

Ein neuer Typ quaternärer Oxometallate: $K_3Na_2[InO_4]$ [1]

H. Glaum und R. Hoppe*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Justus-Liebig-Universität Gießen,
D-W-6300 Gießen, Bundesrepublik Deutschland

A New Type of Quaternary Oxometallates: $K_3Na_2[InO_4]$

Abstract. With $K_3Na_2[InO_4]$ the first example of new kind of oxides of the type $A_3A'_2[MO_4]$ with $R(A) > R(A')$ was prepared in form of colourless single crystals by oxidation of the intermetallic compound "KNaIn₂". Intimate mixtures of the educts (K_2O_2 : "K_{0.5}Na_{0.5}In" = 1.2:1) were heated in sealed Ag-tubes (380 °C, 2 d, then 480 °C, 5 d). $K_3Na_2[InO_4]$ crystallizes monoclinic (P 2₁/n) with $a = 1012.6$ pm, $b = 969.9$ pm, $c = 725.4$ pm, $\beta = 91.02^\circ$; $Z = 4$. The crystal structure was elucidated by four-circle diffractometer (PW 1100, Ag-K α , 6047 $I_o(hkl)$, $R = 7.3\%$, $R_w = 4.4\%$). The new typ forms a very complicated 3-dimensional network $\infty\{Na_2InO_4\}$ stuffed by 3 K^+ . The Madelung part of lattice energy, MAPLE, is calculated and discussed.

Keywords. Oxoindate; $K_3Na_2[InO_4]$; Structure; MAPLE; Charge distribution.

Einleitung

Wir kennen inzwischen viele Oxide des Typs A_5MO_4 bzw. $A_{5-x}A'_xMO_4$, wobei A bzw. A' ein Alkalimetall und M ein Element der dritten Hauptgruppe (Al–Tl) ist. Bei allen diesen Oxiden, aber auch bei anderen Typen wie $A_{3-x}A'_xMO_3$ mit z. B. $M = Ga$, war ein Prinzip durchgängig zu erkennen: Stets ist die Zahl der „kleinen“ Alkalimetallionen größer als die der „großen“. Wir nennen $K_2Na_4[(GaO_3)_2]$ [2] und $Cs_2Na_{10}[(GaO_3)_4]$ [3], $KNa_4[GaO_4]$, $CsK_4[GaO_4]$, $Na_2Li_3[GaO_4]$, $K_2Li_3[GaO_4]$ und $K_2Na_3[TiO_4]$ [4], $K_2Na_3[InO_4]$ [5] sowie die kürzlich dargestellten Oxide $Rb_2Na_3[InO_4]$, $Cs_2Na_3[InO_4]$ und $Cs_2Na_3[TiO_4]$ [6].

Bislang war kein Gegenbeispiel wie z. B. Cs_4LiMO_4 bekannt. Alle Versuche zur Synthese solcher Oxide in Form von Einkristallen scheiterten. Blickt man in die benachbarte vierte Hauptgruppe, so gibt es dort jedoch mit $K_3Li[SiO_4]$ [7] bzw. $K_3Na[SnO_4]$ [8] tatsächlich mehrere Beispiele dieser Art.

Die Mißerfolge könnten auf unzureichend gewählten Synthesewegen beruhen. Daher wurde nach neuen präparativen Möglichkeiten gesucht. (Viele Versuche, durch Tempern inniger Gemenge der binären Oxide oder die sonst so erfolgreichen Austauschreaktionen, Oxide wie $K_3Na_2[InO_4]$ zu erhalten, führten nicht zum Erfolg.) Schließlich wurde das bereits bei der Darstellung ternärer Verbindungen wie

* Professor Edwin Hengge zum 60. Geburtstag am 21. Juli 1990 gewidmet

Na_5InO_4 [12] erfolgreiche Prinzip der Oxydation intermetallischer Phasen eingesetzt.

Darstellung und Eigenschaften der Präparate

Zur Präparation von Kristallen der neuen quaternären Verbindung $\text{K}_3\text{Na}_2[\text{InO}_4]$ wurde der ungewöhnliche Ausgangsstoff „ KNaIn_2 “ eingesetzt. Diese intermetallische Phase (die Guinier-Aufnahmen waren frei von NaIn - und KIn -Reflexen; eine weitere Untersuchung erfolgte noch nicht) wurde durch Zusammenschmelzen von KIn und NaIn [dargestellt nach Zintl [9]–[11] aus In (Fluka AG, 99.999%) und met. Na bzw. K (Riedel-de-Häen, zur Nachreinigung durch Seigern von Oxidkrusten befreit)] gewonnen.

Unser Ziel war, hierdurch die sonst bei der Oxydation von NaIn sehr leicht erfolgende Bildung von $\alpha\text{-Na}_5\text{InO}_4$ [12] zu umgehen und gleichzeitig die zusätzliche Komponente (K) für die quaternäre Verbindung „molekular verteilt“ einzubringen. Die besten Ergebnisse lieferte die Oxydation mit K_2O_2 (molares Verhältnis K_2O_2 : „ $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{In}$ “ = 1.2 : 1).

Innig verriebene Gemenge der Ausgangskomponenten wurden in verschlossenen Ag -Bomben (diese in Duran-Ampullen) 5 Tage bei 480°C getempert. Der Aufheizvorgang wurde bis zu einer Temperatur von 380°C mit $10^\circ/\text{h}$ ausgeführt. Die Proben wurden dann (zur Vermeidung von Wandreaktionen) für zwei Tage getempert. Die Steigerung der Temperatur (mit $5^\circ/\text{h}$) auf 480°C diente der Vervollständigung des Kristallisationsprozesses. Allerdings tritt in diesem Bereich bereits merklicher Zerfall der Produkte in einfache, offensichtlich stabilere Verbindungen wie Alkalioxid und NaInO_2 ein. Der Abheizvorgang wurde mit ähnlicher Geschwindigkeit vorgenommen.

Immer wurden inhomogene Produkte aus hellgelben und farblosen, meist mikrokristallinen Bestandteilen erhalten. Darunter fanden sich allerdings stets farblose, quaderförmige Kristalle von $\text{K}_3\text{Na}_2[\text{InO}_4]$. Die feuchtigkeitsempfindlichen Proben sind in verdünnter Salzsäure ohne Rückstand löslich.

Röntgenographische Untersuchungen

Aufgrund der vorliegenden Mengenverhältnisse von $\text{K}_3\text{Na}_2\text{InO}_4$ und der stets vorhandenen anderen Reaktionsprodukte war eine befriedigende Bestimmung der Gitterkonstanten aus Pulverdaten noch nicht möglich (vgl. weiter unten).

Farblose Einkristalle wurden unter (mit Na -Draht getrocknetem und entgastem) Paraffinöl mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops ausgesucht. Die Gitterkonstanten sind:

$$a = 1012.6, \quad b = 969.9, \quad c = 725.4 \text{ pm}, \quad \beta = 91.02^\circ.$$

(Bedingt durch die Messung auf einem Vierkreisdiffraktometer PW 1100 war eine Bestimmung der Standardabweichungen nicht möglich.)

Zur Ermittlung der Auslöschungsbedingungen und damit Bestimmung der Raumgruppe wurde der „beste“ Kristall für folgende Röntgenaufnahmen (Mo-K_α) verwendet: Drehkristallaufnahme um $[001]$, Weissenbergaufnahmen ($hk0$ und $hk1$), Präzessionsaufnahmen ($0kl$, $1kl$, $h0l$, $h1l$). Deren Auswertung entspricht den angeführten Gitterkonstanten.

Die Auslöschungsbedingungen verweisen auf die monokline, zentrische Raumgruppe Nr. 14 in der Aufstellung $\text{P}2_1/\text{n}$. Die sich anschließende Messung am Vierkreisdiffraktometer und die darauf basierende Strukturaufklärung konnten dieses Ergebnis bestätigen.

Tabelle 1. $K_3Na_2[InO_4]$: kristallographische und analytische Daten

Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zahl der Formeleinheiten	$Z=4$
Gitterkonstanten (Vierkreisdiffraktometer-Daten, pm)	$a=1012.6$ $b=969.9$ $c=725.4$ $\beta=91.02^\circ$
Molares Volumen (röntgenographisch, $cm^3 mol^{-1}$)	107.2
Molares Volumen (Summe der Ausgangsoxide, $cm^3 mol^{-1}$)	104.5
Dichte (röntgenographisch bestimmt, $g cm^{-3}$)	3.19
Kristallform, -farbe	Quaderförmig, farblos
Datensammlung	Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100, Graphitmonochromator, $Ag-K\alpha$ -Strahlung ($\lambda=56.09$ pm); ω -scan; Scangeschwindigkeit $0.07^\circ/s$; Scanbreite 2.1° ; $3^\circ \leq \Theta \leq 30^\circ$; $F(000)=608$; $\mu=47.34 cm^{-1}$
Datenkorrekturen	Untergrund, Polarisations-, Lorentzfaktor, Absorption
Datenstatistik	6047 $I_o(hkl)$ wurden vermessen, davon 2840 symmetrieunabhängig, 2583 mit $ F_o \geq 2\sigma F_o $ wurden verwendet; 95 freie Parameter
Strukturbestimmung	Programmsystem SHELXS-86: Pattersonsynthese (In^{3+}), Programmsystem SHELX-76: Differenz-Fourier-Synthesen (K^+ , Na^+ und O^{2-}); Full-Matrix-Least-Squares-Verfeinerungen, $R=7.3\%$; $R_w=4.4\%$ ($k=1.3705$; $g=10^{-5}$)

Die Sammlung der 6047 $I_o(hkl)$ -Werte erfolgte auf einem Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100. Hieraus wurden I_o -Daten für 2840 symmetrieunabhängige Reflexe bestimmt. Eine Pattersonsynthese lieferte die Lagen von In^{3+} in 4(e). Die Ermittlung der Lageparameter der übrigen Teilchen, ebenfalls auf 4(e)-Positionen, sowie die Optimierung der Werte für In^{3+} erfolgte durch Differenz-Fourier-Synthesen. Schließlich erhielt man als Zuverlässigkeitswerte: $R=7.3\%$ ($R_w=4.4\%$).

Die endgültigen Lageparameter und „anisotropen“ Temperaturfaktoren zeigt Tab. 1. Eine Übersicht über die Verfahren zur Strukturbestimmung sowie kristallographische und analytische Daten gibt Tab. 2.

Beschreibung der Kristallstruktur

Mit dem neuen Oxid $K_3Na_2[InO_4]$ wurde nicht nur ein weiteres quaternäres Alkalioxoindat mit isolierten InO_4 -Tetraedern, sondern der erste Vertreter des bislang unbekanntens Typs $A_3A'_2[MO_4]$ mit $A=K-Cs$, $A'=Li, Na$ erhalten. Dem Aufbau liegt gemäß (K 1) (K 2) (K 3) (Na 1) (Na 2) In (O 1) (O 2) (O 3) (O 4) das Einfache des Formelmotivs (bei $Z=4$) zugrunde. Der völlig neue Strukturtyp zeichnet sich durch eine Raumnetzstruktur ${}^3_\infty\{Na_2InO_4\}$ aus.

Die Motive der gegenseitigen Zuordnung, die naiv abgezählten Koordinationszahlen (CN), Effektive Koordinationszahlen, ECoN und Mittlere Fiktive Ionenradien, MEFIR [15] gibt Tab. 3.

Tabelle 2. $K_3Na_2[InO_4]$: Lageparameter ($P2_1/n$) und „anisotrope“ Temperaturfaktoren (in Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle), Koeffizienten der Temperaturfaktoren in pm^2 . Der „anisotrope“ Temperaturfaktor hat die Form: $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$

Atom		x/a	y/b	z/c			
In	4e	0.2290 (0)	0.8662 (0)	0.0242 (1)			
K 1	4e	0.8375 (1)	0.2452 (1)	0.3963 (2)			
K 2	4e	0.6023 (1)	0.3375 (1)	0.6733 (2)			
K 3	4e	0.9828 (1)	0.4938 (1)	0.7633 (2)			
Na 1	4e	0.7251 (2)	0.4330 (2)	0.0400 (3)			
Na 2	4e	0.4918 (2)	0.6655 (2)	0.7444 (3)			
O 1	4e	0.4076 (3)	0.2066 (3)	0.5133 (5)			
O 2	4e	0.0839 (3)	0.2878 (4)	0.5144 (5)			
O 3	4e	0.7098 (4)	0.5810 (4)	0.8005 (5)			
O 4	4e	0.1821 (4)	0.0223 (4)	0.8435 (6)			
		U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
In		90 (1)	110 (1)	101 (1)	-4 (1)	-1 (1)	1 (1)
K 1		174 (5)	258 (6)	208 (6)	39 (5)	-13 (5)	-9 (4)
K 2		337 (7)	282 (7)	179 (6)	39 (5)	-52 (5)	-164 (5)
K 3		235 (6)	198 (5)	223 (6)	12 (5)	-20 (5)	-14 (4)
Na 1		225 (10)	167 (9)	140 (10)	27 (9)	1 (8)	37 (9)
Na 2		128 (9)	240 (12)	163 (10)	-30 (9)	22 (8)	16 (8)
O 1		110 (16)	119 (16)	192 (19)	11 (14)	-1 (14)	4 (12)
O 2		92 (15)	192 (18)	174 (19)	24 (15)	1 (14)	-32 (13)
O 3		191 (18)	205 (18)	140 (18)	26 (15)	5 (15)	-4 (14)
O 4		279 (21)	192 (19)	160 (19)	51 (16)	-13 (16)	45 (16)

Das InO_4 -Tetraeder ist nahezu regulär, vgl. Abb. 1 a. Auch alle Na^+ sind, wenngleich verzerrt, „tetraedrisch“ von O^{2-} umgeben.

Bei den drei verschiedenen Koordinationspolyedern der K^+ , CP(K), liegen die naiv abgezählten CN deutlich über den aus ECoN-Berechnungen folgenden Werten. Wichtig erscheint uns der Hinweis, daß sich in den „unscharfen“ Koordinationsverhältnissen die Sonderstellung dieses neuen Strukturtyps ausweist. Das zeigt auch die sehr große Spanne, die bei den einzelnen Polyedern zwischen kürzestem und längstem Abstand liegt: z. B. für CP(Na 1) 226 pm bis 258 pm, für CP(K 2) 260 bis 339 pm. Unüblich kurze Abstände werden also durch längere gewissermaßen „ausgeglichen“.

Nach den geschilderten Befunden könnte man schließen, daß dieses neue Oxid eine unter den Synthesebedingungen instabile, bei der Darstellung „abgefangene“ Phase ist, deren Struktur durch ihre „Unzulänglichkeiten“ ausgezeichnet ist. Das würde auch die Schwierigkeiten erklären, homogene Pulverproben dieses Oxids darzustellen. Für die Bildung von $K_3Na_2[InO_4]$ aus $KNaIn_2$ ist nach unserem Eindruck das gleichzeitige Entstehen von stabilen Oxiden wie $KInO_2$ etc. ein notwendiger Nebeneffekt. Wir sind bemüht, diese Fragen durch weitere Untersuchungen zu klären.

Tabelle 3. $K_3Na_2[InO_4]$: Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECoN und MEFIR (wie Abstände in pm)

	1 O 1	1 O 2	1 O 3	1 O 4	C.N.	ECoN ^a	MEFIR ^a
1 In	1/1 (209)	1/1 (207)	1/1 (208)	1/1 (205)	4	4.0	67
1 K 1	1/1 (292)	1/1 (266)	1/1 (276)	1/1+1/1 (277 313)	4+1	4.5	139
1 K 2	1/1 (260)	1/1 (277)	1/1+1/1 (275 314)	1/1+1/1 (288 339)	4+2	4.6	137
1 K 3	1/1+1/1 (277 284)	1/1+1/1 (289 299)	1/1 (291)	1/1 (350)	5+1	5.1	148
1 Na 1	1/1 (230)	1/1 (258)	1/1 (226)	1/1 (229)	4	3.7	92
1 Na 2	1/1 (248)	1/1 (226)	1/1 (238)	1/1 (232)	4	3.8	94
C.N.	7	7	7	6+2			
ECoN ^b	6.6	6.5	6.6	6.2			
MEFIR ^b	139	139	141	143			

Startwerte der Ionenradien: Standardwert $R(O^{2-}) = 140$ pm; daraus über die nach dem ECoN-Konzept [15] gewichteten Abstandsmittel d (Kation–O): $R(In^{3+}) = 67$ pm, $R(K 1^+) = 139$ pm, $R(K 2^+) = 137$ pm, $R(K 3^+) = 148$ pm, $R(Na 1^+) = 92$ pm, $R(Na 2^+) = 94$ pm.

Start- und Endwerte entsprechen einander weitgehend. Den MEFIR-Daten entsprechend erscheint es sinnvoll, die Synthese von $AK_2Na_2[InO_4]$ mit $A = Rb$ oder Cs anzustreben.

Weitere kürzeste Abstände (in pm): In–K 1 329, In–K 2 333, In–K 3 336, In–Na 1 298, In–Na 2 292, K 1–K 2 326, K 1–K 3 334, K 1–Na 1 313, K 1–Na 2 326, K 2–K 2 451, K 2–K 3 348, K 2–Na 1 306, K 2–Na 2 316, K 3–K 3 345, K 3–Na 1 334, K 3–Na 2 320, Na 1–Na 1 477, Na 1–Na 2 288, Na 2–Na 2 479; O 1–O 1 443, O 1–O 2 337, O 1–O 3 328, O 1–O 4 336, O 2–O 2 446, O 2–O 3 337, O 2–O 4 343, O 3–O 3 497, O 3–O 4 347, O 4–O 4 439. (Die Standardabweichungen der Abstände liegen im Bereich von 0.2–0.6 pm; auf die Angabe von Einzelwerten wird hier verzichtet.)

^a ECoN($K/\sum O$)

^b ECoN($O/\sum K$)

Primärstruktur

Die Beschreibung der Koordinationspolyeder (CP) basiert auf den in den Schlegel-Projektionen [16], Abb. 1, wiedergegebenen Informationen über Kantenlängen und Winkel.

Die CP(In), Abb. 1 a, stellen leicht verzerrte Tetraeder dar. Die vier O^{2-} der CP(Na), Abb. 1 b und 1 c, spannen ebenfalls „Tetraeder“ auf, die im Vergleich dazu allerdings stärker verzerrt sind. Alle diese CP sind nach dem Motiv M (O 1) (O 2) (O 3) (O 4) analog aufgebaut.

Auch an den CP(K), Abb. 1 d–f, sind jeweils alle vier kristallographisch verschiedenen O^{2-} beteiligt.

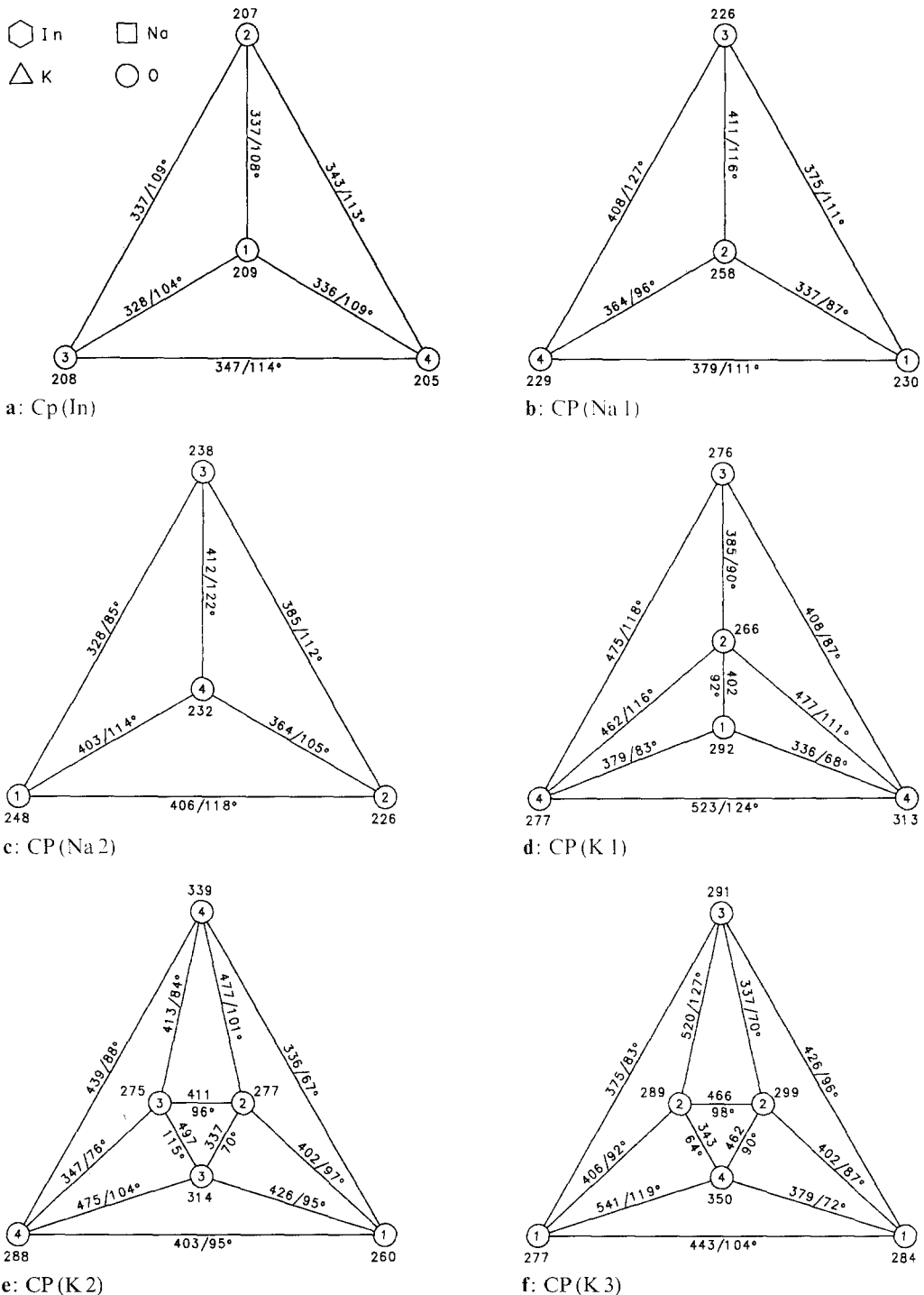
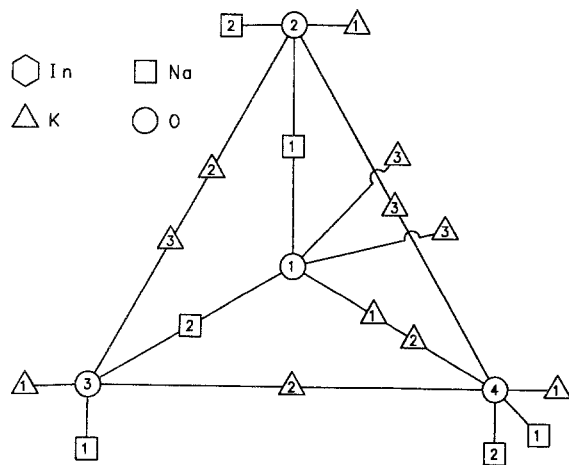
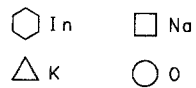
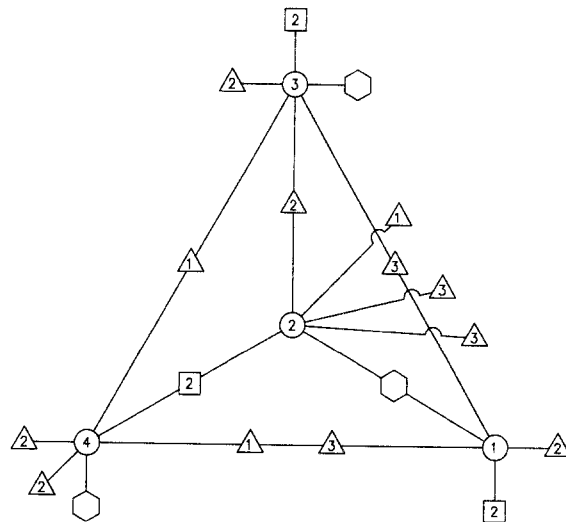


Abb. 1 a–f. $K_3Na_2[InO_4]$, Schlegel-Projektionen der CP der Kationen [eingetragen sind terminal die Abstände (in pm) vom nicht eingezeichneten Zentralteilchen, angular die Kantenlängen $d(O-O)$ (in pm) und der zugehörige Valenzwinkel am Zentralteilchen]

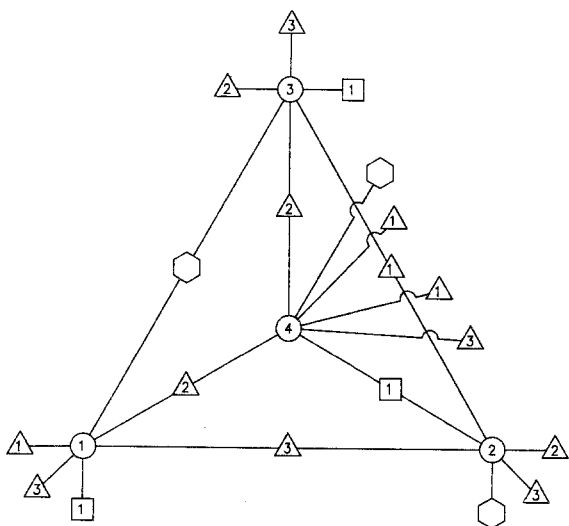
Abb. 2 a–f. $K_3Na_2[InO_4]$, Schlegel-Diagramme (eingezeichnet sind alle benachbarten Kationen. Die Darstellung der Art der Verknüpfung der CP erfolgt durch entsprechende Eintragung des Symbols: terminal = Eckenverknüpfung, angular = Kantenverknüpfung, facial = Flächenverknüpfung)



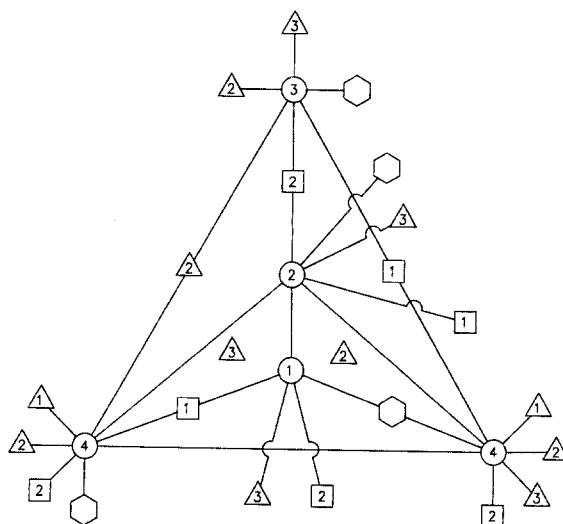
a: CP (In)



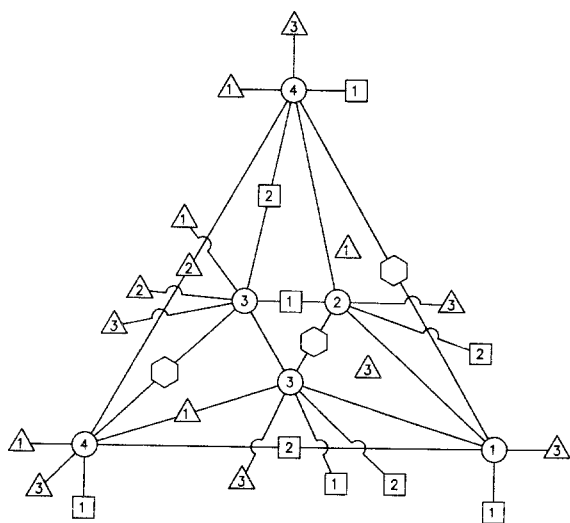
b: CP (Na 1)



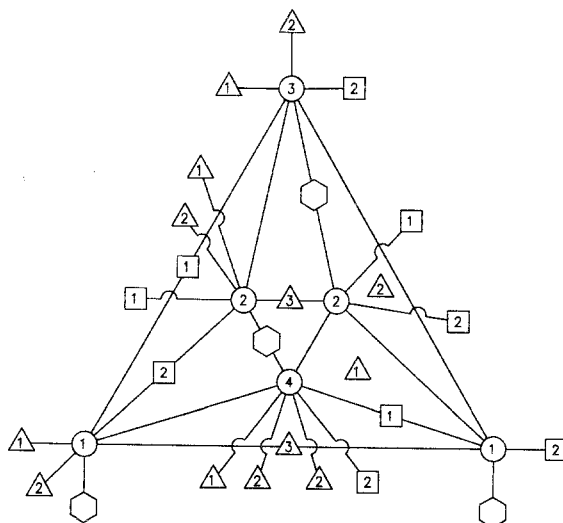
c: CP (Na 2)



d: CP (K 1)



e: CP (K 2)



f: CP (K 3)

Das CP (K 1), Abb. 1 d, kann als verzerrte trigonale Bipyramide bezeichnet werden. Die beiden anderen CP (K) stellen verzerrte Oktaeder dar: Beim CP (K 2), Abb. 1 e, wird der Gürtel aus den vier „nahen“ O^{2-} (O 1, O 2, O 3, O 4) gebildet, „Kopf“ (O 4) und „Fuß“ (O 3) sind deutlich weiter entfernt. CP (K 3), Abb. 1 f, ist das am stärksten verzerrte. Der aus je zwei benachbarten O 1 und O 2 bestehende „Gürtel“ ist stark gewellt. „Kopf“ (O 3) und „Fuß“ (O 4) des Oktaeders sind aus der „idealen“ Position über der Vierecksfläche ausgelenkt.

Sekundärstruktur

Für die weitere Betrachtung bedient man sich der Schlegel-Diagramme [16], siehe Abb. 2.

Die CP aller tetraedrisch koordinierten Teilchen sind von ihresgleichen „isoliert“. Jede Kante verknüpft jedoch zu mindestens einem anderen CP. Bei CP (In), Abb. 2 a, liegen zwei „benachbarte“ Kantenverknüpfungen zu je einem CP (Na 1) und einem CP (Na 2) vor, dazu eine mit CP (K 1), drei mit CP (K 2) und zwei mit CP (K 3).

Bei CP (Na 1), Abb. 2 b, findet man entsprechend eine gemeinsame Kante zu CP (In) und eine dazu „benachbarte“ (mit gemeinsamem Eckpunkt) zu CP (Na 2). Weiterhin liegen Kantenverknüpfungen mit zwei CP (K 1), einem CP (K 2) und zwei CP (K 3) vor.

Bei CP (Na 2), Abb. 2 c, verknüpfen zwei gegenüberliegende Kanten zu anderen tetraedrischen CP: eine zu CP (In) und die andere zu CP (Na 1). Auch hier haben die restlichen Kanten verknüpfende Funktion zu CP (K). Sie verbinden zu einem CP (K 1), zwei CP (K 2) und einem CP (K 3).

Betrachtet man nun die CP (K), so kommen zusätzlich Verknüpfungen über gemeinsame Flächen hinzu. Das mit seinesgleichen über zwei benachbarte Ecken verbundene CP (K 1), Abb. 2 d, ist über zwei benachbarte Flächen mit CP (K 2) und CP (K 3) verknüpft. Gemeinsame Kanten verbinden es mit einem CP (In), zwei CP (Na 1), einem CP (Na 2) sowie einem CP (K 2).

Dieses CP (K 2), Abb. 2 e, ist mit weiteren CP (K 2) zum einen angular und zum anderen terminal verbunden. Zu den CP der anderen Kationen liegen Flächenverknüpfungen [einmal CP (K 1) und CP (K 3)] und gemeinsame Kanten mit CP (In), eine mit CP (Na 1), zwei mit CP (Na 2) und eine mit CP (K 1) vor.

Die CP (K 3), Abb. 2 f, sind die einzigen, die untereinander einen für die Strukturbeschreibung brauchbare Verknüpfung zeigen: Über die beiden gegenüberliegenden Kanten O 1 – O 1 und O 2 – O 2 des Oktaedergürtels verknüpfen sie zu ihresgleichen und bilden damit eine Kette nach dem Motiv ${}^1_{\infty}[\text{K } 3(\text{O } 1)_{2/2}(\text{O } 2)_{2/2}(\text{O } 3)(\text{O } 4)]$. Daneben gibt es Flächenverknüpfungen zu CP (K 1) und CP (K 2) und zwei gemeinsame Kanten mit einem CP (In), zwei CP (Na 1) und einem CP (Na 2).

Tertiärstruktur

In der hier gefundenen Raumnetzstruktur ${}^3_{\infty}\{\text{Na}_2\text{InO}_4\}_3\text{K}_3$ liegen kaum verwertbare Verknüpfungen für eine einfache, übersichtliche Beschreibung der Struktur vor. Nur die längs [001] verlaufende Oktaederkette ${}^1_{\infty}[\text{K } 3(\text{O } 1)_{2/2}(\text{O } 2)_{2/2}(\text{O } 3)(\text{O } 4)]$ kann als Basis dienen. Dieses Strukturelement enthält bereits alle O^{2-} . Die zur Komplettierung der Struktur noch fehlenden Kationen besetzen also Lücken dieser nach dem Motiv einer dichtesten Packung solcher Oktaederketten gebildeten Anordnung.

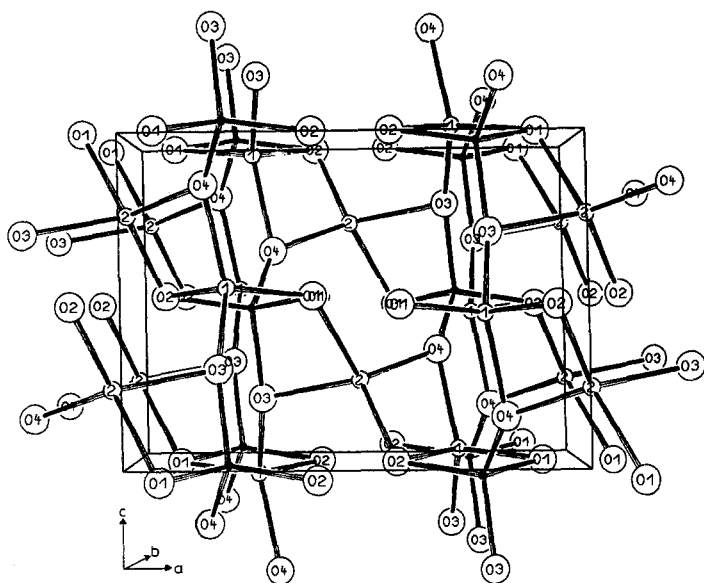


Abb. 3. $K_3Na_2[InO_4]$, Teilstruktur der tetraedrischen CP, Blick längs $[010]$; die Teilchen sind folgendermaßen gekennzeichnet: ausgefüllte Kreise In^{3+} ; die Na^+ sind mit 1 und 2 bezeichnet

Tabelle 4. $K_3Na_2[InO_4]$: MAPLE (in $kcal\ mol^{-1}$) [17]

		Binär	Quaternär	Δ (quat-bin)	$\Sigma \Delta^d$
In	1 ×	1 115.7 ^a	1 039.0	-76.7	-76.7
K 1	1 ×	104.9 ^b	105.6	0.7	0.7
K 2	1 ×	104.9 ^b	103.5	-1.4	-1.4
K 3	1 ×	104.9 ^b	106.5	1.6	1.6
Na 1	1 ×	121.7 ^c	142.4	20.7	20.7
Na 2	1 ×	121.7 ^c	139.4	17.7	17.7
O 1	1 ×	529.1 ^a	462.5 ^e	-66.6	-66.6
O 2	½ ×	529.1 ^a	467.9 ^e	-61.2	-30.6
	½ ×	390.1 ^b	467.9 ^e	77.8	38.9
O 3	1 ×	390.1 ^b	466.0 ^e	75.9	75.9
O 4	1 ×	452.3 ^c	472.5 ^e	20.2	20.2
Σ		3 505	3 505		+0.4 = +0.01%

^a Aus In_2O_3 kub.

^b Aus K_2O

^c Aus Na_2O

^d Quaternär - Binär = MAPLE ($K_3Na_2InO_4$) - 1/2 MAPLE (In_2O_3) - 3/2 MAPLE (K_2O) - MAPLE (Na_2O)

^e Zuordnung willkürlich

Eine zweite Möglichkeit der Beschreibung ergibt der Blick längs [010]. Hier treten aus kantenverknüpften Tetraedern gebildete Ketten der CP (In) und CP (Na) auf. Der Aufbau einer solchen Kette erfolgt durch Repetition des Abfolge Na 1/ In/Na 2. Dabei verknüpfen die CP (Na 2) über zwei *trans*-ständige Kanten, die CP (In) wie CP (Na 1) jeweils über „*cis*-ständige“ Kanten, vgl. Abb. 3. Diese sind über terminale Verknüpfungen zu einem Raumnetz ${}^3_{\infty}[\text{Na}_2\text{InO}_4]$ verbunden.

Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE [17]

Tab. 4 vergleicht die für $\text{K}_3\text{Na}_2[\text{InO}_4]$ berechneten MAPLE-Werte mit den aus den binären Oxiden stammenden Werten. Die Differenz ist mit +0.4 kcal/mol (= 0.01%) äußerst gering. Das verwundert, wenn man die ungewöhnliche Struktur betrachtet. Die innere Konsistenz der Einzelbeiträge ist frappierend. So unterscheiden sich beispielsweise die Einzelbeiträge der drei K^+ nur um 3 kcal/mol, obwohl diese nicht einmal gleichartige Koordination aufweisen. Der Vergleich der Einzelbeiträge mit den aus den Oxiden abgeleiteten Werten zeigt keinerlei Überraschungen: Der „Komplexbildner“ In^{3+} verliert 77 kcal/mol. Die Beiträge K^+

Tabelle 5. $\text{K}_3\text{Na}_2[\text{InO}_4]$: Endergebnisse für das neue Konzept der Ladungsverteilung [18], daneben die nach „bond length-bond strength“ [21] erhaltenen Werte V (angegeben werden Partialladungen, deren Summen $\sum Q$ sowie die Standardabweichungen σ bezogen auf die Sollwerte)

Kation	\bar{d} [Å]	ECoN'					
		1 O1	1 O2	1 O3	1 O4	$\sum Q(\text{Kation})$	V
In	2.072						
K 1	2.777						
K 2	2.743						
K 3	2.875						
Na 1	2.311						
Na 2	2.340						
1 In		0.680 -0.710	0.749 -0.766	0.733 -0.731	0.847 -0.792	3.01	2.53
1 K 1		0.156 -0.162	0.284 -0.291	0.236 -0.235	0.333 -0.312	1.01	0.80
1 K 2		0.291 -0.304	0.215 -0.220	0.294 -0.294	0.195 -0.182	1.00	0.89
1 K 3		0.434 -0.453	0.334 -0.342	0.185 -0.184	0.022 -0.020	0.98	0.70
1 Na 1		0.272 -0.284	0.106 -0.109	0.317 -0.317	0.310 -0.290	1.01	0.94
1 Na 2		0.167 -0.174	0.311 -0.318	0.234 -0.234	0.293 -0.274	1.01	0.91
$\sum Q(\text{Anion})$		-2.09	-2.05	-2.00	-1.87	$\sigma_Q=0.4\%$	$\sigma_V=9.1\%$

bleiben nahezu unverändert, während sich für die 2Na^+ eine Erhöhung um jeweils durchschnittlich 19 kcal/mol ergibt.

Rechnungen zur Ladungsverteilung

Die in Tab. 5 dargestellten Ergebnisse der Rechnungen zur Ladungsverteilung zeigen das auch bei anderen kationenreichen Oxiden der Alkalimetalle übliche Bild: Die nach dem neuen Konzept von Hoppe [18] errechneten Ladungszahlen $\sum Q$ weichen nur geringfügig von den Oxydationsstufen ab. Dagegen sind die nach dem Konzept von „bond length – bond strength“ [21] erhaltenen Werte ganz unbefriedigend. Insbesondere für In^{3+} und K^+ sind große Abweichungen zu konstatieren. Dies ist aber wohl dem Konzept immanent, denn hier wird mit festen Startwerten für die Ionenradien ohne Ansehen der Geometrie der CP gearbeitet.

Schlußbemerkung

Bereits in der Einleitung wurden die sich aus der Darstellung von $\text{K}_3\text{Na}_2[\text{InO}_4]$ ergebenden Perspektiven aufgezeigt. Die Suche nach anderen Oxiden mit Zusammensetzungen wie KLi_4InO_4 , $\text{Cs}_3\text{Li}_3\text{InO}_4$ verspricht erstmals Erfolg, wenn man nur die Synthese entsprechend anlegt: Wichtig erscheint hier der Einsatz geeigneter Legierungen, z. B. „ KLiIn_2 “ bzw. „ CsLiIn_2 “. Mit entsprechenden Versuchen sind wir beschäftigt.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die fördernde Unterstützung mit Sachmitteln. Die Datensammlung erfolgte durch Dr. M. Serafin. Die Rechnungen wurden am Hochschulrechenzentrum der Justus-Liebig-Universität Gießen durchgeführt.

Literatur

- [1] Glaum H., Hoppe R. (1990) Dissertation. Universität Gießen
- [2] Hoppe R., Müller H.-P. (1987) Z. anorg. allg. Chem. **551**: 136
- [3] Müller H.-P., Hoppe R. (1990) Dissertation. Universität Gießen
- [4] Köhler J., Hoppe R. (1984) Dissertation. Universität Gießen
- [5] Hoppe R., Glaum H. (1988) Z. anorg. allg. Chem. **557**: 31
- [6] Glaum H., Hoppe R. (im Druck) Z. anorg. allg. Chem.
- [7] Hofmann R., Hoppe R. (1988) Z. anorg. allg. Chem. **560**: 35
- [8] Bernet K., Hoppe R. (im Druck) Z. anorg. allg. Chem.
- [9] Zintl E., Brauer G. (1933) Z. Phys. Chem. **B16**: 195
- [10] Zintl E., Neumeyer S. (1933) Z. Phys. Chem. **B20**: 212
- [11] Kienast G., Verma J. (1964) Z. anorg. allg. Chem. **332**: 5
- [12] Wagner G., Hoppe R. (1987) Z. anorg. allg. Chem. **549**: 15
- [13] Klemm W., Wahl K. (1952) Z. anorg. allg. Chem. **270**: 69
- [14] Klemenc A., Ofner G., Wirth H. (1951) Z. anorg. allg. Chem. **265**: 220
- [15] Hoppe R. (1979) Z. Kristallogr. **150**: 23
- [16] Hoppe R., Köhler J. (1988) Z. Kristallogr. **183**: 77
- [17] Hoppe R. (1966) Angew. Chem. **78**: 52; (1966) Angew. Chem. Int. Ed. **5**: 9; (1970) Angew. Chem. **82**: 7; (1970) Angew. Chem. Int. Ed. **9**: 25

- [18] Hoppe R., Voigt S., Glaum H., Kissel J., Müller H.-P., Bernet K. (1989) *J. Less Com. Met.* **156**: 105
- [19] Sheldrick G. M. (1986) SHELXS-86, Programm zur Berechnung von Kristallstrukturen. Göttingen
- [20] Sheldrick G. M. (1976) SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination. Cambridge, UK
- [21] Brown I, Altermatt D. (1985) *Acta Cryst.* **B41**: 244

Eingegangen 9. April 1990. Angenommen 3. Mai 1990