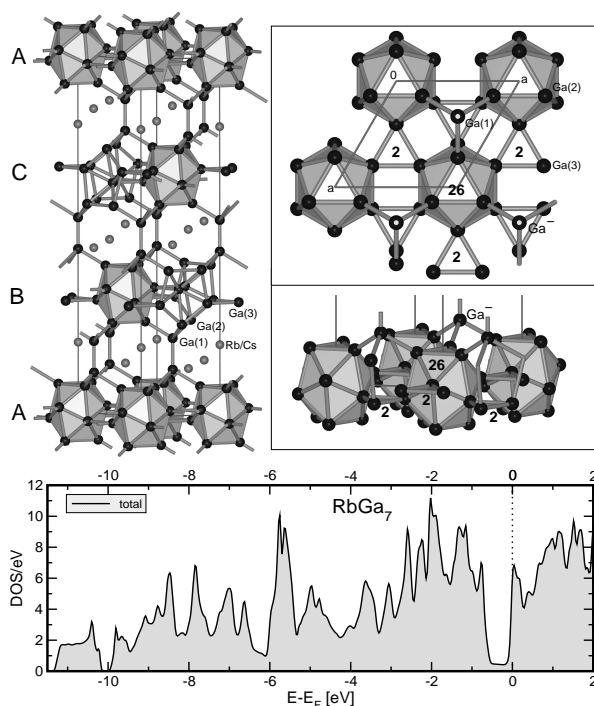


Die Alkalimetall-Gallide $A^I Ga_7$ ($A^I = Rb, Cs$)

Wendorff, M.; Mihajlov, V.; Röhr, C.

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

Die Gallide $RbGa_7$ und $CsGa_7$ bilden die mit Abstand elektronenärmsten Alkalimetall-Triellide überhaupt. Sie waren in der Literatur bisher nur sehr unvollständig beschrieben: Die Struktur von $RbGa_7$ wurde 1981 von *Belin*^[1] monoklin (Raumgruppe $C2/m$) verfeinert. Wenig später wurde auf einen Symmetriefehler und eine mögliche Transformation der Struktur in die rhomboedrische Raumgruppe $R\bar{3}m$ hingewiesen^[2]. $CsGa_7$ sollte nach Pulverdaten isotyp zu $RbGa_7$ kristallisieren^[3]. Die beiden inkongruent schmelzenden Gallide wurden aus Ga-reichen Schmelzen der Elemente in Ta-Ampullen dargestellt und ihre Strukturen mit der Rietveld-Methode aus Röntgen-Pulverdaten verfeinert (trigonal rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}m$, für $A^I = Rb/Cs$: $a = 661.63(3)/662.96(2)$, $c = 2864.2(2)/2909.9(2)$ pm, $R_p = 0.0184/0.0246$, $R_{Bragg} = 0.106/0.103$). Entsprechend des hohen Ga-Gehaltes und der großen Elektronegativität von Gallium besteht eine enge Verwandtschaft zu den Elementmodifikationen von Bor: Wie im α -rhomboedrischen Bor liegen Schichten vor, in denen $Ga(2,3)_{12}$ -Ikosaeder direkt über $Ga(3)_3$ -Dreiecke kondensiert sind. Diese Schichten sind über Hanteln vierbindiger $Ga(1)$ -Atome zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Bei ionischer Zerlegung der Formel $AGa_7 = A_2Ga_{14}$ in zwei A-Kationen



und zwei vierbindige $Ga(1)^-$ -Atome verbleibt (entsprechend der Analogie zu den Bor-Schichten) ein neutrales $Ga(2,3)_{12}$ -Ikosaeder. Dieses folgt aufgrund seiner weiteren Verknüpfung gemäß $\underbrace{26}_{2N+2} + 6 \times \underbrace{2/3}_{\text{Dreiecke}} + \underbrace{6}_{\text{exo-b.}} = 36 \mapsto Ga_{12}^0$ den *Wade*-Regeln. In Übereinstimmung

mit dieser Interpretation nach *Zintl* und *Wade*^[4] zeigt die mit FP-LAPW-Methoden berechnete tDOS zwar ein ausgeprägtes Minimum im Bereich des *Fermi*-Niveaus, eine Bandlücke liegt jedoch nicht vor. Infolge des unvollständigen Elektronentransfers $A \mapsto Ga$ kreuzen steile $Ga(3)-p_y$ artige Bänder das *Fermi*-Niveau und die Depopulation von innerhalb der $Ga(3)_3$ -Ringe antibindenden Zuständen führt insgesamt zu deutlich anderen Verhältnissen der Bindungslängen als im α -rhomboedrischen Bor.

[1] C. Belin, *Acta Crystallogr.* **1981**, B37, 2060. [2] F. H. Herbstein, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.* **1983**, B39, 280. [3] J. H. N. van Vucht, *J. Less-Common Met.* **1985**, 108, 163. [4] R. B. King, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2796.