Berichte aus der Chemie

Erik Biehl

Amalgame der Alkalimetalle

Beiträge zu: Phasenanalyse, Bindungsverhältnisse
und Strukturchemie

Shaker Verlag
Aachen 1999

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Biehl, Erik:
Amalgame der Alkalimetalle : Beiträge zu: Phasenanalyse,
Bindungsverhältnisse und Strukturchemie / Erik Biehl.
- Als Ms. gedr. - Aachen : Shaker, 1999
(Berichte aus der Chemie)
Zugl.: Siegen, Univ., Diss., 1998
ISBN 3-8265-4949-X

Copyright Shaker Verlag 1999
Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISBN 3-8265-4949-X
ISSN 0945-070X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen
Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9
Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

13 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die eingehende Charakterisierung des Phasendiagramms Kalium-Quecksilber. Neben der thermoanalytischen Untersuchung stand die strukturelle Charakterisierung der auftretenden intermetallischen Verbindungen im Vordergrund. So konnten **KHg_{11}**, **K_7Hg_{31}**, **K_2Hg_7** und **KHg_2** einer Strukturanalyse unterzogen werden. Darüberhinaus wurde versucht, isotype Verbindungen im System Rubidium-Quecksilber zu charakterisieren. Dabei wurden die Verbindungen **$RbHg_{11}$**, **Rb_2Hg_7** und **Rb_5Hg_{19}** erhalten. Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit liegt im Bereich der strukturellen Beziehungen innerhalb der Familie der Alkalimetallamalgame.

Bei der Untersuchung des Phasendiagramms K-Hg konnten die Verbindungen **KHg_6**, **KHg_{5-x}**, **KHg_{4-x}** und **$KHg_{2,7}$** sowohl thermoanalytisch als auch pulverröntgenographisch charakterisiert werden. Mit Ausnahme von KHg (178 °C) und KHg_2 (279 °C), die beide ein Dystektikum aufweisen, besitzen die intermetallischen Phasen KHg_{11} (70 °C), KHg_6 (100 °C), KHg_{5-x} (120 °C), K_7Hg_{31} (184 °C), K_2Hg_7 (201 °C), $KHg_{2,7}$ (220 °C) und K_5Hg_7 (178 °C) Peritektika. Neben den beiden Randeutektika Hg-KHg_{11} (-42 °C) und KHg-K (48 °C) ist ein weiteres Eutektikum zwischen KHg und K_5Hg_7 (175 °C) ins Phasendiagramm einzuordnen. Die Verbindungen KHg_6 (75 °C) und K_2Hg_7 (182 °C) zeigen möglicherweise eine allotrope Phasenumwandlung.

Eine klare Trennlinie muß zwischen den Systemen Li-Hg bzw. Na-Hg und K-Hg bzw. Rb-Hg gezogen werden. Während im System Na-Hg Verbindungen Na_xHg_y mit Natriumgehalten $x > y$ dominieren, kehren sich die Verhältnisse bei M_xHg_y (M = K, Rb) zu Gunsten quecksilberreicher Phasen ($x < y$) um. Die Untersuchungen im kaliumreichen Teil zeigen, daß keine intermetallische Phase mit $x > y$ existiert.

Die intermetallischen Verbindungen **KHg_{11}**, **$RbHg_{11}$,** sowie **$SrHg_{11}$** und **$BaHg_{11}$** sind die bislang quecksilberreichsten Verbindungen in den entsprechenden Systemen M-Hg (M = K, Rb, Sr, Ba). Für KHg_{11} konnte das inkongruente Schmelzverhalten erstmals nachgewiesen und diese Verbindung damit eindeutig ins Phasendiagramm K-Hg eingeordnet werden. Die Struktur der Verbindungen zeigt eine enge Verwandtschaft zum A1-Typ bzw. zu rhomboedrischem α-Quecksilber, einer verzerrten Variante der kubisch dichten Packung. Der strukturelle Zusammenhang konnte über eine bislang unbekannte Gruppe-Untergruppe-Beziehung auch kristallographisch nachgewiesen werden. Weiter-

hin läßt sich die Struktur sowohl durch das Prinzip der hierarchischen Ordnung als Cu_3Au-Derivat, als auch durch endohedral gefüllte Käfige entsprechend $Hg@Hg_{12}@Hg_{32}@M_{12}$ (M = K, Rb, Sr, Ba) beschreiben. Darüber hinaus zeichnen sich die beiden Alkalimetall-Verbindungen durch ein ungewöhnliches magnetisches Verhalten aus. Die durch Klemm und Hauschulz [55] bereits beobachtete starke Temperaturabhängigkeit der diamagnetischen Suszeptibilität im Bereich hoher Quecksilbergehalte konnte eindeutig den beiden Verbindungen MHg_{11} (M = K, Rb) zugeordnet werden. Die Ursache für dieses ungewöhnliche diamagnetische Verhalten war allerdings nur ansatzweise zu klären. Beide Phasen sind Supraleiter mit einer Sprungtemperatur von $T_c \approx 3K$.

Die enge Verwandtschaft zwischen den Systemen K-Hg und Ba-Hg zeigt sich erneut durch die bislang unbekannte Verbindung K_7Hg_{31}. Eine ebenfalls zu Ba_7Cd_{31} isotype Verbindung wird im System Ba-Hg in Form von Ba_7Hg_{31} gefunden. Basierend auf den Koordinationspolyedern der drei Kaliumatome kann dieser Typ in einfacher Weise in Form einer Schichtstruktur bzw. durch das Prinzip der hierarchischen Ordnung als $CaCu_5$-Derivat beschrieben werden.

K_2Hg_7 und **Rb_2Hg_7** sind zwei neue Verbindungen, die als verzerrte Auffüllungsvarianten vom Ni_3Sn-Typ abgeleitet werden können. Die Struktur zeichnet sich durch Stränge von alternierend durch Quecksilber zentrierte und nicht zentrierte Oktaeder aus. Zwischen diese Stränge sind, ähnlich wie bei Ni_3Sn, die Alkalimetalle eingelagert. Die Stränge können als Stäbe einer einfachen hexagonalen Stabpackung aufgefaßt werden. K_2Hg_7 ist isopunktuell zu β-$(NH_4)_2SiF_6$, aber durch die Variation der z-Parameter in Folge des unterschiedlichen chemischen Aufbaus erhält man eine deutlich andere Abfolge der Atome bzw. der durch sie ausgebildeten Schichten.

Mit **$NaK_{29}Hg_{48}$** konnte erstmals eine ternäre Verbindung zwischen Kalium, Natrium und Quecksilber dargestellt werden. Sie zeigt eine enge Verwandtschaft zu den von J. D. Corbett [132], H. G. v. Schnering [130] oder G. Cordier [137] charakterisierten Zintl-Phasen, wenngleich die (8-N)-Regel bzw. die Wade-Regeln durch den „enormen Elektronenmangel“ nicht auf Amalgame angewendet werden können. Die ungewöhnliche Struktur läßt sich auf vielfältige Weise beschreiben, wobei die Beschreibung als hierarchische Ordnungsvariante der Cr_3Si- bzw. Clathrat(I)-Struktur hervorzuheben ist. $NaK_{29}Hg_{48}$ läßt sich zudem aus einem endohedral gefüllten „Fullerankäfig“ gemäß der Schreibweise $Na@Hg_{12}@Hg_{12}K_{20}@Hg_{48}K_6$ aufbauen. Dieser erste Vertreter im Bereich

der Amalgame ist als Hinweis auf die Existenz weiterer Verbindungen mit komplexen Strukturen im ternären System Na-K-Hg anzusehen. Die Verbindung ist diamagnetisch, wobei der Diamagnetismus im Gegensatz zu den MHg_{11}-Phasen (M = K, Rb) nur eine geringe Temperaturabhängigkeit zeigt. Wie diese Phasen wird $NaK_{29}Hg_{48}$ bei einer Sprungtemperatur von $T_c \approx 3$ K supraleitend. Nach $NaHg_4$ und den MHg_{11}-Phasen ist $NaK_{29}Hg_{48}$ das vierte Alkalimetallamalgam das Supraleitung zeigt. Es ist zu vermuten, daß bei einer systematischen Untersuchung noch weitere Phasen solche Supraleitung zeigen.

Rb_5Hg_{19} ist der erste Vertreter eines völlig neuen Strukturtyps. Diese Verbindung kann als Defektvariante vom häufig auftretenden $BaAl_4(ThCr_2Si_2)$-Typ abgeleitet werden. Rb_5Hg_{19} ist nicht die erste Defektvariante von $BaAl_4$, sondern schon 1967 wurde mit α-La_3Al_{11} eine erste strukturell aufgeklärt. Beide Defektvarianten - Rb_5Hg_{19} und α-La_3Al_{11} - zeichnen sich durch den Ersatz einer Hantel durch ein einfach verbrückendes Atom aus. Die zwei Phasen unterscheiden sich jedoch durch das Verhältnis von Hanteln zu einfach verbrückenden Atomen (Rb_5Hg_{19} 4:1, α-La_3Al_{11} 2:1), wobei die einfach verbrückenden Atome in Rb_5Hg_{19} als Inseln und in α-La_3Al_{11} in Form von Reihen entlang [100] enthalten sind. Beide können in eine Reihe möglicher Strukturen eingeordnet werden, die durch den Ersatz von Hanteln durch einfach verbrückende Atome erhalten wird.

Erstmals gelang es, eine ternäre Verbindung aus Kalium, Quecksilber und einem Element der 14. Gruppe - Zinn - zu erhalten. **KHgSn**, das mit KHg_2 isotyp ist, kann als ein erster Brückenschlag zwischen klassischen Amalgamen und Zintl-Phasen angesehen werden. Aufgrund der statistischen Verteilung von Hg und Sn stellt sich die Frage, inwieweit Quecksilber in KHg_2 durch Zinn ersetzt werden kann. Dabei ist zu berücksichtigen, daß KSn_2 bislang unbekannt ist. Die teilweise Besetzung von antibindenden Zuständen bei der „1:1“-Verbindung KHgSn und die damit verbundene Aufweitung der Bindung zwischen den sesselförmig verzerrten Sechsringschichten, läßt die Existenz einer zu KHg_2 isotypen Verbindung KSn_2 zweifelhaft erscheinen.

Die Struktur von **Mn_2Hg_5** konnte anhand einer Rietveld-Verfeinerung von Pulverdaten bestätigt werden. Interessant erscheint die elektronische Struktur, zeichnet sich die Verbindung doch durch Stränge von partiell negativ geladenen Mn-Atomen und nicht wie bei den Alkalimetallamalgamen, durch ein Netzwerk von negativ geladenen Hg-Atomen

aus. Bei diesem Übergangsmetallamalgam kehren sich also die elektronischen Verhältnisse gegenüber den Amalgamen der 1. und 2. Gruppe um. Im Gegensatz zum isotypen Hf_2In_5, das sich durch partiell negativ geladene Hf-Stränge auszeichnet, dominieren in Mn_2Hg_5 nicht mehr alleine die Mn-Mn-Wechselwirkungen sondern die Mn-Hg-Wechselwirkungen treten zunehmend in den Vordergrund.

Zwei Strukturprinzipien lassen sich auf die neuen Mitglieder der „großen“ Strukturfamilie der Amalgame mit ihrer enormem Vielfalt an Strukturelementen anwenden. Zum einen ist dies das Prinzip der hierarchischen Ordnung und zum anderen der Aufbau aus endohedral gefüllten Käfigen. Das Prinzip der hierarchischen Ordnung, das vor allem durch H. G. v. Schnering in Form systematischer Untersuchungen ausgebaut wurde, führt komplexe Strukturen auf einfache Typen zurück. Indem größere Baueinheiten z.B. durch Kugeln ersetzt werden, resultieren einfache Anordnungen. So können die MHg_{11}-Verbindungen auf den Cu_3Au-Typ, K_7Hg_{31} auf den $CaCu_5$-Typ und $NaK_{29}Hg_{48}$ auf den Cr_3Si-Typ zurückgeführt werden. Auch die hexagonale Stabpackung, die durch die M_2Hg_7-Verbindungen ausgebildet wird, paßt in dieses Konzept der hierarchischen Ordnung. Die Beschreibung auf Basis endohedral gefüllter Käfige, die von J. D. Corbett [133] und R. Nesper [74] erstmals auf Indid-Phasen angewendet wurde, konnte erfolgreich auf die Verbindungen $NaK_{29}Hg_{48}$ und MHg_{11} (M = K, Rb, Sr, Ba) übertragen werden. Ausgehend von einem zentralen Atom bauen sich die Verbindungen durch mehrere, immer größere Schalen auf. Den Abschluß bildet in beiden Fällen ein Alkalimetallpolyeder.

Mögen diese Beschreibungsarten dem Leser zunächst nur als eine weitere Variante der Strukturbetrachtung erscheinen, so ist es dennoch wichtig, die bislang bekannten Verbindungen in solche Struktursystematiken einzubinden, um so vielleicht eines Tages dem von E. Zintl formulierten Ziel „Neues vorherzusagen“ [1] einen weiteren Schritt näher zu kommen.