



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.

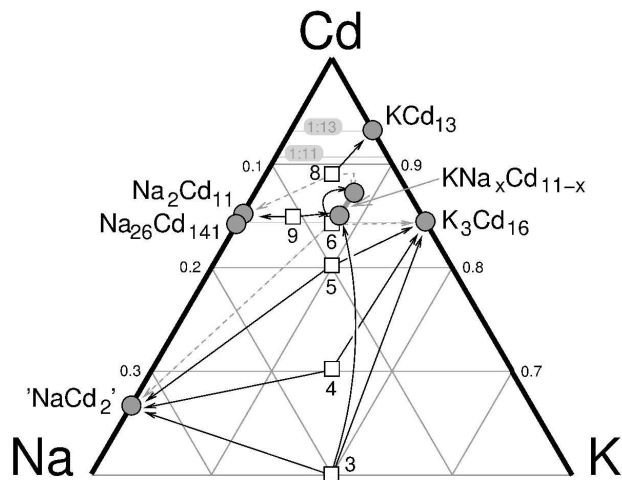
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.


Cd-reiche Cadmide des Systems Na-K-Cd

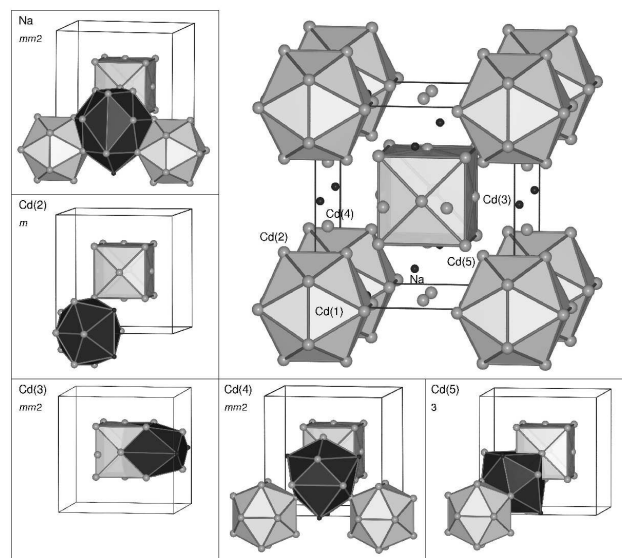
Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.200900589.R1
Wiley - Manuscript type:	Article
Date Submitted by the Author:	10-Feb-2010
Complete List of Authors:	Mihajlov, Viktoria Röhr, Caroline; Universität Freiburg, Anorganische und analytische Chemie
Keywords:	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

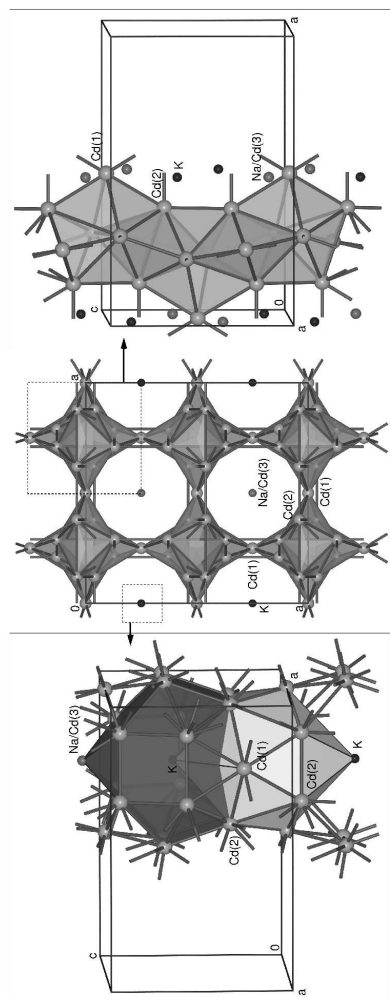


209x297mm (600 x 600 DPI)



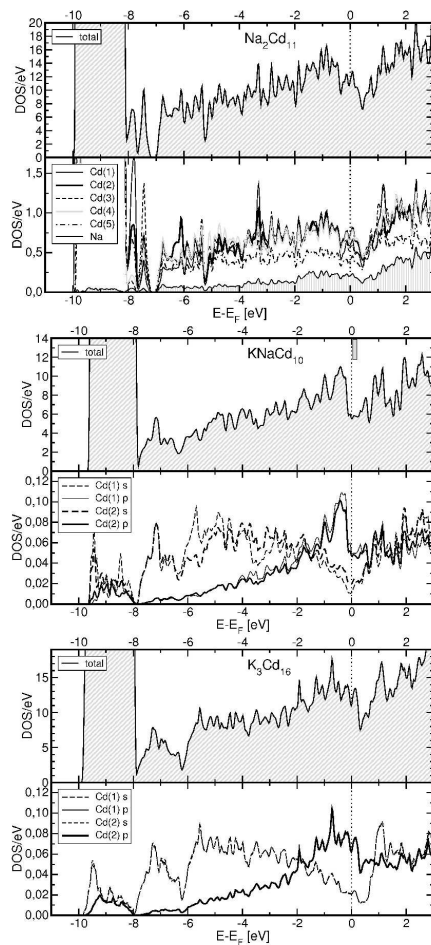
209x297mm (600 x 600 DPI)

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



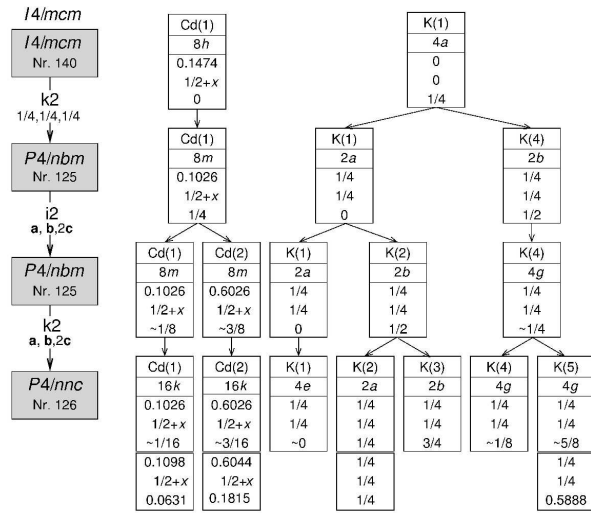
209x297mm (600 x 600 DPI)

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



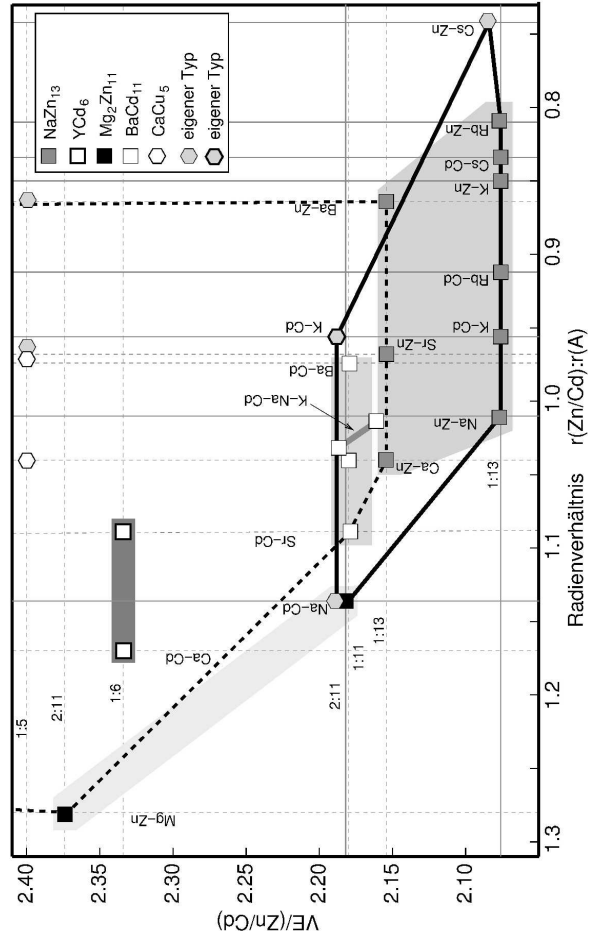
209x297mm (600 x 600 DPI)

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 K_3Cd_{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 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 K_3Cd_{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 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) 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 'NaCd₂' [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 BaCd_{11} -Typ [14] wurden synthetisiert, strukturell auf der Basis von Einkristalldata charakterisiert und die chemische Bindung mit Bandstrukturechnungen 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 BaCd_{11} -Struktur zunächst bei hohen Temperaturen von 650°C aus Na/K-reichen Proben als Beiprodukte neben den Alkalimetall-reichsten Cadmiden 'NaCd₂' und K_3Cd_{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 Elementarzelle 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 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 K_3Cd_{16} gut vergleichbar sind.

21 Wie in $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$ bilden auch in der Kristallstruktur von K_3Cd_{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 K_3Cd_{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 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 'NaCd₂' [10–13]. Die K-Position zeigt eine deutlich höhere Koordinationszahl von
29 16+2, die exakt der in der reinen K-Phase K_3Cd_{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 Über-
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 BaCd₁₁-Typ [14] (weisse Quadrate in Abb. 7) tritt dagegen (bei den gleichen Valen-
3 zelektronenkonzentrationen wie Na₂Cd₁₁) im Bereich der Radienverhältnisse zwischen
4 0.973 (BaCd₁₁) und 1.088 (SrCd₁₁), d.h. bei im Vergleich zu *M* größeren *A*-Kationen,
5 auf. Die gemischten Verbindungen KNa_{*x*}Cd_{11-*x*} befinden sich mit Radienverhältnis-
6 sen von 1.032 bis 1.012 ebenfalls in diesem Bereich, während die reinen binären Ele-
7 mentkombinationen Na-Cd mit RR = 1.136 im Strukturfeld links und K-Cd mit RR
8 = 0.956 rechts des geometrischen Stabilitätsbereiches des BaCd₁₁-Typs liegen. Iso-
9 typ zu BaCd₁₁ (RR = 0.973, VE/Cd = 2.18) sind z.B. die isovalenzelektronischen
10 Verbindungen CaZn₁₁ [21, 22] (RR = 1.040) und SrCd₁₁ (RR = 1.088) aber auch
11 zahlreiche *Ln*-Zinkide wie CeZn₁₁ (VE/FE = 25, VE/*M* = 2.27) [23] sowie gemischte
12 *Ln*-Ag-Al-Verbindungen mit Ag:Al-Verhältnissen nahe 1:1, d.h. wiederum vergleich-
13 baren Valenzelektronenzahlen pro Formeleinheit von *ca.* 22 bis 25 [20]. Die gemischten
14 Verbindungen KNa_{*x*}Cd_{11-*x*} sind die ersten Alkalimetallverbindungen, die im BaCd₁₁-
15 Typ kristallisieren. Elektronisch liegen sie im Bereich zwischen 22.1 und 22.5 VE/FE
16 (2.185 und 2.146 VE/Cd). Die Zustandsdichte des Modellsystems 'KNaCd₁₀' in Ab-
17 bildung 6 Mitte zeigt entsprechend, dass die Fermienergie in diesem Strukturtyp bei
18 Valenzelektronenzahlen zwischen 22 und 25 VE/FE in einem breiten Minimum der
19 totalen Zustandsdichte zu liegen kommt.

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
K₃Cd₁₆ ist geometrisch mit einem Radienverhältnis von 0.956 offensichtlich schon aus-
serhalb des Existenzbereiches des BaCd₁₁-Strukturtyps. Die *s/p*-Valenzelektronenzahl
pro Cd beträgt 2.19 und liegt damit, wie Abbildung 6 unten zeigt, etwas unterhalb
eines deutlichen Minimums der totalen Zustandsdichte bei 2.31 VE/Cd.

Die beiden Cadmide K₃Cd₁₆ und KCd₁₃ sind die einzigen Verbindungen des Sy-
stems K-Cd. In den Alkalimetall-Zn/Cd-Systemen mit noch kleinerem Radienverhält-
nis *r(M)/r(A)* bilden die Phasen mit NaZn₁₃-Struktur (graue Quadrate in Abb. 7)
bzw. im Extremfall Cs-Zn die ebenfalls inkommensurabel modulierte Kanalstruktur
von Cs_{1.34}Zn₁₆ die jeweils einzigen intermetallischen Phasen überhaupt (mit schwarzer
Linie markierter Bereich im Strukturfeld Abb. 7). In allen Erdalkalimetallsystemen
(gestrichelte dicke Linie im Strukturfeld Abb. 7) sind dagegen noch zahlreiche weite-
re elektronenreichere Zinkide und 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 MoK_α -Strahlung) Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Die binären Verbindungen $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$ (1), NaCd'_2 (2) bzw. K_3Cd_{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'_2 und K_3Cd_{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'_2 und K_3Cd_{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'_2 und K_3Cd_{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]).

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

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

51 Die binäre Randverbindung $'\text{K}_{0.37}\text{Cd}'_2$ war strukturell ebenfalls bekannt [9], die Struk-
52 turlösung jedoch aufgrund einer Fehlordnung der K-Atome in den aus Cd-Atomen
53 bestehenden Kanälen nicht als abgeschlossen anzusehen. Eine detaillierte Analyse der
54 Beugungsbilder zeigte sehr deutlich, dass neben den Reflexen der tetragonalen Subzelle
55 mit extrem kurzer, mit einem physikalisch sinnvollen K-K-Abstand nicht vereinbaren
56 c -Gitterkonstante von nur 289.7 pm Satellitenreflexe auftreten. Diese lassen sich mit
57 einem q -Vektor indizieren, der mit $(0,0,0.243(3))$ sehr nahe bei $(0,0,\frac{1}{4})$ liegt. Da die
58 Lösung der Struktur im Vierdimensionalen mittels *Charge-Flipping* [27] zwar gelang,
59
60

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 Überstruktureflexe 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 $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$, NaKCd_{10} (als Modellverbindung für $\text{KNa}_x\text{KCd}_{11-x}$ mit
28 $x = 0.9$) und K_3Cd_{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_{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_{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 _{max} /°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 ₂ Cd ₁₁	1	35.9	1.56	-	-	964.1	8.58	500	Na ₂ Cd ₁₁
'NaCd' ₂	2	91.8	3.99	-	-	906.2	8.06	500	'NaCd' ₂
NaKCD ₃	3	57.3	2.49	98.8	2.53	849.1	7.55	650	K ₃ Cd ₁₆ , 'NaCd' ₂ , KNa _x Cd _{11-x}
NaKCD _{4.67}	4	38.2	1.66	67.0	1.71	893.4	7.95	600	K ₃ Cd ₁₆ , 'NaCd' ₂
NaKCD ₈	5	25.1	1.09	41.3	1.06	934.7	8.32	510	K ₃ Cd ₁₆ , 'NaCd' ₂
NaKCD ₁₀	6	19.3	0.84	32.7	0.84	946.9	8.42	510	KNa _x Cd _{11-x} ('NaCd' ₂ , K ₃ Cd ₁₆)
NaKCD _{10.5}	7	9.7	0.42	16.5	0.42	473.2	4.21	600	K ₃ Cd ₁₆ , 'NaCd' ₂
NaKCD ₁₅	8	13.1	0.57	22.1	0.57	967.8	8.61	400	KCd ₁₃ (KNa _x Cd _{11-x} , Na ₂ Cd ₁₁)
Na ₇ K ₃ Cd ₅₅	9	24.0	1.04	18.1	0.46	957.9	8.52	510	KCd ₁₃ , Na ₂ Cd ₁₁ , KNa _x Cd _{11-x}

Tabelle 2: Ausgewählte interatomare Abstände/pm in Na₂Cd₁₁ (oben), KNa_{0.9}Cd_{10.1} (Mitte) und K₃Cd₁₆ (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 $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$, 'KNaCd₁₀' und K_3Cd_{16} ; (r_{MT} : Muffin-Tin Radius; k_{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 ₁₀ '	K_3Cd_{16}
Strukturtyp	$\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$	BaCd_{11}	eigener
kristallogr. Daten		Tab. 4 und 5	
r_{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 K_3Cd_{16} .

Verbindung		$\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$	$\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$		K_3Cd_{16}
	<i>x</i>	-	0.87(1)	0.53(1)	-
Strukturtyp		$\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$	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/ 10^6pm^3		881.3(1)	1145.8(1)	1135.6(2)	970(3)
<i>Z</i>		3	4		2
Dichte (röntgenogr.)/ gcm^{-3}		7.25	6.94	7.13	6.56
Diffraktometer		Stoe IPDS-II			
		Mo K_α -Strahlung, Graphitmonochromator			
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ / mm^{-1}		19.5	18.7	19.3	17.7
θ -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_{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/pm² in den Kristallstrukturen von Na₂Cd₁₁ (oben), KNa_{0.87}Cd_{10.13}/KNa_{0.53}Cd_{10.47} (Mitte) und K₃Cd₁₆ (unten).

Atome	Wyckoff- Position	Na-Gehalt /%	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{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 $\square\text{Cd}(5)_8\text{Cd}(3)_6$ -Würfel als Ausschnitte der kubisch dichtesten Kugelpackung [33].

Abb. 3.

Kristallstruktur von $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$ (BaCd₁₁-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 K_3Cd_{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 $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$, KNaCd_{10} (Phasenbreite durch grauen Balken angedeutet) und K_3Cd_{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).

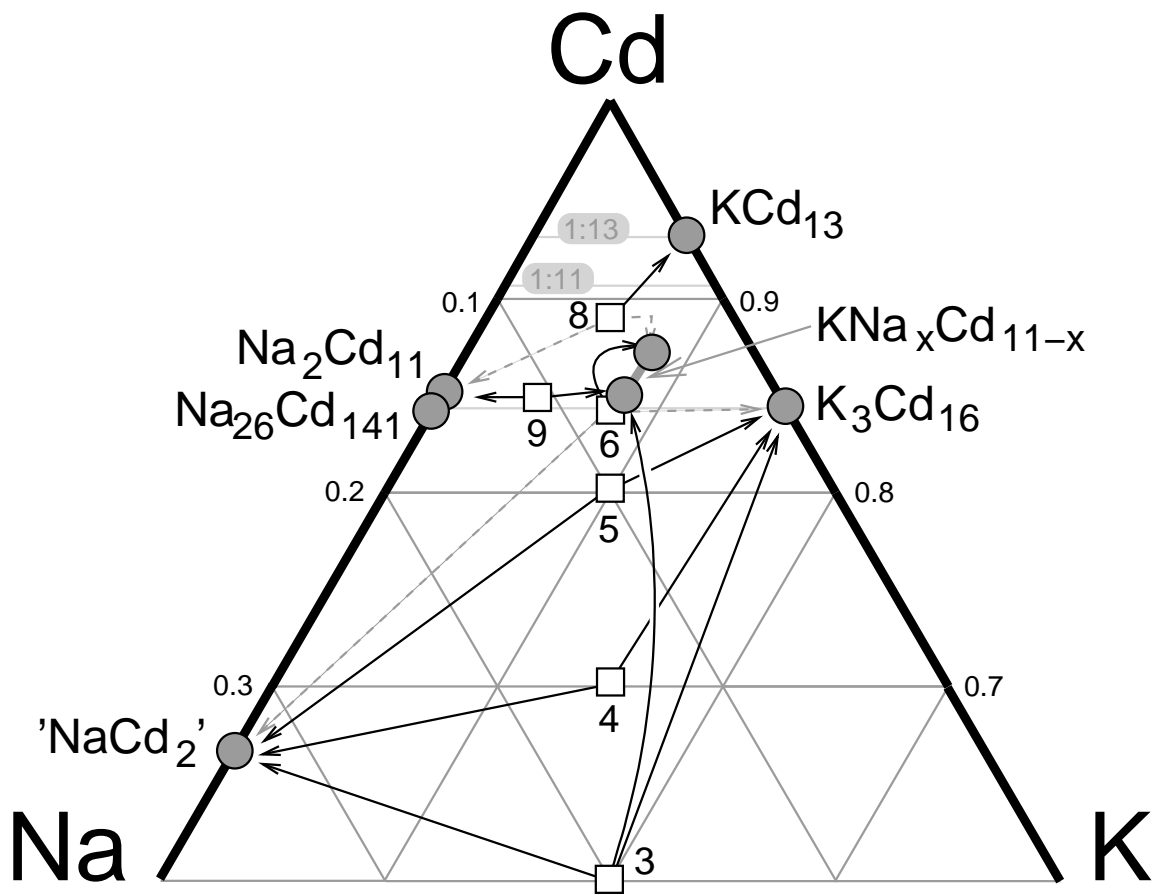


Abb. 1:

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

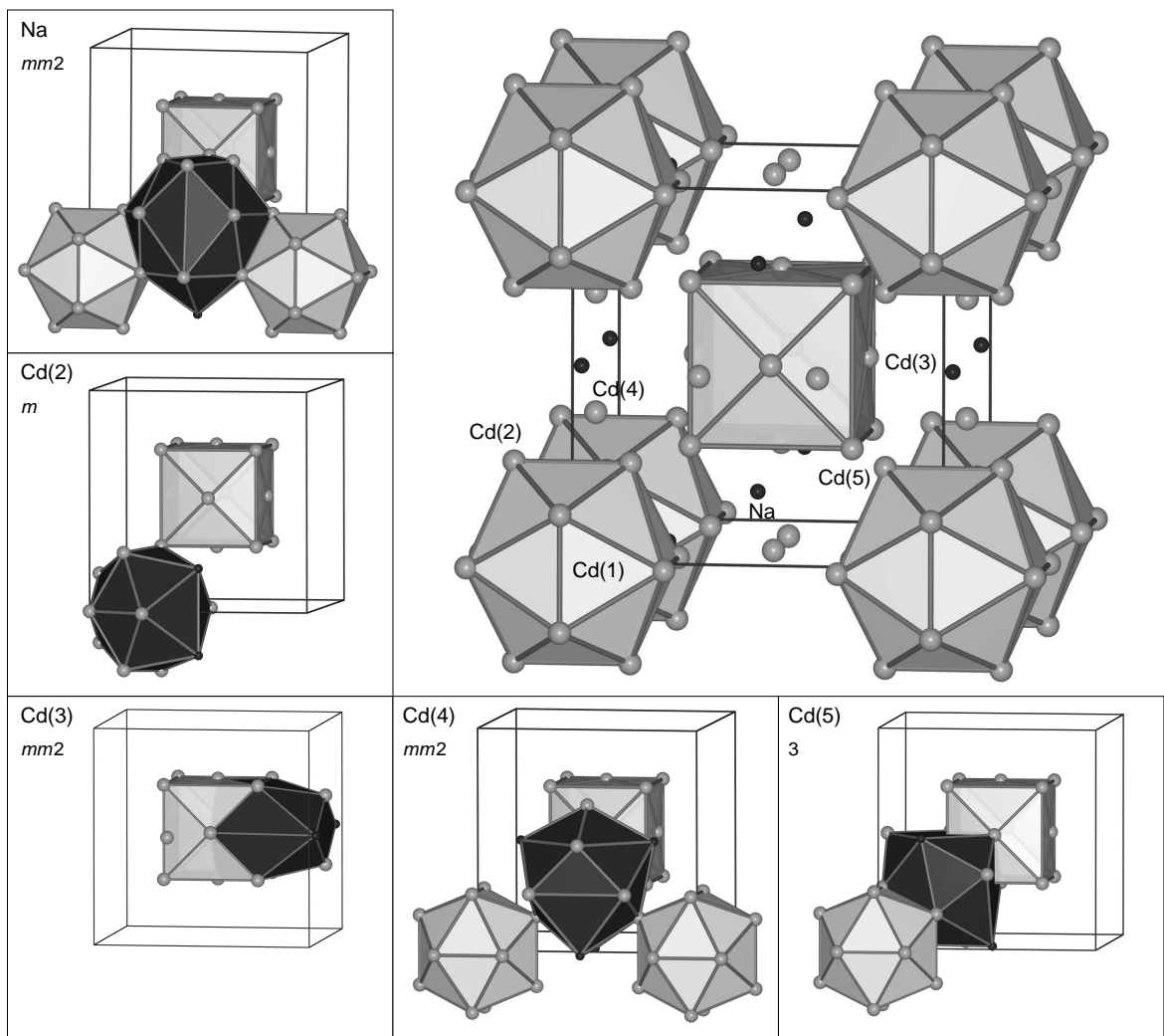


Abb. 2:

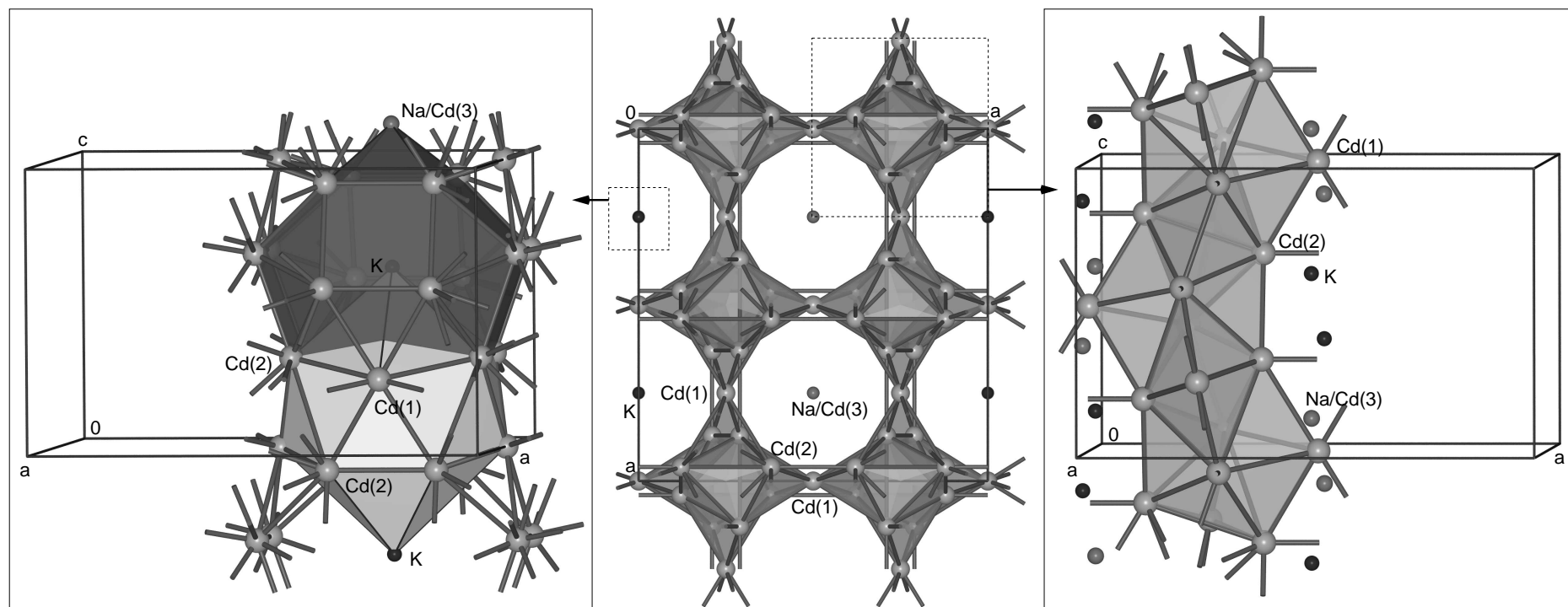


Abb. 3:

19

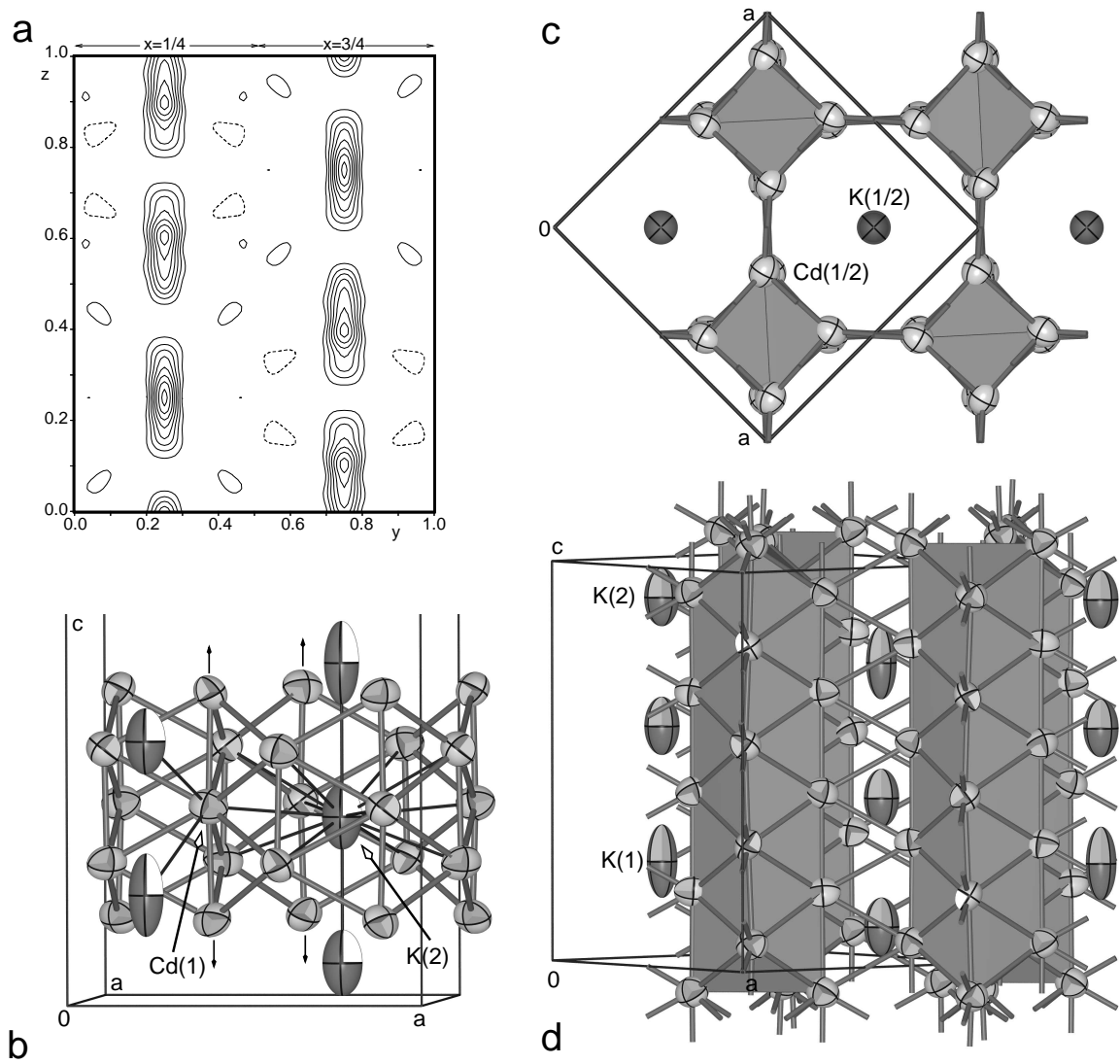


Abb. 4:

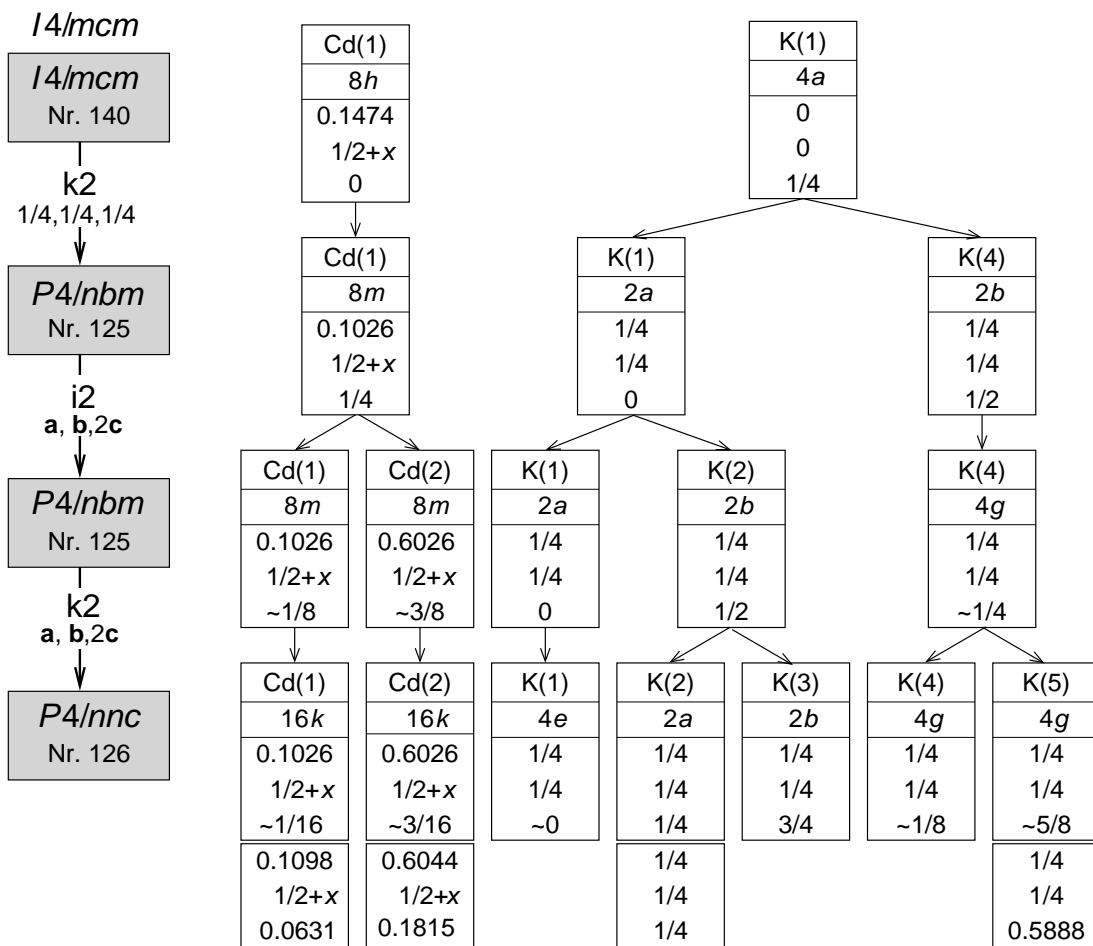


Abb. 5:

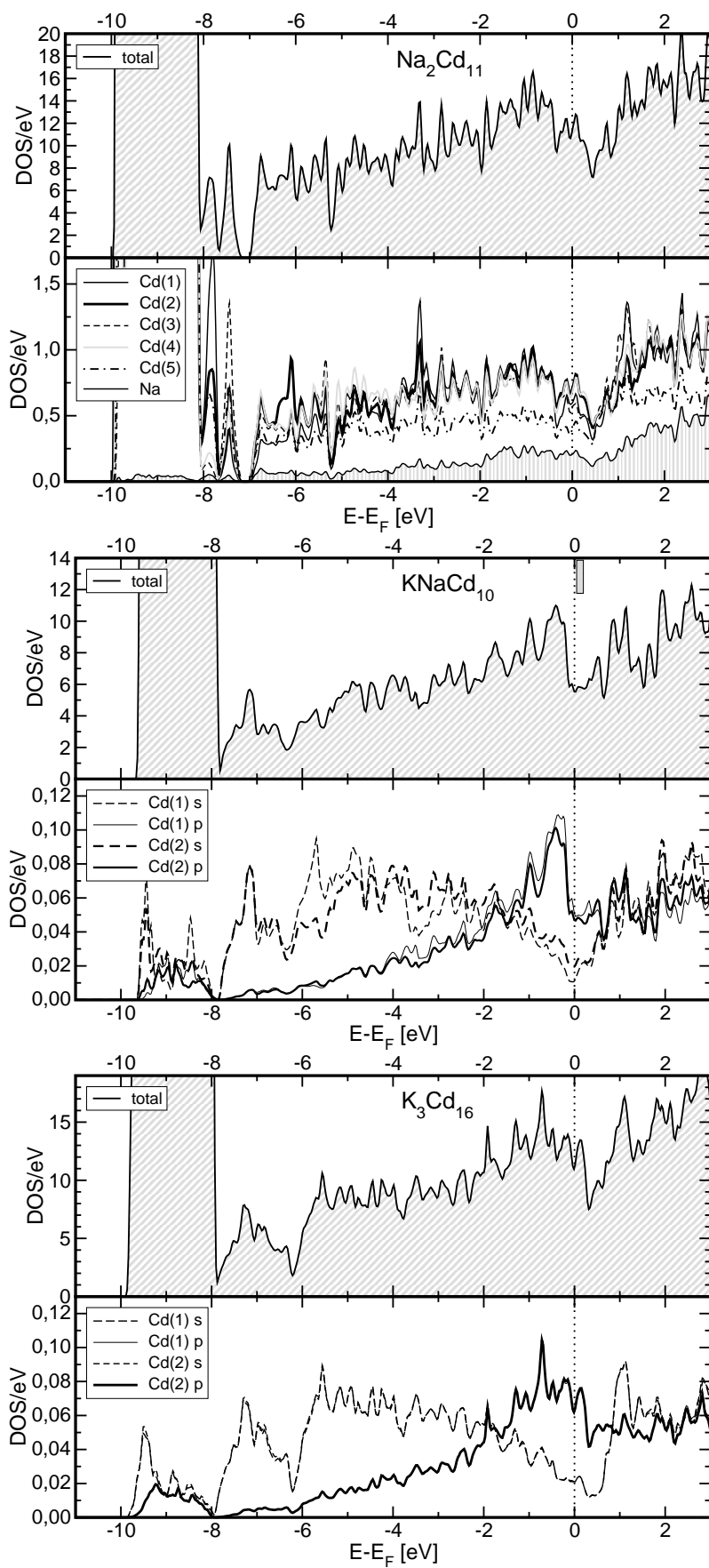
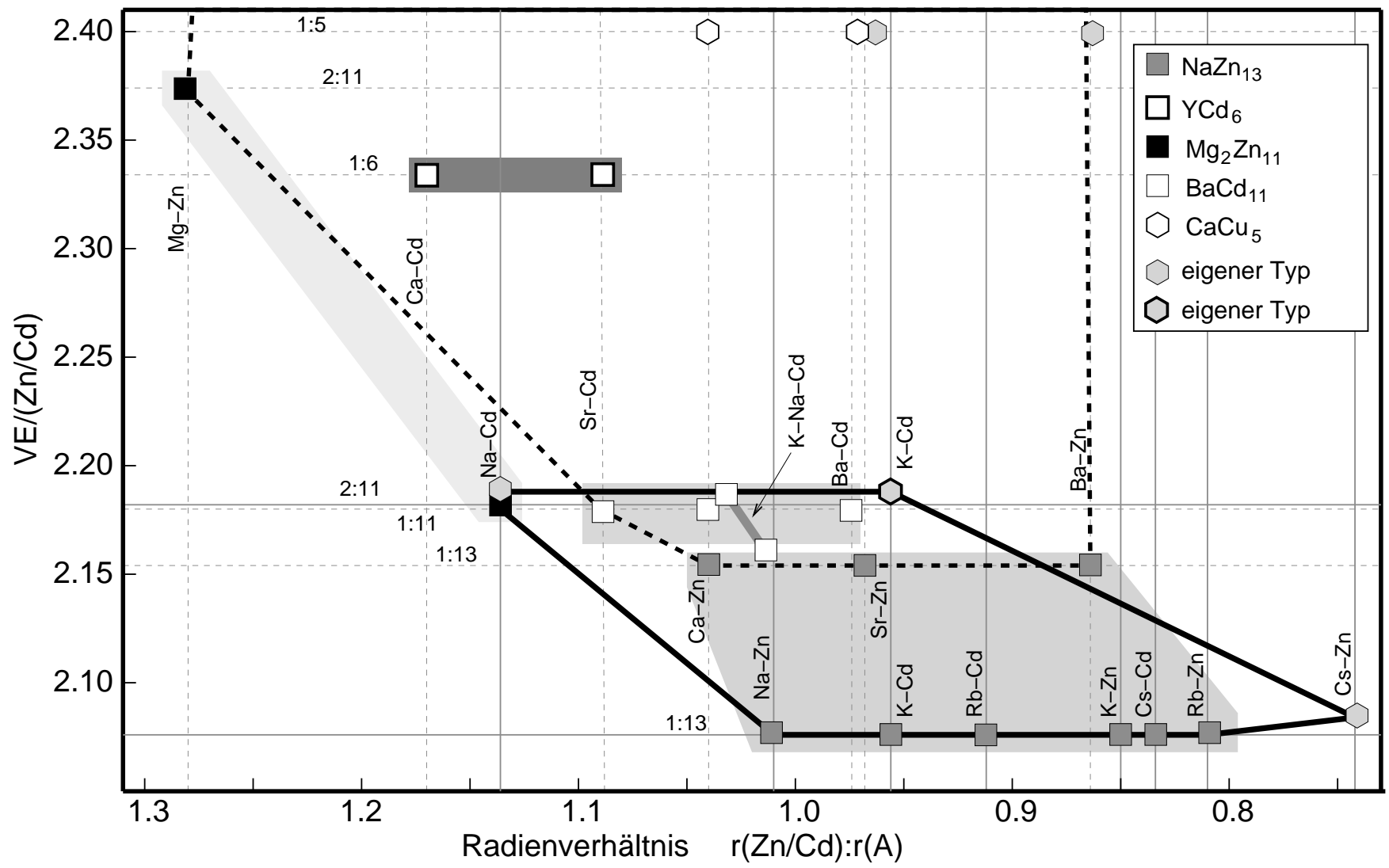


Abb. 6:

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 (Na₂Cd₁₁), CSD 421372 (KNa_{0.87}Cd_{10.13}), CSD
15 421371 (KNa_{0.53}Cd_{10.47}) und CSD 421370 (K₃Cd₁₆) 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 K_3Cd_{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 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 K_3Cd_{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 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) 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 'NaCd₂' [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 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 BaCd_{11} -Struktur zunächst bei hohen Temperaturen von 650°C aus Na/K-reichen Proben als Beiprodukte neben den Alkalimetall-reichsten Cadmiden 'NaCd₂' und K_3Cd_{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 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 Koordinationpolyeder
 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 Koordinationpolyeder 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 Bandstrukturrechnungen 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 K_3Cd_{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 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 'NaCd₂' [10, 11, 12, 13]. Die K-Position zeigt eine deutlich höhere Koordinationszahl von 16+2, die exakt der in der reinen K-Phase K_3Cd_{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 BaCd₁₁-Typ [14] (weisse Quadrate in Abb. 7) tritt dagegen (bei den gleichen
3 Valenzelektronenkonzentrationen wie Na₂Cd₁₁) im Bereich der Radienverhältnisse
4 zwischen 0.973 (BaCd₁₁) und 1.088 (SrCd₁₁), d.h. bei im Vergleich zu *M* größeren *A*-
5 Kationen, auf. Die gemischten Verbindungen KNa_{*x*}Cd_{11-*x*} 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 BaCd₁₁-Typs liegen. Isotyp
9 zu BaCd₁₁ (RR = 0.973, VE/Cd = 2.18) sind z.B. die isovalenzelektronischen
10 Verbindungen CaZn₁₁ [21, 22] (RR = 1.040) und SrCd₁₁ (RR = 1.088) aber auch
11 zahlreiche *Ln*-Zinkide wie CeZn₁₁ (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_{*x*}Cd_{11-*x*} sind die ersten Alkalimetallverbindungen, die im BaCd₁₁-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 'KNaCd₁₀' 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 K₃Cd₁₆ ist geometrisch mit einem Radienverhältnis von 0.956 offensichtlich schon
22 ausserhalb des Existenzbereiches des BaCd₁₁-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 K₃Cd₁₆ und KCd₁₃ 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 NaZn₁₃-Struktur (graue Quadrate in Abb. 7) bzw. im Extremfall Cs-
29 Zn die ebenfalls inkommensurabel modulierte Kanalstruktur von Cs_{1.34}Zn₁₆ 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 MoK_α -Strahlung) Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Die binären Verbindungen $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$ (1), 'NaCd₂' (2) bzw. K_3Cd_{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 'NaCd₂' und K_3Cd_{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, 'NaCd₂' und K_3Cd_{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 'NaCd₂' und K_3Cd_{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*₁-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 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 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 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 $P4/nnc$ 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

Bandstrukturrechnungen

1
2 Für die Cadmide $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$, NaKCd_{10} (als Modellverbindung für $\text{KNa}_x\text{KCd}_{11-x}$ mit $x =$
3 0.9) und K_3Cd_{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_{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_{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 _{max} 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 ₂ Cd ₁₁	1	35.9	1.56	-	-	964.1	8.58 500 Na ₂ Cd ₁₁
'NaCd ₂ '	2	91.8	3.99	-	-	906.2	8.06 500 'NaCd ₂ '
NaKCd ₃	3	57.3	2.49	98.8	2.53	849.1	7.55 650 K ₃ Cd ₁₆ , 'NaCd ₂ ', KNa _x Cd _{11-x}
NaKCd _{4.67}	4	38.2	1.66	67.0	1.71	893.4	7.95 600 K ₃ Cd ₁₆ , 'NaCd ₂ '
NaKCd ₈	5	25.1	1.09	41.3	1.06	934.7	8.32 510 K ₃ Cd ₁₆ , 'NaCd ₂ '
NaKCd ₁₀	6	19.3	0.84	32.7	0.84	946.9	8.42 510 KNa _x Cd _{11-x} ('NaCd ₂ ', K ₃ Cd ₁₆)
NaKCd _{10.5}	7	9.7	0.42	16.5	0.42	473.2	4.21 600 K ₃ Cd ₁₆ , 'NaCd ₂ '
NaKCd ₁₅	8	13.1	0.57	22.1	0.57	967.8	8.61 400 KCd ₁₃ (KNa _x Cd _{11-x} , Na ₂ Cd ₁₁)
Na ₇ K ₃ Cd ₅₅	9	24.0	1.04	18.1	0.46	957.9	8.52 510 KCd ₁₃ , Na ₂ Cd ₁₁ , KNa _x Cd _{11-x}

Tabelle 2: Ausgewählte interatomare Abstände/pm in Na₂Cd₁₁ (oben), KNa_{0,9}Cd_{10,1} (Mitte) und K₃Cd₁₆ (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 $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$, 'KNaCd_{10} ' und K_3Cd_{16} ; (r_{MT} : Muffin-Tin Radius; k_{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_{10} '	K_3Cd_{16}
Strukturtyp		$\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$	BaCd_{11}	eigener
kristallogr. Daten		Tab. 4 und 5		
r_{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 K_3Cd_{16} .

Verbindung		$\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$	$\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$	K_3Cd_{16}
	<i>x</i>	-	0.87(1)	0.53(1)
Strukturtyp		$\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$	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/ 10^6pm^3		881.3(1)	1145.8(1)	1135.6(2)
<i>Z</i>		3	4	
Dichte (röntgenogr.)/ gcm^{-3}		7.25	6.94	7.13
Diffraktometer			Stoe IPDS-II	
			Mo K_α -Strahlung, Graphitmonochromator	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{MoK}\alpha}$		19.5	18.7	19.3
/ mm^{-1}				
θ -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_{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/ 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 K_3Cd_{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 $\text{KNa}_x\text{Cd}_{11-x}$ (BaCd₁₁-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 K_3Cd_{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 $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}$, KNaCd_{10} (Phasenbreite durch grauen Balken angedeutet) und K_3Cd_{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).

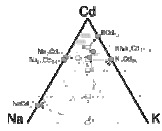


Abbildung 1:

- 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

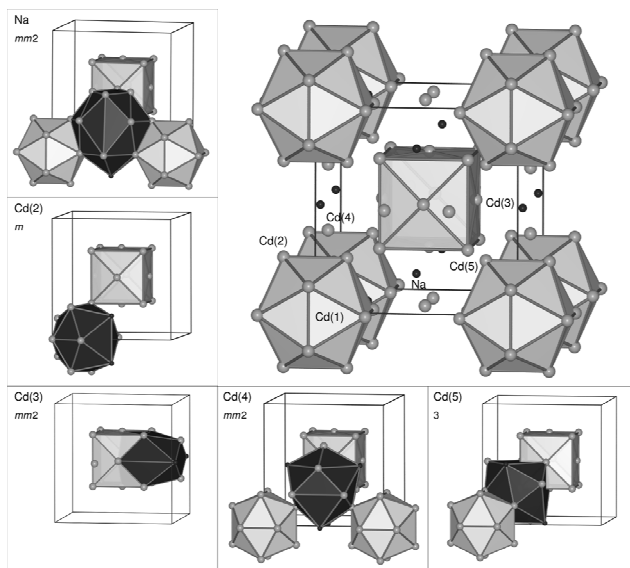


Abbildung 2:

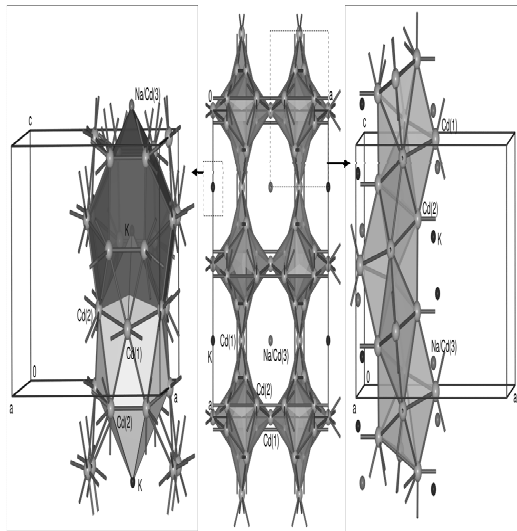


Abbildung 3:

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

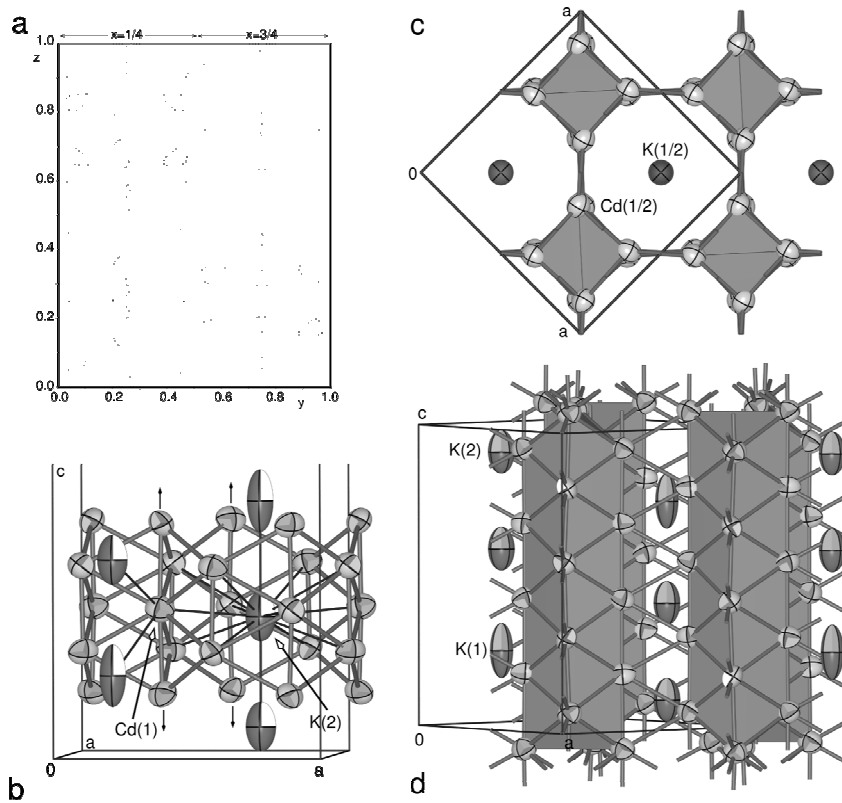


Abbildung 4:

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

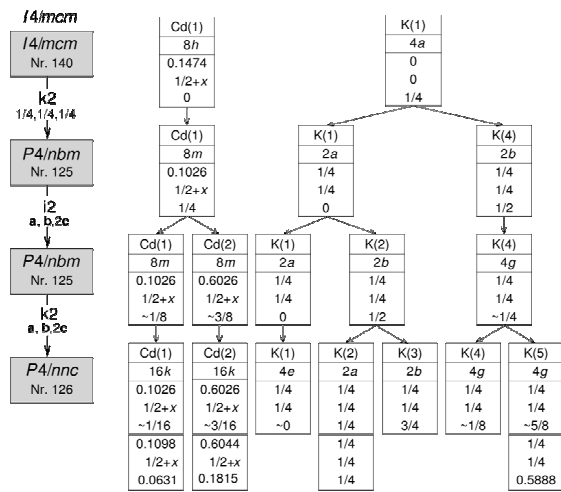


Abbildung 5:

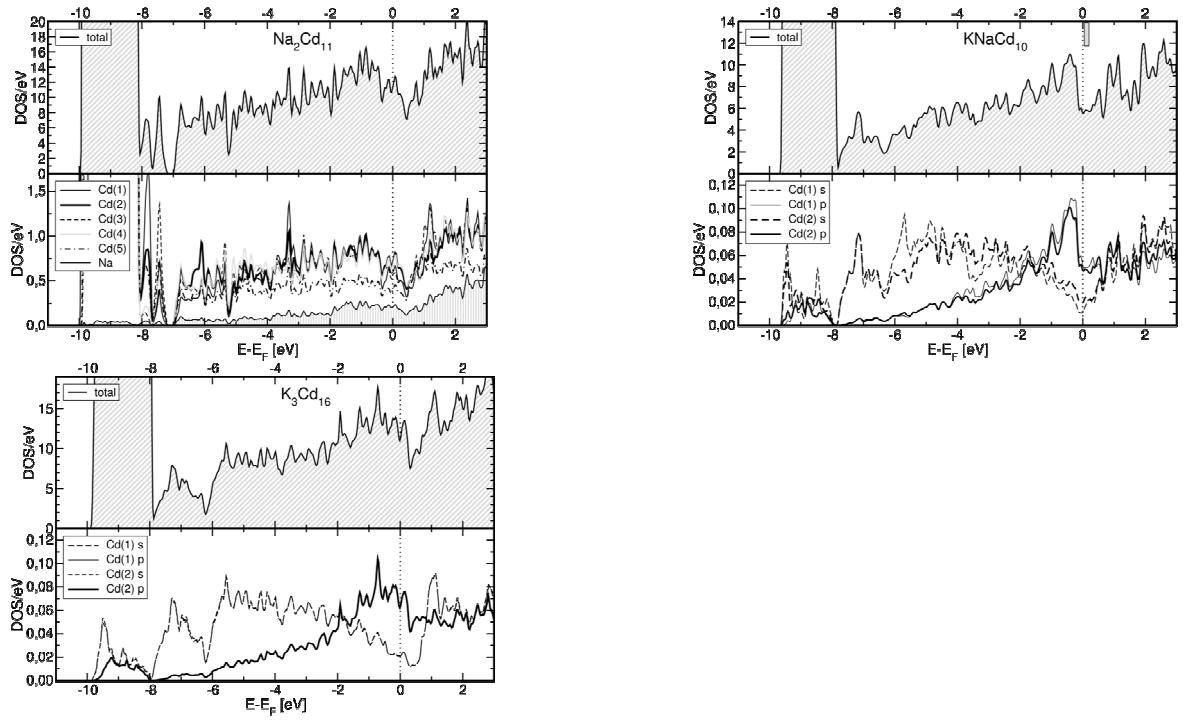


Abbildung 6:

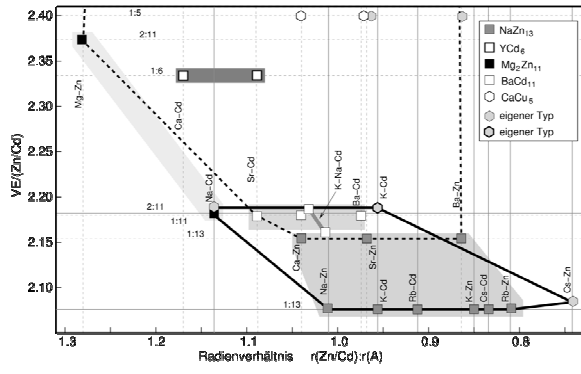


Abbildung 7:

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 (K_3Cd_{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