

## Ikosaedrische Cluster

DOI: 10.1002/ange.200602137

Li<sub>26</sub>-Cluster in der Verbindung Li<sub>13</sub>Na<sub>29</sub>Ba<sub>19</sub>\*\*Volodymyr Smetana, Volodymyr Babizhetskyj,  
Grigori V. Vajenine und Arndt Simon\*

In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl metallreicher Nitride der Erdalkalimetalle entdeckt, insbesondere von Barium in Kombination mit Natrium.<sup>[1]</sup> Es gelang nicht, diese Chemie auf die höheren Homologe von Natrium zu übertragen, dagegen konnten wir einige neue Subnitride in Kombination mit Lithium nachweisen, was dieses Element zu einem vielversprechenden Kandidaten für die Erweiterung dieses Forschungsgebietes macht. Um das Gebiet zu erschließen, sind allerdings ausführliche Kenntnisse über die jeweiligen intermetallischen Systeme erforderlich.

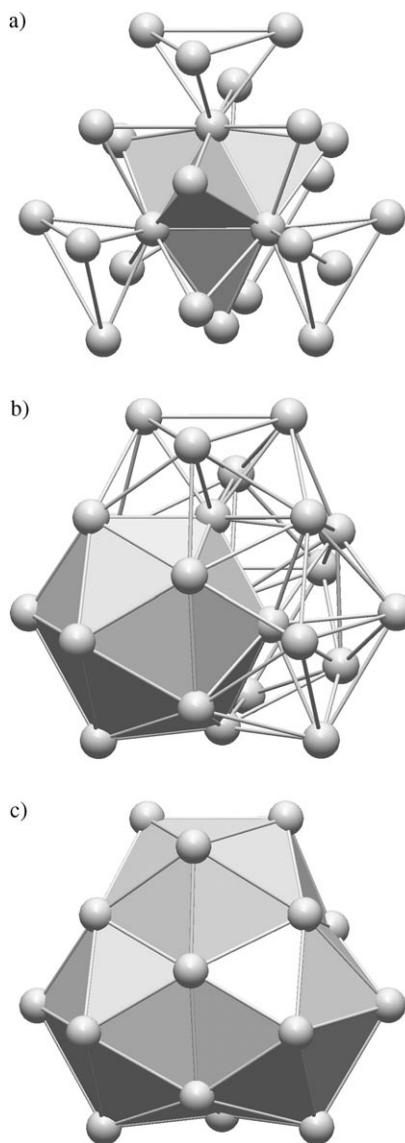
Für das System Na-Ba<sup>[2]</sup> kennt man zwei Verbindungen, Na<sub>2</sub>Ba<sup>[3]</sup> und NaBa<sup>[4]</sup> und für das System Li-Ba eine Verbindung, BaLi<sub>4</sub>.<sup>[5]</sup> Dagegen sind Li und Na im festen Zustand unmischbar.<sup>[6]</sup> Ternäre Verbindungen im System Na-Li-Ba waren bisher unbekannt. Hier berichten wir über die erste solche Verbindung, die darüber hinaus ungewöhnliche Strukturmerkmale aufweist. Einkristalle wurden beim Versuch der Synthese neuer Li-haltiger Subnitride erhalten, und nachdem die Zusammensetzung Li<sub>13</sub>Na<sub>29</sub>Ba<sub>19</sub> erst einmal durch Kristallstrukturanalyse ermittelt war, ließ sich die Titelverbindung auch aus dem entsprechenden Elementgemisch synthetisieren.<sup>[7]</sup>

Li<sub>13</sub>Na<sub>29</sub>Ba<sub>19</sub> kristallisiert in einem neuen Strukturtyp von kubischer Symmetrie.<sup>[8]</sup> Auffälliger Bestandteil der Struktur ist ein aus vier einander durchdringenden Ikosaedern gebildeter Li<sub>26</sub>-Cluster (Abbildung 1). Darin ist ein zentraler Li<sub>4</sub>-Tetraeder von weiteren 4, 6 und 4 × 3 Li-Atomen über den Flächen, Kanten und Ecken umgeben. Für die Gasphase wurde die Existenz derartiger Li<sub>26</sub>-Cluster im Anti-Mackay-Typ<sup>[9,10]</sup> vorausgesagt,<sup>[11]</sup> und isostrukturelle Ar<sub>26</sub><sup>[12]</sup> und Ba<sub>26</sub>-Cluster<sup>[13]</sup> wurden anhand der Clusterverteilung in Massenspektren postuliert. Im Festkörper ist der M<sub>26</sub>-Cluster mit gleicher Topologie von γ-Messing (Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>)<sup>[14]</sup> bekannt, wird darin jedoch von verschiedenen Atomen gebildet; dies gilt auch für Li<sub>26-x</sub>Ag<sub>x</sub>-Cluster in Ag<sub>4</sub>Li<sub>9</sub>.<sup>[15]</sup> Nach unserem Kenntnisstand ist Li<sub>13</sub>Na<sub>29</sub>Ba<sub>19</sub> das erste Beispiel mit homoatomaren M<sub>26</sub>-Clustern im Festkörper.

[\*] Dipl.-Chem. V. Smetana, Dr. V. Babizhetskyj, Dr. G. V. Vajenine, Prof. Dr. A. Simon

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)  
Fax: (+49) 711-689-1642  
E-Mail: a.simon@fkf.mpg.deDr. G. V. Vajenine  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Stuttgart  
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)

[\*\*] Wir danken Dr. C. Hoch für die Aufnahme der Einkristalldaten und Dr. J. Köhler für hilfreiche Diskussionen.

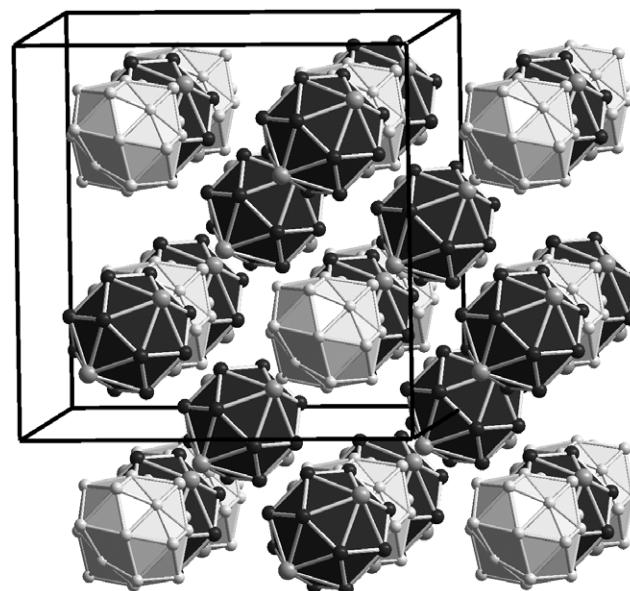


**Abbildung 1.** Tetraederstern- (TS, a) und Ikosaeder-Fragmente (I, b) des  $\text{Li}_{26}$ -Clusters (c) in  $\text{Li}_{13}\text{Na}_{29}\text{Ba}_{19}$ .

Das aus 4+4 Metallatomen gebildete Zentrum des  $\text{Li}_{26}$ -Clusters wird als Tetraederstern (TS)<sup>[16]</sup> bezeichnet. Dessen Überdachung durch sechs einzelne Li-Atome und vier Dreiecke aus Li-Atomen ergibt die oben erwähnte Anordnung aus vier einander durchdringenden zentrierten  $\text{Li}_{13}$ -Ikosaedern (I). Die Strukturen einer Vielzahl kristalliner und quasikristalliner intermetallischer Phasen lassen sich sowohl auf der Basis von TS<sup>[17]</sup> als auch auf der von I<sup>[18]</sup> systematisieren. Ikosaedrische  $\text{Li}_{13}$ -Fragmente finden sich gleichfalls im binären  $\text{BaLi}_4$ ; über Flächenverknüpfung bilden sie hier unendliche Ketten. In den Strukturen von  $\text{Na}_2\text{Ba}$  und  $\text{NaBa}$  sind die Na-Atome (verzerrt) ikosaedrisch umgeben. Die Struktur von  $\text{NaBa}$  lässt sich auch elegant mit einem TS-Gerüst<sup>[17]</sup> beschreiben.

Das TS-Polyeder besteht aus 5 und das I-Polyeder aus 20 flächenverknüpften nicht regulären Tetraedern; im  $\text{Li}_{26}$ -Cluster sind es 57. Derartige dichte Tetraederpackungen in intermetallischen Strukturen wurden von Frank und Kasper

früh erkannt, deren Systematisierung sich auch für eine Beschreibung der Umgebungen der Natrium- und Bariumatome in  $\text{Li}_{13}\text{Na}_{29}\text{Ba}_{19}$  gut verwenden lässt. Während die Na-Atome ikosaedrisch koordiniert sind, bilden größere Frank-Kasper-Polyeder<sup>[19]</sup> aus 15–17 Atomen die Umgebungen der Ba-Atome. Die  $\text{Li}_{26}$ -Cluster nehmen die Lagen der kubisch dichten Kugelpackung ein (Lage A), und die Ba- und Na-Atome füllen die Zwischenräume (Abbildung 2). Alle Ok-



**Abbildung 2.** Fcc-Anordnung der  $\text{Li}_{26}$ -Cluster (hellgrau) in  $\text{Li}_{13}\text{Na}_{29}\text{Ba}_{19}$ . Oktaedrische und die Hälfte der tetraedrischen Lücken sind durch  $\text{BaBa}_4\text{Na}_{12}$ -Polyeder (dunkelgrau) besetzt. Die übrigen Na- und Ba-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die kubische Elementarzelle von  $\text{Li}_{13}\text{Na}_{29}\text{Ba}_{19}$  ist eingezeichnet.

taederlücken in der Kugelpackung (Lage O) und die Hälfte der Tetraederlücken (Lage T) sind mit  $\text{BaBa}_4\text{Na}_{12}$ -Polyedern wie im LiAlSi-Typ<sup>[20,21]</sup> besetzt, entsprechend einer aufgefüllten Zinkblende- oder Kochsalzstruktur. Die Formulierung als  $(\text{Li}_{26})_4^A(\text{BaBa}_4\text{Na}_{12})_4^O(\text{BaBa}_4\text{Na}_{12})_4^T \cong \text{Li}_{13}\text{Na}_{12}\text{Ba}_5$  erfasst nur 5 von 19 Ba-Atomen und 12 von 29 Na-Atomen. Die übrigen Atome füllen den verbleibenden Raum so, dass eine dichte Tetraederpackung resultiert.

Die  $\text{Li}_{26}$ -Cluster sind jeweils von einem Käfig aus 28 Ba-Atomen umgeben, der aus 16 Drei- und 12 Fünfecken gebildet wird. Die Fünfecke sind nach innen von Li-Atomen aus der Peripherie des  $\text{Li}_{26}$ -Clusters und nach außen von Na-Atomen überdacht. Diese Atome haben die einzigen Li-Na-Kontakte in der Kristallstruktur, in der alle übrigen Li- und Na-Atome, ganz im Einklang mit der eingangs erwähnten Unmischbarkeit dieser Elemente, streng voneinander getrennt sind.

Die Abstände Li-Li (2.94(7)–3.34(2) Å) und Na-Na (3.54(1)–3.78(1) Å) sind etwas kleiner als die Summen der jeweiligen Metallradien, sie liegen jedoch noch im Bereich der Werte für  $\text{BaLi}_4$ <sup>[5]</sup> und  $\text{Na}_2\text{Ba}$ .<sup>[3]</sup> Im einzigen vorhandenen Li-Na-Kontakt unterschreitet der Abstand (3.19(3) Å) die Summe der Metallradien (3.37 Å). Alle übrigen Kontaktab-

stände, Li-Ba (3.84(3)–4.07(3) Å), Na-Ba (3.98(1)–4.48(1) Å) und Ba-Ba (4.405(1)–4.461(1) Å) entsprechen weitgehend den Summen der jeweiligen Metallradien. Das Volumen von  $\text{Li}_{13}\text{Na}_{29}\text{Ba}_{19}$  ist geringfügig (–3 %) kleiner als die Summe der entsprechenden Elementvolumina, wie dies für Legierungen der elektropositiven Elemente untereinander typisch ist (Tabelle 1).

**Tabelle 1:** Kristallvolumen pro Formeleinheit bei Raumtemperatur für Li, Na, Ba und ihre Verbindungen.

Material	$V = V_{\text{Zelle}}/Z [\text{\AA}^3]$	$\Delta V^{[a]}$ [%]	Lit.
Li	21.61	–	[22]
Na	39.50	–	[22]
Ba	63.44	–	[22]
NaBa	102.84	–0.1	[4]
$\text{Na}_2\text{Ba}$	142.00	–0.3	[3]
$\text{BaLi}_4$	156.02	+4.1	[5]
$\text{Li}_{13}\text{Na}_{29}\text{Ba}_{19}$	2553.1	–3.0	diese Arbeit

[a] Die prozentuale Volumenänderung  $\Delta V$  für  $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{Ba}_z$  wird definiert als  $100[V(\text{Li}_x\text{Na}_y\text{Ba}_z) - xV(\text{Li}) - yV(\text{Na}) - zV(\text{Ba})]/[xV(\text{Li}) + yV(\text{Na}) + zV(\text{Ba})]$ .

Es bleibt die Frage, ob es Verbindungen des Lithiums mit aus Ikosaedern gebildeten Clustern gibt, die noch größer als jene in  $\text{Li}_{13}\text{Na}_{29}\text{Ba}_{19}$  sind. Im Prinzip lässt sich die dichte Tetraederpackung unter Bildung größerer Anti-Mackay-Typ-Cluster fortsetzen, beispielsweise mit 13 einander durchdringenden  $\text{Li}_{13}$ -Ikosaedern in einem  $\text{Li}_{45}$ -Cluster,<sup>[9,10]</sup> analog zu  $\text{M}_{45}$ -Clustern in  $\text{Mg}_2\text{Al}_5\text{Cu}_6$  und  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ .<sup>[23–25]</sup> Nach Berechnungen für die Gasphase steigt bei Vergrößerung der Li-Cluster jedoch die Spannung, sodass eher Cluster vom Mackay-Typ gebildet werden, gefolgt von der fcc-Struktur<sup>[11]</sup> und schließlich der bcc-Struktur des elementaren Lithiums.

Eingegangen am 29. Mai 2006

Online veröffentlicht am 9. August 2006

**Stichwörter:** Barium · Clusterverbindungen · Intermetallische Phasen · Lithium · Natrium

- [1] A. Simon in *Molecular Clusters of the Main Group Elements* (Hrsg.: M. Driess, N. Nöth), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 246–266.
- [2] F. A. Kanda, R. M. Stevens, D. V. Keller, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 3867–3872.
- [3] G. J. Snyder, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 189–192.
- [4] G. J. Snyder, A. Simon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1159–1160.
- [5] F. E. Wang, F. A. Kanda, C. F. Miskell, A. J. King, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 24–31.
- [6] *Binary Alloy Phase Diagrams* (Hrsg.: T. B. Massalski), ASM, Metals Park, **1986**, S. 1491–1492.
- [7] Probe A: 476 mg metallisches Ba (Merck, 99 %, zweimal destilliert, zwischendurch auf 1270 K im Vakuum erhitzt, um Wasserstoffspuren zu entfernen), 12 mg metallisches Ca (Merck, 99 %, zweimal destilliert) 129 mg  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$  (umkristallisiert und getrocknet unter Vakuum), 28 mg metallisches Li (Merck, 99 %) und 1200 mg Na-K-Legierung (69 At.-% Na), wurden in einer Tantal-Ampulle im Handschuhkasten unter Ar eingewogen. Die
- [8] Die Struktur von  $\text{Li}_{13}\text{Na}_{29}\text{Ba}_{19}$  wurde anhand von Einkristalldaten (Einkristall aus der Probe A) bestimmt. Die Beugungsaufnahmen wurden an einem STOE-IPDS-I-Diffraktometer aufgenommen (Kristallgröße  $0.12 \times 0.13 \times 0.14 \text{ mm}^3$ , kubisch, Raumgruppe  $\text{F}\bar{4}3m$ ,  $a = 27.335(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 20424(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.189 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 42.0^\circ$ ,  $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.56086 \text{ \AA}$ ,  $\omega$ - $\theta$ -Scan, gemessen bei  $293(2) \text{ K}$ , 25544 gemessene und 1321 unabhängige Reflexe, empirische Absorptionskorrektur mit  $\mu = 3.872 \text{ mm}^{-1}$ ). Die Kristallstruktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS 97<sup>[28]</sup>) und eine Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung (anisotrop für alle Ba- und Na-Atome) auf  $F^2$  (SHELXL 97<sup>[29]</sup>) durchgeführt: 65 Parameter verfeinert,  $R1(I > 2\sigma(I)) = 0.0307$ ,  $wR2(I > 2\sigma(I)) = 0.0483$ ,  $R1$  (alle Daten) = 0.0484,  $wR2$  (alle Daten) = 0.0513, GOF = 1.006. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-416631 angefordert werden.
- [9] K. H. Kuo, *Struct. Chem.* **2002**, *13*, 221–230.
- [10] J. P. K. Doye, D. J. Wales, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 4233–4243.
- [11] M.-V. Sung, R. Kawai, J. H. Weare, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 3552–3555.
- [12] I. A. Harris, R. S. Kidwell, J. A. Northby, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 2390–2393.
- [13] D. Rayane, P. Melinon, B. Cabaud, A. Hoareau, B. Tribollet, M. Broyer, *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 6056–6059.
- [14] J. K. Brandon, R. Y. Brizard, P. C. Chieh, R. K. McMillan, W. B. Pearson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 1412–1417.
- [15] L. Arnberg, S. Westman, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 1748–1750.
- [16] K. Schubert, *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*, Springer, Berlin, **1964**, S. 150.
- [17] U. Häussermann, C. Svensson, S. Lidin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3867–3880.
- [18] G. Kreiner, H. F. Franzen, *J. Alloys Compd.* **1995**, *221*, 15–36.
- [19] F. C. Frank, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.* **1958**, *11*, 184–190.
- [20] H. Nowotny, F. Holub, *Monatsh. Chem.* **1960**, *91*, 877–887.
- [21] L. Spina, Y. Z. Jia, B. Ducourant, M. Tillard, C. Belin, *Z. Kristallogr.* **2003**, *218*, 740–746.
- [22] F. S. Galasso, *Structure and Properties of Inorganic Solids*, Pergamon, Oxford, **1970**, S. 28.
- [23] S. Samson, *Acta Chem. Scand.* **1949**, *3*, 809–834.
- [24] S. Samson, *Acta Chem. Scand.* **1949**, *3*, 835–843.
- [25] L. Pauling, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 365–368.

Ampulle wurde unter Schutzgas mit einem elektrischen Lichtbogen zugeschweißt und in eine Duran-Glasampulle eingeschmolzen. Um das Azid zu zersetzen, wurde die Reaktionsmischung mit  $10 \text{ K}\text{h}^{-1}$  auf 670 K erhitzt und fünf Tage bei dieser Temperatur gehalten. Dann wurde sie mit  $1 \text{ K}\text{h}^{-1}$  auf 390 K abgekühlt und einen Monat lang bei dieser Temperatur aufbewahrt. Das dabei entstandene Produkt mit überschüssiger flüssiger Na-K-Legierung wurde in eine Presse überführt, in der der größte Teil der Flüssigkeit bei 5 kbar durch ein kleines Loch ausgepresst wurde. Das spröde metallische Produkt bestand nach Röntgenaufnahmen aus ungefähr gleichen Mengen  $\text{Li}_{13}\text{Na}_{29}\text{Ba}_{19}$  und  $\text{Na}_{14}\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$ .<sup>[26]</sup> Probe B: Metallisches Ba, Na (Merck, 99 %) und Li wurden im Verhältnis 2:3:1 gemischt, in Tantal- und Duran-Ampullen unter Ar wie oben beschrieben eingeschmolzen, zehn Tage bei 670 K gehalten und mit  $1 \text{ K}\text{h}^{-1}$  auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach röntgenografischer Untersuchung enthielt das Produkt ca. 60 Gew.-%  $\text{Li}_{13}\text{Na}_{29}\text{Ba}_{19}$ , verunreinigt durch NaBa. Die Handhabung der Ausgangsmaterialien und Produkte erfolgte stets unter gereinigtem Argon in einem Handschuhkasten. Temperaturabhängige Guinier-Aufnahmen<sup>[27]</sup> zeigen, dass  $\text{Li}_{13}\text{Na}_{29}\text{Ba}_{19}$  ab 410 K zerfällt.

- [8] Die Struktur von  $\text{Li}_{13}\text{Na}_{29}\text{Ba}_{19}$  wurde anhand von Einkristalldaten (Einkristall aus der Probe A) bestimmt. Die Beugungsaufnahmen wurden an einem STOE-IPDS-I-Diffraktometer aufgenommen (Kristallgröße  $0.12 \times 0.13 \times 0.14 \text{ mm}^3$ , kubisch, Raumgruppe  $\text{F}\bar{4}3m$ ,  $a = 27.335(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 20424(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.189 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 42.0^\circ$ ,  $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.56086 \text{ \AA}$ ,  $\omega$ - $\theta$ -Scan, gemessen bei  $293(2) \text{ K}$ , 25544 gemessene und 1321 unabhängige Reflexe, empirische Absorptionskorrektur mit  $\mu = 3.872 \text{ mm}^{-1}$ ). Die Kristallstruktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS 97<sup>[28]</sup>) und eine Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung (anisotrop für alle Ba- und Na-Atome) auf  $F^2$  (SHELXL 97<sup>[29]</sup>) durchgeführt: 65 Parameter verfeinert,  $R1(I > 2\sigma(I)) = 0.0307$ ,  $wR2(I > 2\sigma(I)) = 0.0483$ ,  $R1$  (alle Daten) = 0.0484,  $wR2$  (alle Daten) = 0.0513, GOF = 1.006. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-416631 angefordert werden.
- [9] K. H. Kuo, *Struct. Chem.* **2002**, *13*, 221–230.
- [10] J. P. K. Doye, D. J. Wales, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 4233–4243.
- [11] M.-V. Sung, R. Kawai, J. H. Weare, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 3552–3555.
- [12] I. A. Harris, R. S. Kidwell, J. A. Northby, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 2390–2393.
- [13] D. Rayane, P. Melinon, B. Cabaud, A. Hoareau, B. Tribollet, M. Broyer, *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 6056–6059.
- [14] J. K. Brandon, R. Y. Brizard, P. C. Chieh, R. K. McMillan, W. B. Pearson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 1412–1417.
- [15] L. Arnberg, S. Westman, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 1748–1750.
- [16] K. Schubert, *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*, Springer, Berlin, **1964**, S. 150.
- [17] U. Häussermann, C. Svensson, S. Lidin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3867–3880.
- [18] G. Kreiner, H. F. Franzen, *J. Alloys Compd.* **1995**, *221*, 15–36.
- [19] F. C. Frank, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.* **1958**, *11*, 184–190.
- [20] H. Nowotny, F. Holub, *Monatsh. Chem.* **1960**, *91*, 877–887.
- [21] L. Spina, Y. Z. Jia, B. Ducourant, M. Tillard, C. Belin, *Z. Kristallogr.* **2003**, *218*, 740–746.
- [22] F. S. Galasso, *Structure and Properties of Inorganic Solids*, Pergamon, Oxford, **1970**, S. 28.
- [23] S. Samson, *Acta Chem. Scand.* **1949**, *3*, 809–834.
- [24] S. Samson, *Acta Chem. Scand.* **1949**, *3*, 835–843.
- [25] L. Pauling, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 365–368.

- [26] U. Steinbrenner, A. Simon, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 595–597;  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 552–554.
- [27] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* **1971**, *4*, 138–145.
- [28] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1997**.
- [29] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1997**.