanzielle Unterstützung. Herrn M. Wendorff danken wir für die Mithilfe bei den  
22 präparativen Arbeiten.  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

Tabelle 1: Angaben zu Synthesen und Phasenbestimmungen der Titelverbindungen des Systems Na-K-Cd (Probennummern vgl. Lagediagramm in Abb. 1; einheitliche Aufheizrate: 200°C/h; Abkühlrate: 6 °C/h).

Proben- zusammen- setzung	Einwaage				T <sub>max</sub> im Pulverdiffraktogramm		
	m(Na) Nr	n(Na) /mg	m(K) /mmol	n(K) /mg	m(Cd) /mmol	n(Cd) /mg	indizierte Phasen (Beiprodukte in Klammern)
Na <sub>2</sub> Cd <sub>11</sub>	1	35.9	1.56	-	-	964.1	8.58 500 Na <sub>2</sub> Cd <sub>11</sub>
'NaCd <sub>2</sub> '	2	91.8	3.99	-	-	906.2	8.06 500 'NaCd <sub>2</sub> '
NaKCd <sub>3</sub>	3	57.3	2.49	98.8	2.53	849.1	7.55 650 K <sub>3</sub> Cd <sub>16</sub> , 'NaCd <sub>2</sub> ', KNa <sub>x</sub> Cd <sub>11-x</sub>
NaKCd <sub>4.67</sub>	4	38.2	1.66	67.0	1.71	893.4	7.95 600 K <sub>3</sub> Cd <sub>16</sub> , 'NaCd <sub>2</sub> '
NaKCd <sub>8</sub>	5	25.1	1.09	41.3	1.06	934.7	8.32 510 K <sub>3</sub> Cd <sub>16</sub> , 'NaCd <sub>2</sub> '
NaKCd <sub>10</sub>	6	19.3	0.84	32.7	0.84	946.9	8.42 510 KNa <sub>x</sub> Cd <sub>11-x</sub> ('NaCd <sub>2</sub> ', K <sub>3</sub> Cd <sub>16</sub> )
NaKCd <sub>10.5</sub>	7	9.7	0.42	16.5	0.42	473.2	4.21 600 K <sub>3</sub> Cd <sub>16</sub> , 'NaCd <sub>2</sub> '
NaKCd <sub>15</sub>	8	13.1	0.57	22.1	0.57	967.8	8.61 400 KCd <sub>13</sub> (KNa <sub>x</sub> Cd <sub>11-x</sub> , Na <sub>2</sub> Cd <sub>11</sub> )
Na <sub>7</sub> K <sub>3</sub> Cd <sub>55</sub>	9	24.0	1.04	18.1	0.46	957.9	8.52 510 KCd <sub>13</sub> , Na <sub>2</sub> Cd <sub>11</sub> , KNa <sub>x</sub> Cd <sub>11-x</sub>

Tabelle 2: Ausgewählte interatomare Abstände/pm in Na<sub>2</sub>Cd<sub>11</sub> (oben), KNa<sub>0,9</sub>Cd<sub>10,1</sub> (Mitte) und K<sub>3</sub>Cd<sub>16</sub> (unten).

	Atome	Abstand	Hfk.	CN	Atome	Abstand	Hfk.	CN
Cd(1)	- Cd(2)	296.2(1)	12×	12+0Cd(2)	- Cd(4)	284.9(1)		
					- Cd(5)	295.9(1)	2×	
					- Cd(1)	296.2(1)		
					- Cd(2)	300.4(2)		
					- Cd(2)	314.3(1)	4×	
					- Na	329.5(5)	2×	
					- Na	335.7(2)		9+3
Cd(3)	- Cd(5)	296.2(1)	4×	Cd(4)	- Cd(2)	284.9(1)	2×	
	- Cd(4)	299.9(1)	2×		- Cd(3)	299.9(1)	2×	
	- Cd(3)	313.5(2)	4×		- Cd(4)	306.7(2)		
	- Na	388.2(6)	2×	10+2	- Na	328.3(7)	2×	
					- Cd(5)	346.2(1)	4×	
					- Na	376.9(4)	2×	9+4
Cd(5)	- Cd(2)	295.9(1)	3×	Na	- Cd(4)	328.3(7)	2×	
	- Cd(3)	296.2(1)	3×		- Cd(2)	329.5(5)	4×	
	- Cd(4)	346.2(1)	3×		- Cd(2)	335.7(2)	2×	
	- Na	351.2(2)	3×	9+3	- Cd(5)	351.2(2)	4×	
					- Cd(4)	376.9(4)	2×	
					- Na	378(2)	1×	
					- Cd(3)	388.2(6)	2×	16+1
Cd(1)	- Cd(2)	289.5(1)	4×	Cd(2)	- Cd(1)	289.5(1)		
	- Cd(2)	306.2(1)	4×		- Cd(2)	294.6(1)		
	- Na/Cd(3)	320.4(1)	2×		- Cd(2)	295.8(1)		
	- K(1)	419.5(1)	2×	8+2	- Cd(2)	302.1(1)	2×	
					- Cd(2)	304.6(1)		
					- Cd(1)	306.2(1)		
					- Na/Cd(3)	331.6(1)		
					- Cd(2)	332.7(1)		
					- Cd(2)	334.3(1)		
					- K	378.2(1)		
					- K	386.5(1)		9+3
Na/Cd(3)	- Cd(1)	320.4(1)	4×	K	- Cd(2)	378.2(1)	8×	
	- Cd(2)	331.6(1)	8×		- Cd(2)	386.5(1)	8×	
	- K	383.0(1)	2×	12+2	- Na/Cd(3)	383.0(1)	2×	16+2
Cd(1)	- Cd(2)	289.2(5)		Cd(2)	- Cd(1)	289.2(5)		
	- Cd(2)	290.6(5)			- Cd(1)	290.6(5)		
	- Cd(2)	300.8(6)			- Cd(1)	300.8(6)		
	- Cd(2)	302.5(6)			- Cd(1)	302.5(6)		
	- Cd(1)	302.8(6)			- Cd(2)	303.3(6)		
	- Cd(1)	307.8(6)	2×		- Cd(2)	303.6(6)		
	- Cd(2)	311.1(6)			- Cd(2)	307.2(6)		
	- K(2)	359.9(8)			- Cd(1)	311.1(6)		
	- K(2)	383.2(10)			- K(1)	358.8(8)		
	- K(1)	403.4(7)		8+3	- K(2)	366.8(9)		
					- K(2)	434(1)		8+3
K(1)	- Cd(2)	358.8(8)	8×	K(2)	- Cd(1)	359.9(8)	4×	
	- Cd(1)	403.4(7)	8×		- Cd(2)	366.8(9)	4×	
	- K(2)	393(2)	2×	16+2	- Cd(1)	383(1)	4×	
					- Cd(2)	434(1)	4×	
					- K(2)	374(3)		
					- K(1)	393(2)		16+2

Tabelle 3: Angaben zu und ausgewählte Ergebnisse von Berechnungen der elektronischen Strukturen von  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$ ,  $\text{'KNaCd}_{10}$ ' und  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$ ; ( $r_{\text{MT}}$ : Muffin-Tin Radius;  $k_{\text{max}}$ : maximaler Wellenvektor für die Entwicklung der ebenen Wellen im Interstitium; BCP: bond critical point; IBZ: Irreduzierbarer Teil der Brillouin-Zone).

Verbindung		$\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$	$\text{'KNaCd}_{10}$ '	$\text{K}_3\text{Cd}_{16}$
Strukturtyp		$\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$	$\text{BaCd}_{11}$	eigener
kristallogr. Daten		Tab. 4 und 5		
$r_{\text{MT}}$ (alle Atome)		2.3 a.u.; 121.7 pm		
$r_{\text{MT}} \cdot k_{\text{max}}$		8.0		
Zahl k-Punkte/IBZ		45	99	60
Monkhorst-Pack-Grid		$10 \times 10 \times 10$	$10 \times 10 \times 10$	$10 \times 10 \times 8$
Ladungsverteilung nach Bader	Na	+0.78593	+0.7600	-
	K(1)	-	+0.7269	+0.7020
	K(2)	-	-	+0.7032
	Cd(1)	-0.0650	-0.2106	-0.1303
	Cd(2)	-0.2288	-0.1332	-0.1301
	Cd(3)	-0.0908	-	-
	Cd(4)	-0.1434	-	-
	Cd(5)	-0.0615	-	-
$\rho_{\text{BCP}} / e^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$	Cd(1)	a: 0.199 (296.2)	0.235 (289.5)	0.233 (289.2)
$(d_{\text{Cd-Cd}}/\text{pm})$			0.181 (306.2)	0.187 (300.8)
				0.185 (302.6)
	Cd(2)	0.245 (284.9)	0.218 (294.6)	
		0.202 (295.9)	0.215 (295.8)	
		0.195 (300.4)	0.189 (302.1)	
		- (314.3)	- (304.6)	
	Cd(3)	0.198 (296.2)		
		0.188 (299.9)		
		0.155 (313.5)		
	Cd(4)	0.176 (306.7)		
		- (346.2)		

Tabelle 4: Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung der drei Cadmide  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$ ,  $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$  und  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$ .

Verbindung		$\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$	$\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$	$\text{K}_3\text{Cd}_{16}$
	<i>x</i>	-	0.87(1)	0.53(1)
Strukturtyp		$\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$	$\text{BaCd}_{11}$	eigener
Kristallsystem		kubisch	tetragonal	
Raumgruppe		$Pm\bar{3}$	$I4_1/amd$	$P4/nnc$
		Nr. 200	Nr. 141	
Gitterkonstanten/pm	<i>a</i>	958.75(9)	1222.98(6)	1215.17(12)
	<i>c</i>	-	766.05(4)	769.05(7)
Volumen der EZ/ $10^6\text{pm}^3$		881.3(1)	1145.8(1)	1135.6(2)
<i>Z</i>		3	4	
Dichte (röntgenogr.)/ $\text{gcm}^{-3}$		7.25	6.94	7.13
Diffraktometer			Stoe IPDS-II	
			Mo $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{MoK}\alpha}$		19.5	18.7	19.3
/ $\text{mm}^{-1}$				
$\theta$ -Bereich/ $^\circ$		2.1-29.2	3.1-29.1	3.1-29.1
Zahl der gemessenen Reflexe		8710	7321	9353
Zahl der unabhängigen Reflexe		472	422	424
$R_{\text{int}}$		0.1201	0.0375	0.0330
Korrekturen		Lorentz, Polarisation, Absorption (X-SHAPE [31])		
Strukturbestimmung		-	-	-
Strukturverfeinerung			SHELXL-97 [25]	
Zahl der freien Parameter		24	20	
Goodness-of-fit on $F^2$		1.350	1.413	1.338
<i>R</i> -Werte (für Ref. $I \geq 2\sigma(I)$ )	<i>R1</i>	0.042	0.021	0.024
	<i>wR2</i>	0.102	0.040	0.051
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R1</i>	0.045	0.022	0.025
	<i>wR2</i>	0.104	0.040	0.052
Restelektronendichte / $e \cdot 10^{-6}\text{pm}^{-3}$		+1.3/-3.1	+0.7/-0.9	+0.7/-1.0
				+1.2/-1.5

Tabelle 5: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter/ $\text{pm}^2$  in den Kristallstrukturen von  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$  (oben),  $\text{KNa}_{0.87}\text{Cd}_{10.13}/\text{KNa}_{0.53}\text{Cd}_{10.47}$  (Mitte) und  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$  (unten).

Atome	Wyckoff- Position	Na-Gehalt /%	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{äquiv.}}$
Cd(1)	1 <i>a</i>		0	0	0	287(5)
Cd(2)	12 <i>j</i>		0	0.15668(9)	0.26623(9)	337(3)
Cd(3)	6 <i>h</i>		0.26881(13)	1/2	1/2	375(4)
Cd(4)	6 <i>g</i>		0.34007(13)	1/2	0	379(4)
Cd(5)	8 <i>i</i>		0.28177(7)	0.28177(7)	0.28177(7)	443(4)
Na	6 <i>f</i>		0.1972(8)	0	1/2	477(18)
Cd(1)	8 <i>d</i>		0	0	1/2	194(2)/225(2)
Cd(2)	32 <i>i</i>		0.12094(3)/ 0.12093(3)	0.03983(3)/ 0.04157(3)	0.18145(4)/ 0.17992(4)	200(1)/ 220(2)
Cd(3)/Na	4 <i>b</i>	87(1)/53(1)	0	1/4	3/8	269(13)/290(7)
K	4 <i>a</i>		0	3/4	1/8	237(5)/240(6)
Cd(1)	16 <i>k</i>		0.10982(17)	0.59451(16)	0.06307(14)	430(6)
Cd(2)	16 <i>k</i>		0.60438(17)	0.10190(19)	0.18757(13)	415(6)
K(1)	2 <i>a</i>		1/4	1/4	1/4	1090(8)
K(2)	4 <i>e</i>		1/4	1/4	0.5888(14)	780(4)

## Legenden der Abbildungen

Abb. 1.

Cd-reiche Ecke des Lagediagramms Na-K-Cd mit den bekannten Verbindungen (hellgraue Kreise) und den Zusammensetzungen der Proben (hellgraue Vierecke). Von den Probenvierecken ausgehende Pfeile bezeichnen die in den Pulverdiffraktogrammen indizierten Verbindungen, gestrichelte Linien bezeichnen Nebenprodukte.

Abb. 2.

Kristallstruktur von  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$  mit Darstellungen der Koordinationspolyeder (dunkelgraue Polyeder) aller Atome; Na: dunkle kleine Kugeln; Cd: große graue Kugeln; helle Polyeder:  $\text{Cd}(1)\text{Cd}(2)_{12}$ -Ikosaeder und  $\text{Cd}(5)_8\text{Cd}(3)_6$ -Würfel als Ausschnitte der kubisch dichtesten Kugelpackung [33].

Abb. 3.

Kristallstruktur von  $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$  ( $\text{BaCd}_{11}$ -Typ): links: einander durchdringende Polyeder um die Na- (hell) und K-Atome (dunkel); Mitte: Aufsicht auf den Cd-Teilverband und die mit Na/K gefüllten Kanäle; rechts:  $\text{Cd}(1/2)$ -Polyanion mit pentagonalen Bipyramiden in transparenter Polyederdarstellung [33].

Abb. 4.

Kristallstruktur von  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$  in der vierfachen Überstruktur. a: Ohne die K-Positionen berechnete Differenzfouriersynthese auf der Höhe  $x = 1/4$  (links) bzw.  $x = 3/4$  (rechts) (Isolinien mit  $2 \cdot 10^{-6} \text{pm}^{-3}$ ); b: Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit je einem Koordinationspolyeder von Cd und K; c: Aufsicht auf die tetragonale  $c$ -Richtung; d: Perspektivische Darstellung des Ausschnittes aus c (Ellipsoide jeweils mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, [33]).

Abb. 5.

Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen dem Literaturmodell von  $\text{K}_{0,37}\text{Cd}_2$  in der Raumgruppe  $I4/mcm$  und dem Überstrukturmodell mit der in  $c$  vervierfachen Elementarzelle in der Raumgruppe  $P4/nnc$ .

Abb. 6.

Berechnete totale (tDOS) (jeweils oben) und partielle (pDOS) Na/K/Cd-Zustandsdichten in  $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$ ,  $\text{KNaCd}_{10}$  (Phasenbreite durch grauen Balken angedeutet) und  $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$  zwischen -10.5 und +3 eV relativ zur Fermi-Energie  $E_F$ .

Abb. 7.

Strukturfeld der bekannten Alkali/Erdalkalimetall-armen ( $\text{VE}/\text{Cd} \leq 2.4$ ) Zinkide und Cadmide (durchgezogene Linien: Alkalimetall-Verbindungen; gestrichelte Linien: Erdalkalimetall-Verbindungen).

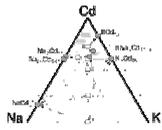


Abbildung 1:

- 1
- 2
- 3
- 4
- 5
- 6
- 7
- 8
- 9
- 10
- 11
- 12
- 13
- 14
- 15
- 16
- 17
- 18
- 19
- 20
- 21
- 22
- 23
- 24
- 25
- 26
- 27
- 28
- 29
- 30
- 31
- 32
- 33
- 34
- 35
- 36
- 37
- 38
- 39
- 40
- 41
- 42
- 43
- 44
- 45
- 46
- 47
- 48
- 49
- 50
- 51
- 52
- 53
- 54
- 55
- 56
- 57
- 58
- 59
- 60

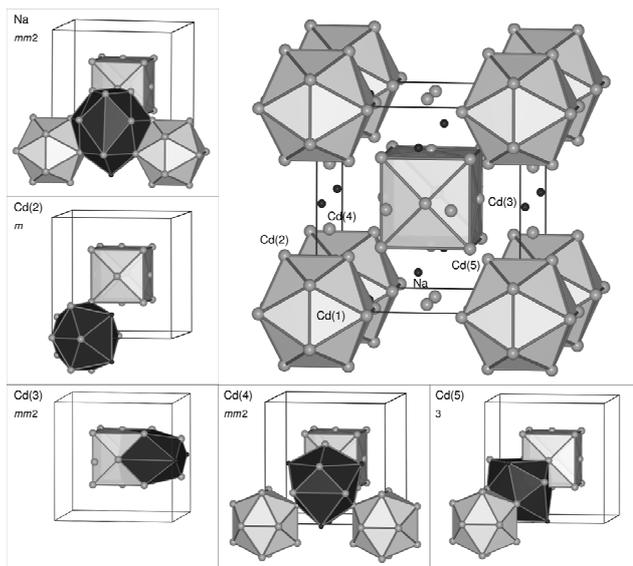


Abbildung 2:

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

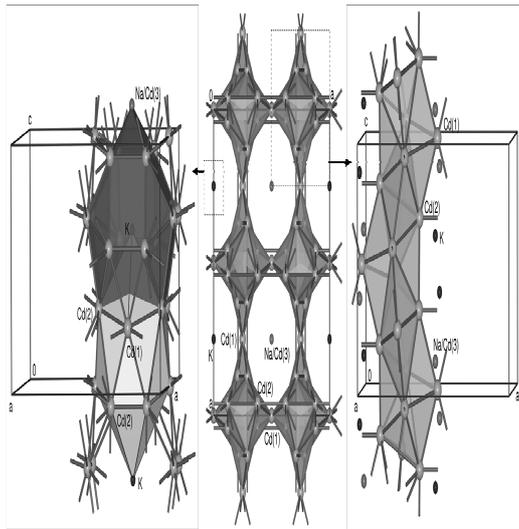


Abbildung 3:

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

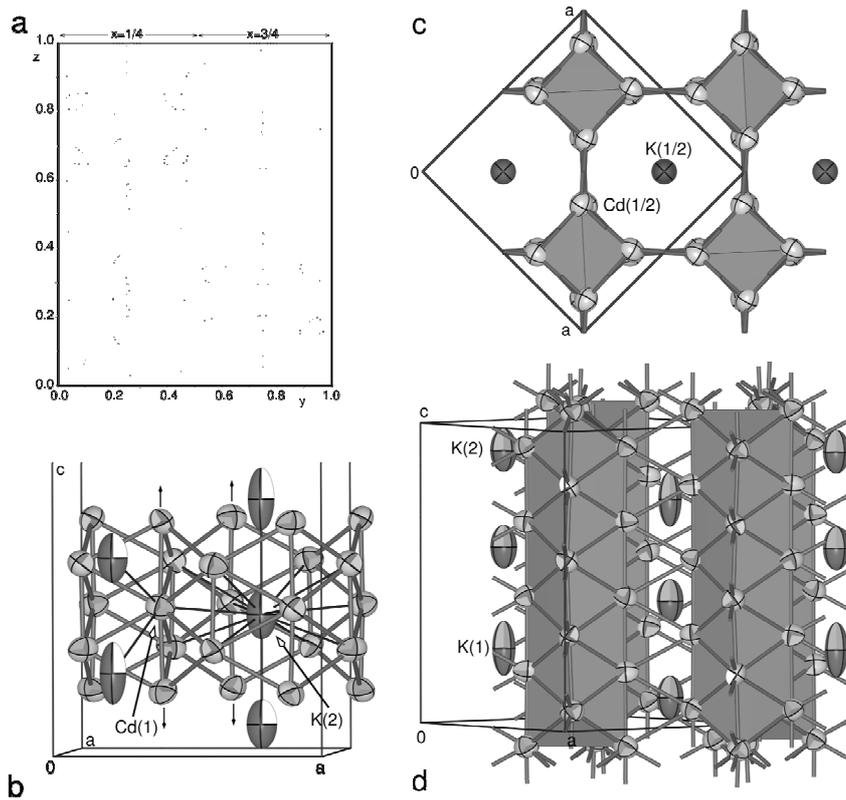


Abbildung 4:

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

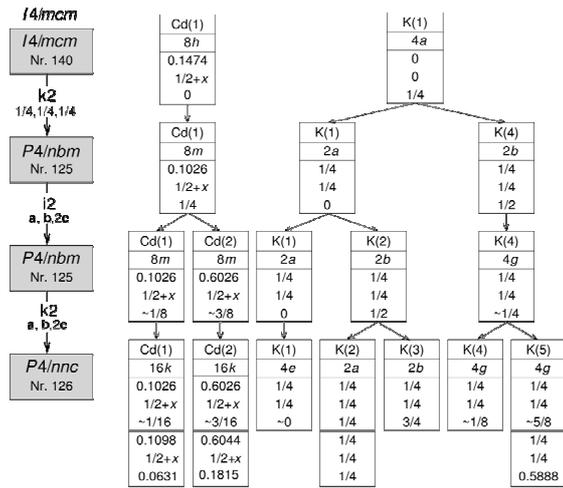


Abbildung 5:

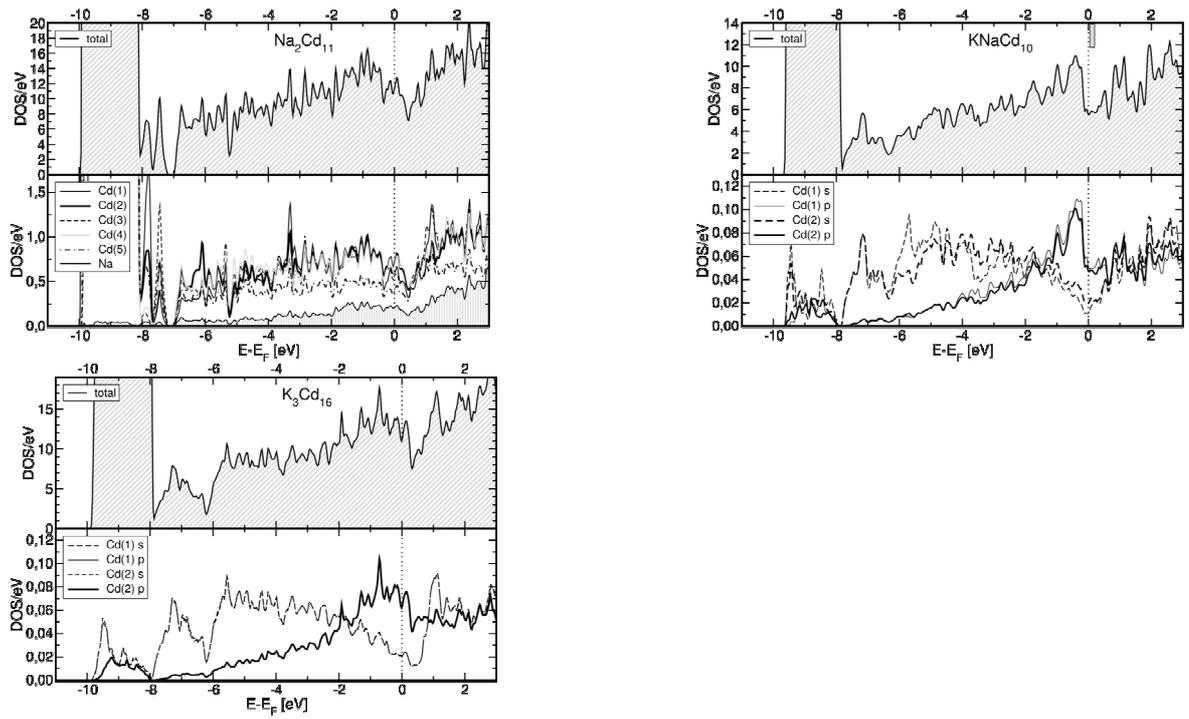


Abbildung 6:

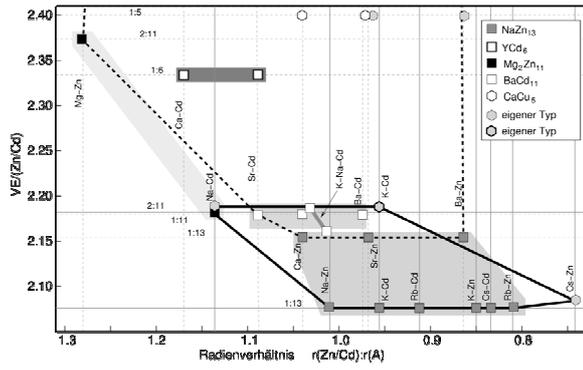


Abbildung 7:

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

## Literatur

- [1] G. vom Rath. *Pogg. Ann.* **1869**, 136, 434.
- [2] J. A. A. Ketelaar. *J. Chem. Phys.* **1937**, 5, 668.
- [3] E. Zintl, W. Haucke. *Naturwissenschaften* **1937**, 25, 717.
- [4] E. Zintl, W. Haucke. *Z. Elektrochem.* **1938**, 44, 104.
- [5] M. Wendorff, C. Röhr. *J. Alloys Compd.* **2006**, 421, 24.
- [6] Y. Imai, A. Watanabe, Y. Amagai, A. Yamamoto. *J. Alloys Compd.* **2005**, 389, 220.
- [7] C.-H. Wong, C. Chieh, T.-Y. Lee. *Acta Crystallogr.* **1965**, 19, 849.
- [8] V. N. Kornienko, N. N. Zhuravlev. *Sov. Phys. Crystallogr.* **1973**, 17, 756.
- [9] E. Todorov, S. C. Sevov. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6341.
- [10] S. Samson. *Nature* **1962**, 4838, 259.
- [11] G. Bergman. *Acta Crystallogr.* **1996**, B52, 54.
- [12] Q.-B. Yang, S. Anderson. *Acta Crystallogr.* **1987**, B43, 14.
- [13] D. C. Fredrickson, S. Lee, R. Hoffmann. *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2004. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1958.
- [14] M. J. Sanderson, N. C. Baenziger. *Acta Crystallogr.* **1953**, 6, 627.
- [15] S. Samson. *Acta Chem. Scand.* **1949**, 3, 835.
- [16] H. Bärnighausen. *MATCH, Communications in Mathematical Chemistry* **1980**, 9, 139.
- [17] R. D. Shannon. *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.
- [18] R. W. F. Bader, Atoms in Molecules. A Quantum Theory. International Series of Monographs on Chemistry (Clarendon Press, Oxford, 1994).
- [19] W. B. Pearson. The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys (Wiley Interscience, 1972).
- [20] P. Villars, K. Cenzual. Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. ASM International, Materials Park, Ohio, USA, **2008**.
- [21] A. Iandelli, A. Palenzona. *J. Less-Common Met.* **1967**, 12, 333.
- [22] M. Wendorff, C. Röhr. *Z. Naturforsch.* **2007**, 62b, 1549.
- [23] O. Zelinska, M. Conrad, B. Harbrecht. *Z. Kristallogr. NCS* **2004**, 219, 357.
- [24] E. Gelato, E. Parthé. STRUCTURE TIDY: Program to Standardize Structure Data. University Geneva, Switzerland, **1986**.
- [25] G. M. Sheldrick. SHELXL-97 - Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany **1997**.
- [26] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 421373 ( $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$ ), CSD 421372 ( $\text{KNa}_{0.87}\text{Cd}_{10.13}$ ), CSD 421371 ( $\text{KNa}_{0.53}\text{Cd}_{10.47}$ ) und CSD 421370 ( $\text{K}_3\text{Cd}_{16}$ ) angefordert werden (E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de).
- [27] L. Palatinus. SUPERFLIP. A Computer Program for Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data in Arbitrary Dimension. Laboratoire de Cristallographie, Lausanne, Switzerland, **2006**.
- [28] Y. L. Page. *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, 20, 264.

- 1  
2 [29] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2K - An  
3 Augmented Plane Wave and Local Orbital Program for Calculating Crystal  
4 Properties. TU Wien, ISBN3-9501031-1-2, **2006**.  
5  
6 [30] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.  
7 [31] X-SHAPE (version 1.01): Crystal Optimization for Numerical Absorption  
8 Correction, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Deutschland, **2005**.  
9  
10 [32] G. M. Sheldrick. SHELXS-97 - Program for the Solution of Crystal Structures.  
11 University of Göttingen, Germany, **1997**.  
12 [33] L. W. Finger, M. Kroeker, B. H. Toby. *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, 40, 188.  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60