

Alkalimetallbismutide ABi und ABi₂ (A=K, Rb, Cs) – Synthesen, Kristallstrukturen, Eigenschaften

Franziska Emmerling, Nina Längin, Denis Petri, Martin Kroeker und Caroline Röhr

Freiburg, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 15. September 2003.

Professor Dr. Klaus-Jürgen Range zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Die Zintlphasen ABi (A = K/Rb/Cs; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1422.3(2)/1474.2(2)/1523.7(3)$, $b = 724.8(1)/750.2(1)/773.7(1)$, $c = 1342.0(2)/1392.1(2)/1439.9(2)$ pm und $\beta = 113.030(3)/113.033(2)/112.722(3)^\circ$, $Z = 16$) kristallisieren im β -CsSb Strukturtyp und enthalten Ketten zweibindiger Bi⁻-Atome. Es handelt sich damit und nach den berechneten elek-

tronischen Strukturen um Halbleiter mit kleinen Bandlücken von ca. 0.5 eV. Dagegen sind die Phasen ABi₂ (A = K/Rb/Cs; kubisch, Raumgruppe $Fd\bar{3}m$, $a = 952.1(2)/962.4(8)/972.0(3)$ pm, $Z = 8$) Laves-Phasen und zeigen entsprechend typische metallische elektronische Leitfähigkeiten und keine Bandlücken.

Alkali Metal Bismuthides ABi and ABi₂ – Synthesis, Crystal Structure, Properties

Abstract. The Zintl phases ABi (A = K/Rb/Cs; monoclinic, space group, $P2_1/c$, $a = 1422.3(2)/1474.2(2)/1523.7(3)$, $b = 724.8(1)/750.2(1)/773.7(1)$, $c = 1342.0(2)/1392.1(2)/1439.9(2)$ pm and $\beta = 113.030(3)/113.033(2)/112.722(3)^\circ$, $Z = 16$) crystallize with the β -CsSb structure type containing chains of two-connected Bi atoms. Hence, and according to calculated electronic structures, they are semiconductors with small band gaps of approx. 0.5 eV.

In contrast, the compounds ABi₂ (A = K/Rb/Cs; cubic, space group $Fd\bar{3}m$, $a = 952.1(2)/962.4(8)/972.0(3)$ pm, $Z = 8$) belong to the Laves phases, showing a typical metallic electrical conductivity and no band gaps.

Keywords: Bismuthides; Zintl phases; Laves phases; Electronic structure

Einleitung

Die Strukturchemie binärer Verbindungen der Alkalimetalle (A) mit den schweren Pentelen (M) läßt sich weitgehend nach dem Zintl-Konzept interpretieren. In allen Systemen A-M (M = As, Sb, Bi) sind die einfachsten Zintl-Phasen A₃M mit isolierten, edelgasisosteren Anionen M³⁻ [1 – 6] beschrieben. Die Arsenide sowie K₃Sb und Rb₃Sb kristallisieren hexagonal im Cu₃P-, die übrigen Phasen im kubischen Fe₃Al-Typ. In den Systemen A-As und A-Sb sind auch die Zintl-Phasen AM mit Ketten zweibindiger, selenisosterer Kettenanionen [M]_k⁻ [7 – 13] (bzw. dem Dreiring As₃³⁻ für CsAs [13]) und A₃M₇ mit P₄S₃-analogen Clustern [M₇]³⁻ [13, 14] bekannt. Bei den Antimoniden sind darüberhinaus die ebenfalls elektronenpräzisen Phasen Cs₄Sb₂ (Hanteln [Sb₂]⁴⁻ [14]), KSb₂ (Bänder kondensierter Sechsringe [Sb₂Sb₄]₂²⁻ [15]) und Cs₅Sb₈ mit einer komplexen Schichtstruktur [11] strukturell untersucht. Die Verbindungen

der Zusammensetzung A₅M₄ [16, 17], die von den Phosphiden bis hin zu den Bismutiden bekannt sind, enthalten planare Viererkettenstücke [M₄]⁵⁻ und sind damit nicht elektronenpräzise. Für das vergleichbare Phosphid K₄P₃ mit Dreierkettenstücken P₃⁴⁻ konnte der Radikalcharakter der Anionen experimentell nachgewiesen werden [18], bei den schwereren Pentelen deuten elektronische Leitfähigkeit und magnetisches Verhalten auf metallischen Charakter [17]. Ähnliche Verhältnisse finden sich auch bei den Bismutiden A₃Bi₂ [19], in denen ebenfalls nicht elektronenpräzise Hanteln [Bi₂]³⁻ mit verhältnismäßig kurzen Bi-Bi-Abständen vorliegen. Bismutide der schweren Alkalimetalle sind darüberhinaus bindungstheoretisch interessant, da bereits von Zintl selber [20] auch Laves-Phasen ABi₂ (A = K, Rb, Cs; MgCu₂-Typ) beschrieben wurden, deren Existenz auch durch die Phasenuntersuchungen von Klemm und Mitarbeitern [21] gestützt wird. In den Phasendiagrammen A-Bi fehlten dagegen die einfachen Monopentelide ABi.

Im folgenden berichten wir über Darstellung, Einkristallstrukturanalysen, impedanzspektroskopische Untersuchungen und die Ergebnisse von LAPW-Bandstrukturrechnungen der Bismutide ABi und ABi₂. In die theoretischen Arbeiten sind vergleichend die bekannten einfachen Zintl-Phasen A₃Bi und die nicht elektronenpräzisen Bismutide A₃Bi₂ (A = K, Rb, Cs) einbezogen. Die mittels Einkristall- und

* Prof. Dr.-Ing. Caroline Röhr
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Universität Freiburg
Albertstr. 21
D-79104 Freiburg
E-mail: caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de

Rietveldverfeinerungen untersuchte partielle Substitution von Bi durch Sb in den genannten Bismutiden wird diskutiert.

Ergebnisse und Diskussion

Synthesen und Phasenbeziehungen

Die neuen Monobismutide **KBi**, **RbBi** und **CsBi** wurden aus den Elementen bei stöchiometrischer Einwaage dargestellt (s. Experimentelles). Die Phasen liegen in den bekannten Phasendiagrammen [21] unmittelbar im (A = K, Cs) bzw. sehr nahe (A = Rb) bei der Temperatur des Eutektikums zwischen ABi₂ und A₅Bi₄, so dass die Synthese durch sehr langsames Abkühlen im Bereich der eutektischen Temperatur von 355 °C (KBi), 376 °C (RbBi) bzw. 390 °C (CsBi) gelang.

Die Laves-Phasen ABi₂ sind bei Maximaltemperaturen von 650 °C aus stöchiometrischen Schmelzen auch bei raschen Abkühlraten in Form großer Einkristalle zugänglich (s. Experimentelles).

Strukturbeschreibungen

Die Monopentelide AM kristallisieren in vier verschiedenen Strukturtypen: Während bei einem sehr kleinen Radienquotient r_M^-/r_{A^+} (in CsAs) Dreiringe M_3^{3-} auftreten, enthalten die übrigen bekannten Phasen fast ideale helikale 4₁ Ketten zweibindiger Pentele als Zintl-Anionen. Im NaP-Typ, der bei mittleren Radienquotienten stabil ist, sind Ketten gleicher Chiralität in Form einer hexagonalen Stabpackung angeordnet. Bei größeren Radienquotienten (bei LiP, LiAs, NaSb, KSb, β -RbSb) wird der LiAs-Typ beobachtet, in dem die Ketten unterschiedliche Chiralität aufweisen. Verbindungen in den Grenzbereichen zwischen den einzelnen Strukturtypen wie z.B. RbSb [9, 10] und CsSb [9, 11] sind dimorph. Bei der Kristallstruktur von β -CsSb [11], in der auch die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen KBi, RbBi und CsBi kristallisieren, handelt es sich um eine Überstrukturvariante des LiAs-Typs mit verdoppelter a-Achse (s. Abb. 1 c). Die Bi–Bi-Abstände (s. Tabelle 1) in den beiden kristallographisch unabhängigen Kettenanionen (s. Abb. 1a und b) liegen in den drei Phasen einheitlich zwischen 306.1 und 309.3 pm, die Bindungswinkel $\angle_{\text{Bi–Bi–Bi}}$ schwanken mit Werten zwischen 107.2 und 114.5° um den idealen Tetraederwinkel, wobei sie mit der Größe des Gegenions in der Reihe K/Rb/Cs jeweils leicht ansteigen. Wie in allen Phasen AM mit 4₁-Schraubenketten treten zwei Gruppen von Torsionswinkeln innerhalb der Ketten auf: In der aus Bi(1) und Bi(2) bestehenden Kette steigen die Torsionswinkel mit der Größe des Kations (A = K/Rb/Cs) für die kleineren Werte nach 58.6/58.5/59.4° bzw. für die jeweils größeren Winkel nach 64.4/67.4/69.3°, für die Ketten Bi(3)/Bi(4) gilt Entsprechendes (68.0/70.0/71.3° bzw. 54.7/55.6/57.1°). Diese Tendenzen entsprechen damit denen in den Antimoniden ASb (A = K, Rb, Cs) [11]. Die Koordinationssphäre der Bi⁻-Teilchen wird durch sechs (Bi(1)

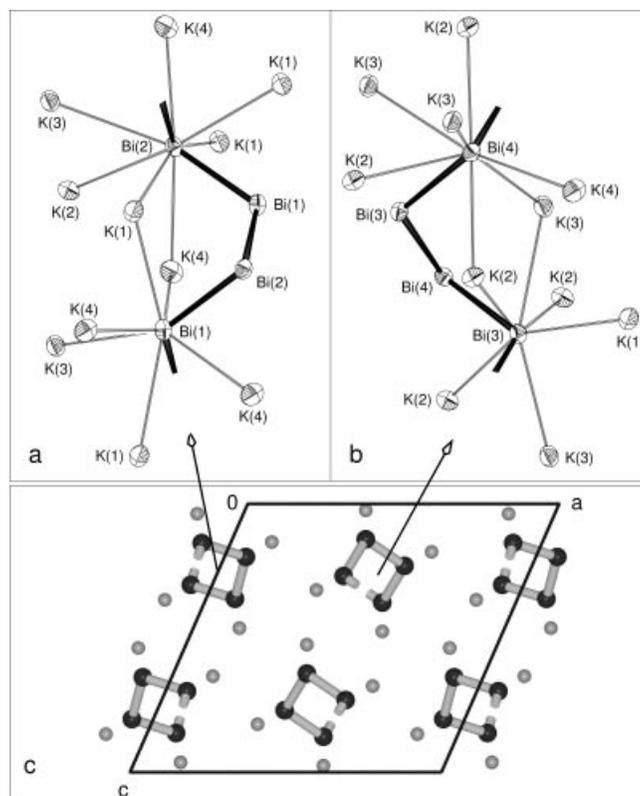


Abb. 1 Ortep-Darstellung [33] der beiden kristallographisch unterschiedlichen Ketten-Anionen in der Kristallstruktur von KBi mit der Koordinationssphäre je eines Bi-Atoms (a) Bi(1/2)-Kette; b) Bi(3/4)-Kette) sowie c) Projektion der Elementarzelle auf [010] (schwarze Kugeln: Bi; graue Kugeln: A [34]).

und Bi(3)) bzw. sieben (Bi(2) und Bi(4)) A-Kationen im Abstandsbereich zwischen 357 bis 401 (A = K), 370 bis 414 (A = Rb) bzw. 384 bis 419 pm (A = Cs) vervollständigt. Die A-Kationen sind damit von sechs (A(1) und A(4)) bzw. sieben (A(2) und A(3)) Bi-Atomen koordiniert.

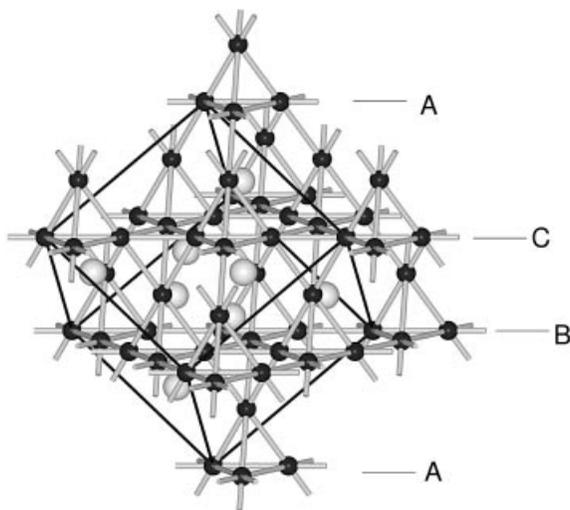
Die Laves-Phasen ABi₂ kristallisieren im MgCu₂-Strukturtyp. Der Bi-Teilverband besteht damit aus sechsfach koordinierten Bi-Atomen, die zu Kagomé-Netzen der Stapelfolge A–B–C (s. Abb. 2) angeordnet sind. Die Bi–Bi-Abstände (s. Tab. 2) steigen mit der Gitterkonstanten von 336.6 pm (A = K) bis 344.7 pm (A = Cs) und sind damit deutlich länger als in den Zintl-Phasen ABi. Die A-Atome sind in die gekappt tetraedrischen Lücken des Bi-Teilverbandes eingelagert und somit im Abstand von 394.7 (A = K) bis 404.3 pm (A = Cs) von 12 Bi- und zusätzlich von vier A-Teilchen (412.3 bis 422.2 pm) umgeben.

Untersuchungen zu Phasenbreiten BiSb

Aufgrund der Isotypie (A = K, Cs) bzw. des interessanten Strukturwechsels (A = Rb) zwischen den Bismutiden und den entsprechenden Antimoniden wurden Untersuchungen zur Phasenbreite Bi/Sb für die Pentelide A₃M durchgeführt. Die Verbindungen K₃Sb und K₃Bi sind isotyp und kristalli-

Tabelle 1 Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in den Kristallstrukturen der Verbindungen ABi (A = K/Rb/Cs).

Atome	Abstand			CN	Atome	Abstand			CN
	A = K	A = Rb	A = Cs			A = K	A = Rb	A = Cs	
Bi(1) –Bi(2) –Bi(2) –A(3) –A(4) –A(1) –A(4) –A(4) –A(1)	306.3(1)	306.1(1)	306.2(2)	2+6	Bi(2) –Bi(1) –Bi(1) –A(1) –A(1) –A(4) –A(1) –A(4) –A(2) –A(3)	306.24(10)	306.1(1)	306.2(2)	2+7
	306.5(1)	308.0(1)	309.3(2)			306.52(10)	308.0(1)	309.3(2)	
	356.9(4)	370.7(3)	391.3(3)			359.3(4)	369.9(2)	383.6(3)	
	358.7(4)	372.7(2)	383.0(3)			362.5(4)	379.3(2)	393.2(3)	
	365.9(4)	380.5(3)	393.5(2)			365.7(4)	380.7(3)	392.8(2)	
	368.4(4)	379.9(3)	391.3(3)			368.2(4)	381.9(2)	396.3(3)	
	372.1(4)	388.2(3)	409.6(3)			380.8(4)	399.3(3)	419.9(2)	
	381.3(4)	399.9(3)	419.9(2)			392.8(4)	414.6(3)	440.6(3)	
				400.9(4)	413.2(2)	415.3(3)			
Bi(3) –Bi(4) –Bi(4) –A(1) –A(2) –A(2) –A(2) –A(3) –A(3)	305.6(1)	306.6(1)	309.0(2)	2+6	Bi(4) –Bi(3) –Bi(3) –A(3) –A(3) –A(2) –A(4) –A(2) –A(3) –A(2)	308.6(1)	309.5(1)	309.5(2)	2+7
	308.6(1)	309.5(1)	309.5(2)			305.6(1)	306.6(1)	309.0(2)	
	357.8(4)	374.7(3)	396.6(3)			361.5(4)	374.7(2)	386.9(3)	
	361.1(4)	377.4(3)	385.6(2)			367.2(4)	378.9(2)	391.9(3)	
	364.3(4)	373.6(2)	389.9(3)			370.5(4)	387.2(3)	403.2(2)	
	366.0(4)	377.4(3)	395.5(3)			373.8(4)	393.9(3)	413.3(3)	
	369.4(4)	385.3(3)	399.2(2)			374.7(4)	391.1(3)	406.5(2)	
	378.2(4)	396.2(3)	414.4(2)			386.6(4)	404.1(3)	425.6(3)	
			396.1(4)	409.1(2)	419.2(3)				
A(1) –Bi(2) –Bi(3) –Bi(2) –Bi(1) –Bi(2) –Bi(1)	359.3(4)	369.9(2)	383.6(3)	6	A(3) –Bi(1) –Bi(4) –Bi(4) –Bi(3) –Bi(3) –Bi(4) –Bi(2)	356.9(4)	372.7(2)	391.3(3)	7
	357.8(4)	374.7(3)	396.6(3)			361.5(4)	374.7(2)	386.9(3)	
	362.5(4)	379.3(2)	393.2(3)			367.2(4)	378.9(2)	391.9(3)	
	365.9(4)	380.5(3)	393.5(2)			369.4(4)	385.3(3)	399.2(2)	
	368.2(4)	381.9(2)	396.3(3)			378.2(4)	396.2(3)	414.4(2)	
	381.3(4)	399.9(3)	419.9(2)			386.6(4)	404.1(3)	425.6(3)	
			400.9(4)	413.2(2)	415.3(3)				
A(2) –Bi(3) –Bi(3) –Bi(3) –Bi(4) –Bi(4) –Bi(2) –Bi(2) –Bi(4)	364.3(4)	373.6(2)	389.9(3)	7	A(4) –Bi(1) –Bi(2) –Bi(1) –Bi(1) –Bi(1) –Bi(4) –Bi(2)	358.7(4)	370.7(3)	383.0(3)	6
	364.3(4)	377.4(3)	389.9(3)			365.7(4)	380.8(3)	392.8(2)	
	366.0(4)	380.0(2)	395.5(3)			368.4(4)	379.9(3)	391.3(3)	
	370.5(4)	387.2(3)	403.2(2)			372.1(4)	388.2(3)	409.6(3)	
	374.6(4)	391.1(3)	406.5(2)			373.8(4)	393.9(3)	413.3(3)	
	392.8(4)	414.6(3)	440.6(3)			380.8(4)	399.3(3)	419.9(2)	
	396.1(4)	409.1(2)	419.2(3)						

**Abb. 2** Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Lavesphasen ABi₂ (schwarze Kugeln: Bi; graue Kugeln: A [34])

sieren im hexagonalen Cu₃P-Typ (Raumgruppe *P6₃cm*), der eine Überstrukturvariante des ursprünglich für Na₃As (Raumgruppe *P6₃/mmc*) beschriebenen Strukturtyps darstellt. Die beiden binären Verbindungen bilden eine lückenlose Mischkristallreihe K₃[Sb_xBi_{1-x}], für die mittels Riet-

Tabelle 2 Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in den Kristallstrukturen der Verbindungen ABi₂ (A = K/Rb/Cs).

Atome	Abstand			Hfk.	CN
	A = K	A = Rb	A = Cs		
Bi(1) –Bi(1) –A(1)	336.61(7)	340.3(4)	344.8(1)	6x	12
	394.72(8)	399.0(4)	404.3(1)	6x	
A(1) –Bi(1) –A(1)	394.72(8)	399.0(4)	404.3(1)	12x	16
	412.27(8)	416.8(6)	422.2(1)	4x	

veldverfeinerungen Vegardsches Verhalten der Volumina der Elementarzellen beobachtet wurde. Eine vergleichbare Phasenbreite existiert für die bei Normaltemperatur und -druck beide kubisch im Fe₃Al-Typ kristallisierenden Verbindungen Cs₃Sb und Cs₃Bi. In beiden Fällen fehlen Überstrukturreflexe, die auf eine Ausordnung im M-Teilgitter hinweisen. Entsprechende Untersuchungen der Phasenbreite von Rb₃M zeigen den Strukturwechsel vom hexagonalen Cu₃P- (M = Sb) zum kubischen Fe₃Al- (M = Bi) Strukturtyp, wobei die Stabilitätsbereiche der beiden Strukturtypen allerdings stark von den gewählten experimentellen Bedingungen abhängen: Bei Maximaltemperaturen von 740 °C ist der hexagonale Cu₃P-Typ bis zu einer Grenzzusammensetzung von Rb₃[Sb_{0.8}Bi_{0.2}] stabil. Bei niedrigeren Synthesetemperaturen (T_{max} = 540 °C) wurde dagegen bis zu einer Zusammensetzung von Rb₃[Sb_{0.6}Bi_{0.4}] die Bildung

des kubischen Fe₃-Typs von Rb₃Bi beobachtet. Bei den Arbeiten in den Systemen A–Sb–Bi konnten darüberhinaus mit den Alkalimetallen Rb und Cs neue ternäre Verbindungen A₁₁M₆ [22, 23] erhalten und strukturell charakterisiert werden, deren A:M-Verhältnis mit 1.83 zwischen denen der Zintl-Phasen A₄Sb₂ (z.B. Cs₄Sb₂ [14]) und der Phasen A₃Bi₂ [19] liegt. Bei Versuchen zur Substitution von Bi gegen Sb in den Lavesphasen ABi₂ zeigen Einkristallstrukturanalysen, dass auch hier deutliche Phasenbreiten ABi_{2-x}Sb_x bis ca. x = 0.5 auftreten (z.B. CsSb_{0.45(1)}Bi_{1.55(1)}; Raumgruppe *Fd3̄m*; a = 970(1) pm; R₁ = 0.0435).

Impedanzspektroskopische Untersuchungen von CsBi₂

Die impedanzspektroskopischen Untersuchungen von Einkristallen (s. Experimentelles) der Phase CsBi₂ zeigen metallisches Verhalten (s. Abb. 3): Bei einem geringen Absolutwert der Impedanz von ca. 2.0 bis 2.1 Ω im Gleichstromfall nimmt die Impedanz bei hohen Frequenzen stark zu. Auch die Temperaturabhängigkeit der Impedanz sowie das passende Ersatzschaltbild (Reihenschaltung von Widerstand und Spule) sind für Metalle charakteristisch. Messungen der extrem luftempfindlichen Phasen A₃M sind in Arbeit.

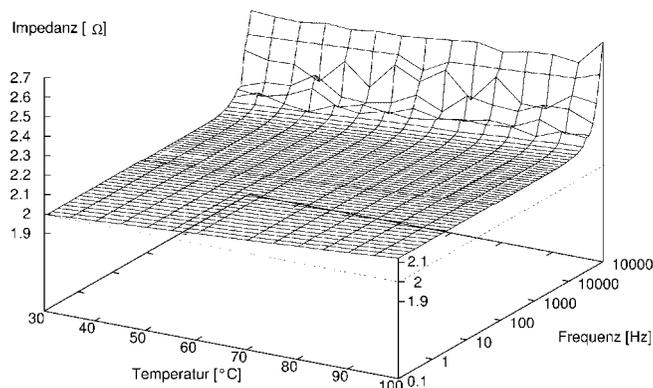


Abb. 3 Impedanzspektrum von CsBi₂

Elektronische Strukturen

Für die Titelverbindungen sowie die Bismutide A₃Bi und A₃Bi₂ wurden wegen der stark variierenden Strukturchemie, die von den elektronenpräzisen Zintl-Phasen A₃Bi und ABi über Phasen mit Radikal-Anionen A₃Bi₂ bis hin zu Lavesphasen ABi₂ reicht, DFT-Berechnungen der elektronischen Strukturen nach der LAPW-Methode (Programm Wien2K [24] bzw. Wien97 [25]) durchgeführt (s. Experimentelles). In Tabelle 7 sind die Ergebnisse dieser Rechnungen zusam-

mengestellt, die Abbildungen 4 zeigen jeweils für A = Rb die totalen (oben) und ausgewählte partielle (unten) Zustandsdichten im Bereich von -5 eV bis +1 eV um die Fermikante. Letztere haben in allen Verbindungen Bi-p-Charakter, die Bi-s-artigen Zustände liegen zwischen -8.5 und -10.0 eV. Die Bandstrukturen von Rb₃Bi und RbBi₂ sind in Abbildung 5 dargestellt.

Die elektronischen Strukturen der Zintl-Phasen Rb₃Bi und Cs₃Bi, die im einfachen kubischen Fe₃Al-Typ kristallisieren, wurden mit guter Genauigkeit (1728 k-Punkte in der gesamten, 72 k-Punkte im irreduziblen Teil (IBZ) der Brillouin-Zone) berechnet. Die Bandstrukturen (s. Abb. 5 links für Rb₃Bi) und die Zustandsdichten (s. Abb. 4 a für Rb₃Bi) zeigen für beide Verbindungen den aus Bi-p-artigen Zuständen bestehenden Valenzbandbereich zwischen -1.2 und 0 eV relativ zur Fermikante. Die Größen der indirekten (X → Γ) Bandlücken betragen lediglich ca. 0.08 eV für die Rb- und 0.4 eV für die Cs-Verbindung, die Leitungsbänder haben ebenfalls Bi-p-Charakter, wie die vergrößerte Darstellung (gestrichelte Linie in Abb. 4 a) unten zeigt. Die Berechnungen für K₃Bi wurden mit 6 k-Punkten/IBZ in der großen hexagonalen Elementarzelle des Cu₃P-Typs und mit 76 k-Punkten/IBZ in der Subzelle des 'Na₃As'-Typs durchgeführt. Die Unterschiede in den Zustandsdichten und den Gesamtenergien sind dabei minimal, die nichtbindenden Bi-p-artigen Valenzbänder weisen jeweils vergleichbare Dispersionen wie in den kubischen Rb- und Cs-Verbindungen auf. Die berechnete Bandlücke ist mit ca. 0.1 eV auch hier sehr klein. Unabhängig vom Strukturtyp zeigen die Bandstrukturen der binären Zintl-Phasen A₃Bi damit sehr schmale Bandlücken, die Valenzbänder haben in allen Verbindungen Bi-p-Charakter und weisen Bandbreiten von 1.0 bis 1.2 eV auf. Zustandsdichten und Bandstrukturen sind somit in Übereinstimmung mit der Interpretation als klassische Zintl-Phasen. Für die analogen Antimonide, z.B. Cs₃Sb, zeigen Zustandsdichten und Bandstrukturen gleiche Formen, die Bandlücken liegen hier im Bereich von ca. 0.8 eV.

Die ebenfalls als Zintl-Phasen formal ionisch interpretierbaren isotypen Monobismutide ABi (A = K, Rb, Cs) zeigen Bandlücken, die mit Werten zwischen 0.5 und 0.7 eV deutlich größer sind als die der Phasen A₃Bi (s. Abb. 4 b). Wie in letzteren haben die Valenzbänder Bi-p-Charakter, der Valenzbandbereich ist hier jedoch – wie für Ketten mit reiner p-Orbitalbeteiligung charakteristisch – deutlich in zwei flächengleiche Gruppen (-1.5 bis 0 eV und -1.5 bis -2.9 eV relativ zu E_F) getrennt. Die Analyse der Differenzelektronendichten $\Delta\rho = \rho_{\text{Kristall}} - \rho_{\text{Atome}}$ (E_{min} = -5.5 eV) zeigt, daß es sich bei den hochliegenden Zuständen um vorwiegend nichtbindende (π und π^*), bei den energetisch tieferliegenden um Bi–Bi- σ -bindende elektronische Zustände handelt. Die maximalen Differenzelektronendichten $\Delta\rho$ liegen auf den Mitten der Verbindungslinien zwischen den Bi-Atomen einer Kette und betragen ca. 0.17 e⁻/Å³.

Die Zustandsdichten (s. Abb. 4 c) der nicht elektronenpräzisen Phasen A₃Bi₂ [19], in deren Strukturen Bi₂-Handeln mit gegenüber Einfachbindungen relativ kurzen Bi–Bi-Abständen von 298 pm vorliegen, zeigen in Übereinstim-

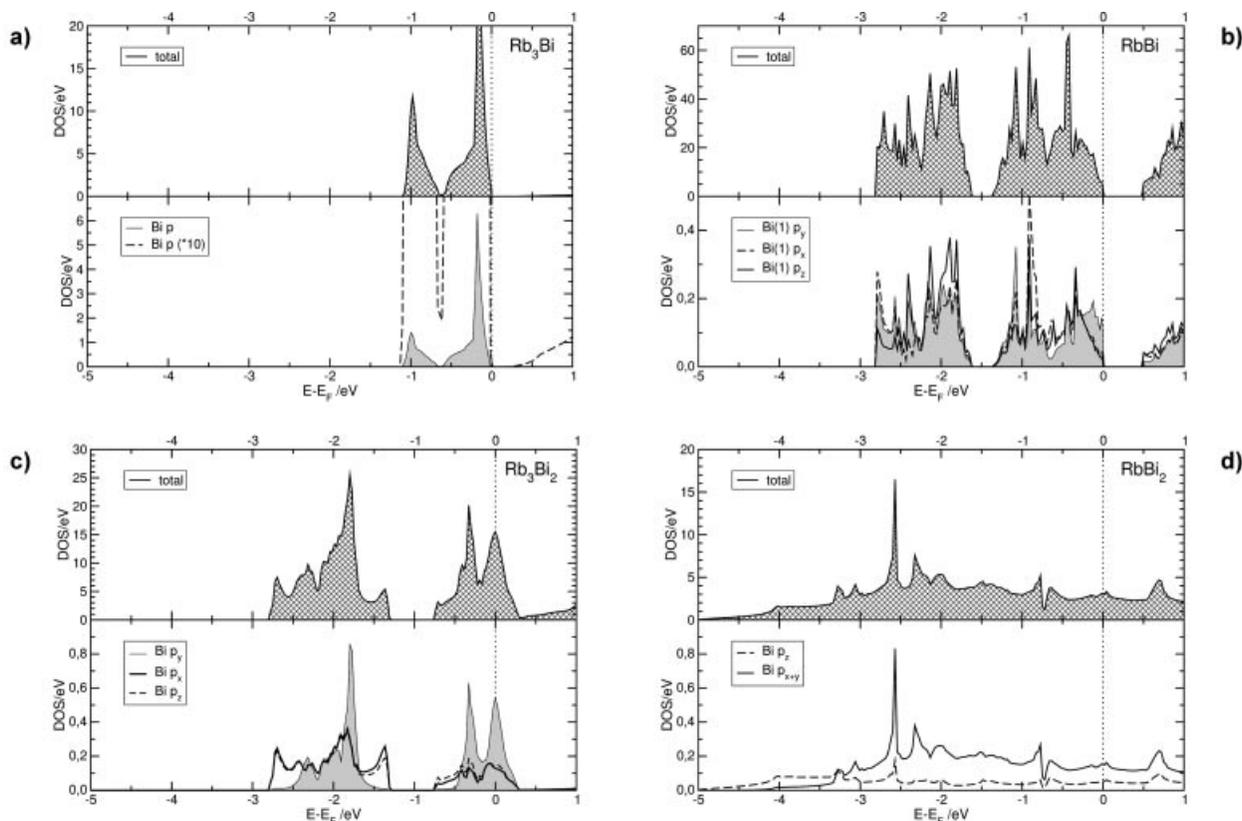


Abb. 4 Totale (oben) und ausgewählte partielle (unten) Zustandsdichten von a) Rb_3Bi , b) RbBi , c) Rb_3Bi_2 und d) RbBi_2 im Bereich zwischen -5 und $+1$ eV.

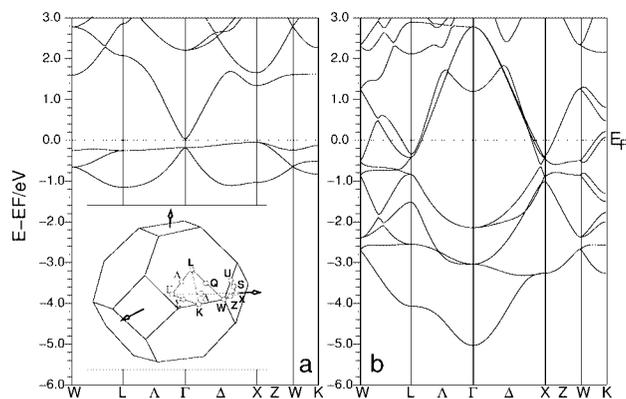


Abb. 5 Bandstrukturen von Rb_3Bi (a) und RbBi_2 (b) im Energieintervall von -6 bis $+3$ eV.

mung mit dem Radikalcharakter von $[\text{Bi}_2]^{3-}$ eine über die Fermikante verlaufende Bi-p-artige partielle DOS. Der Valenzbandbereich besteht dabei wie in den Kettenstrukturen von ABi aus energetisch tieferliegenden (-2.8 bis -1.3 eV) σ -bindenden Zuständen und dem über die Fermikante verlaufenden höherliegenden (-0.8 bis $+0.2$ eV) Bereich, der in einer einfachen MO-Betrachtung den zu $\frac{1}{4}$ depopulierten $p-\pi^*$ -Zuständen entspricht. Da die Bi-Hanteln in A_3Bi_2 in der $[010]$ -Ebene liegen und mit der Bi-Bi-Achse senkrecht

$[101]$ ausgerichtet sind, laufen die partiellen Bi- p_x - und $-p_z$ -Zustände in beiden Energiebereichen weitgehend parallel. Die partielle p_y -DOS zeigt dagegen deutlich kleinere Bandbreiten und trägt entscheidend zum Maximum der Zustandsdichte an E_F bei. Die daher zu erwartende Aufspaltung der DOS an der Fermikante erfordert detailliertere Rechnungen unter Berücksichtigung von Spinpolarisation. Obwohl eigene Einkristalluntersuchungen der Phasen A_3Bi_2 keine Hinweise auf eine Ausordnung elektronisch unterschiedlicher Hanteln geben, sind vergleichende Rechnungen unter Einbezug von Spinalternanz durch Überstrukturbildung in Bearbeitung. Da die lokalisierten Bi-p-Zustände des oberen Energiebereichs aus allen drei p-Orbitalen gebildet werden und ohne weitere Energielücke in den Leitungsbandbereich übergehen, stehen die von *Sevov* und Mitarbeitern beobachteten physikalischen Eigenschaften der Phasen A_3Bi_2 (wie die für Metalle typische Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und der Pauli-Anteil am Paramagnetismus) nicht im Widerspruch zu den Ergebnissen dieser ersten einfachen Rechnungen. Die wie oben berechneten Maxima der Differenzelektronendichten $\Delta\rho$ betragen $0.21 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ und liegen wie in den Zintl-Phasen ABi auf der Mitte der Verbindungslinie der Bi-Atome. Sie sind damit entsprechend der formalen Bindungsordnung (BO) von 1.5 und in Übereinstimmung mit den gegenüber der Einfachbindung verkürzten Bi-Bi-Abständen (Bi_2^{3-} : BO =

1; $d_{\text{Bi-Bi}} = 315 \text{ pm}$ in $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$ [26]; Bi_2^{2-} : $\text{BO} = 2$, $d_{\text{Bi-Bi}} = 283.8 \text{ pm}$ in $(\text{K} - \text{crypt})_2\text{Bi}_2$ [27]) höher als in den Mono-bismutiden ABi.

Zustandsdichten (s. Abb. 4 d für RbBi_2) und Bandstrukturen (s. Abb. 5 b für RbBi_2) der Laves-Phasen ABi_2 zeigen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der impedanzspektroskopischen Untersuchung von CsBi_2 breite (von -5 eV bis ca. 4 eV) über die Fermikante hinweg verlaufende Bänder mit Bi-p-Charakter, wobei die Valenzbandunterkante deutlichen p_z -Charakter zeigt. Die Differenzelektronendichten $\Delta\rho$ weisen auf den Kantenmitten der Dreiecke der Bi_4 -Tetraeder mit $0.06 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ erwartungsgemäß deutlich geringere Maxima auf als in den 2-Elektronen-2-Zentren-Bindungen der Zintl-Anionen.

Experimenteller Teil

Synthesen

Zur Darstellung der Verbindungen ABi (A = K, Rb, Cs) wurden unter Argonatmosphäre (99.998 %) das Alkalimetall (K: Merck 98 %; Rb, Cs: Alkali-Metallhandel GmbH, Bonn 99.9 %) und Bismut (ABCR 99.999 %) (Gesamteinwaage 1g) im stöchiometrischen Verhältnis in Korundfingertiegeln unter Schutzgasatmosphäre bei $420 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Reaktion gebracht. Anschließend wurde mit $5 \text{ }^\circ\text{C/h}$ auf $385 \text{ }^\circ\text{C}$ (K), $375 \text{ }^\circ\text{C}$ (Rb) bzw. $420 \text{ }^\circ\text{C}$ (Cs) und anschließend im abgeschalteten Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt. Die extrem feuchtigkeitsempfindlichen metallisch schwarz-glänzenden Kristalle der Phasen ABi zeigen eine geriefte Oberfläche und spalten leicht in dünne Plättchen bzw. Fasern auf. Die Röntgenpulverdiagramme der Proben (Transmissions-Pulverdiffraktometersystem

Fa. Stoe & Cie, Darmstadt, Mo-K α -Strahlung, Graphit-Monochromator) zeigten im Fall der K- und Cs-Verbindung zusätzlich Reflexe von Bi und KBi_2 bzw. CsBi_2 , bei der Rb-Verbindung gelang die phasenreine Darstellung.

Zur Synthese der Laves-Phasen ABi_2 wurden die Alkalimetalle A und Bismut im molaren Verhältnis von 1:2 unter Schutzgasatmosphäre mit einem Gradienten von 50 K/h auf $650 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Danach wurde mit 10 K/h auf $250 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und anschließend der Ofen abgeschaltet. Die Verbindungen fallen als hell-silbernen glänzende spröde Kristalle mit muschelartigem Bruch an. Sie sind nicht luft- und nur wenig feuchtigkeitsempfindlich.

Kristallstrukturbestimmungen

ABi (A = K, Rb, Cs): Dunkelmetallischglänzende Einkristalle wurden unter getrocknetem Paraffinöl in Lindemann-Kapillaren (Durchmesser $\leq 0.1 \text{ mm}$) eingeschlossen und auf einem Diffraktometer mit CCD-Flächenzähler zentriert. Die Reflexstatistiken zeigten monokline Gitter mit den zusätzlichen Auslöschungsbedingungen für Reflexe $h0l$ nur vorhanden für $h+l = 2n$ und Reflexe $0k0$ nur vorhanden für $k = 2n$, so daß die Raumgruppe $P2_1/c$ eindeutig folgte. Über direkte Vorzeichenbestimmungsmethoden [28] konnten unmittelbar alle A- und Bi-Atompositionen ermittelt werden. Bei anisotroper Behandlung aller Atomlagen konnten R-Faktoren von 0.039, 0.047 bzw. 0.066 erreicht werden. Die Tabellen 3 und 4 beinhalten die kristallographischen Daten und die verfeinerten Atomparameter mit den äquivalenten Auslenkungsparametern (s. a. [29]).

ABi₂ (A = K, Rb, Cs): Die metallisch glänzenden xenomorphen Einkristalle der Phasen ABi_2 wurden wie für ABi beschrieben vermessen. Das kubisch-flächenzentrierte Gitter zeigt in Übereinstimmung mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ die zusätzlichen Auslöschungsbedingungen (Reflexe hhl nur vorhanden für $h+l = 2n$) der d-Gleit-

Tabelle 3 Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von ABi.

	A =	K	Rb	Cs
Kristallsystem			monoklin	
Raumgruppe			$P2_1/c$, Nr.14	
Temperatur/K		213(5)	295(5)	295(5)
Gitterkonstanten/pm, °	a	1422.3(2)	1474.2(2)	1523.7(3)
	b	724.8(1)	750.2(1)	773.7(1)
	c	1342.0(2)	1392.1(2)	1439.9(2)
	β	113.030(3)	113.033(2)	112.722(3)
Volumen der EZ/ 10^6 pm^3		1273.2(4)	1416.8(3)	1565.6(4)
Z			16	
Dichte (röntgenogr.)/ g/cm^3		5.18	5.52	5.80
Diffraktometer			Bruker AXS CCD	
Absorptionskoeff. $\mu_{\text{MoK}\alpha}/\text{mm}^{-1}$		56.360	63.127	53.939
θ -Bereich/°		1.56–28.3	1.50–28.28	1.45–28.33
Index-Bereich		$-18 \leq h \leq 18$ $-9 \leq k \leq 9$ $-17 \leq l \leq 17$	$-17 \leq h \leq 19$ $-9 \leq k \leq 9$ $-17 \leq l \leq 17$	$-20 \leq h \leq 15$ $-10 \leq k \leq 10$ $-19 \leq l \leq 19$
Zahl der gemessenen Reflexe		9222	8249	17606
Zahl der unabhängigen Reflexe		3001	3277	3725
R_{int}		0.0552	0.0771	0.2193
Korrekturen			Lorentz, Polarisation	
Verfeinerung			Absorption (Multi-Scan [31])	
Zahl der freien Parameter			SHELXL-97 [32]	
Goodness-of-fit on F^2		1.006	74	0.921
R-Werte (Refl.mit $I \geq 2\sigma(I)$)	R1	0.0391	0.0465	0.0663
	wR2	0.0890	0.0958	0.1389
R-Werte (alle Daten)	R1	0.0647	0.0971	0.1572
	wR2	0.0947	0.1041	0.1651
Restelektr./ $\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$		3.1/–3.2	2.7/–2.2	5.7/–2.8

Tabelle 4 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter/pm² in den Kristallstrukturen der Verbindungen ABi (A = K/Rb/Cs).

Atom	Parameter	K	Rb	Cs
Bi(1)	x	0.07595(5)	0.07255(7)	0.06643(10)
	y	0.62903(10)	0.63365(13)	0.64722(14)
	z	0.18188(5)	0.18451(7)	0.18166(10)
	U _{äquiv.}	223(2)	305(2)	369(4)
Bi(2)	x	0.11431(5)	0.10857(6)	0.10429(10)
	y	0.37154(9)	0.37288(12)	0.38545(14)
	z	0.37507(5)	0.36670(7)	0.35527(10)
	U _{äquiv.}	203(2)	282(2)	350(4)
Bi(3)	x	0.39080(5)	0.39592(6)	0.39949(10)
	y	0.06517(9)	0.06620(12)	0.06275(14)
	z	0.27459(5)	0.27211(7)	0.26965(10)
	U _{äquiv.}	197(2)	267(2)	333(4)
Bi(4)	x	0.58183(5)	0.57787(6)	0.57323(10)
	y	0.29761(9)	0.29877(12)	0.29742(13)
	z	0.39095(5)	0.38440(7)	0.37783(9)
	U _{äquiv.}	185(2)	252(2)	320(4)
A(1)	x	0.1194(3)	0.12171(17)	0.12053(18)
	y	0.1180(5)	0.1202(3)	0.1292(3)
	z	0.1472(3)	0.14430(18)	0.13440(18)
	U _{äquiv.}	256(8)	365(6)	446(6)
A(2)	x	0.3946(3)	0.39400(17)	0.39472(17)
	y	0.3005(5)	0.3015(3)	0.2997(2)
	z	0.0391(3)	0.03480(18)	0.03218(16)
	U _{äquiv.}	252(8)	342(6)	412(6)
A(3)	x	0.6537(3)	0.65512(16)	0.65879(17)
	y	0.0714(5)	0.0737(3)	0.0731(2)
	z	0.1911(3)	0.18821(19)	0.18766(17)
	U _{äquiv.}	247(8)	329(5)	406(6)
A(4)	x	0.8482(3)	0.84893(18)	0.84520(19)
	y	0.3608(6)	0.3600(3)	0.3671(3)
	z	0.0538(3)	0.05111(19)	0.18766(17)
	U _{äquiv.}	291(9)	410(6)	500(7)

spiegelebenen. Die Ergebnisse der anisotropen Verfeinerung des Strukturmodells der kubischen Lavesphasen sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt.

Tabelle 5 Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von ABi₂.

	A =	K	Rb	Cs
Kristallsystem			kubisch	
Temperatur/K		295(5)	295(5)	215(5)
Raumgruppe			<i>Fd$\bar{3}m$</i> , Nr.227	
Gitterkonstante/pm	a	952.1(2)	962.5(9)	972.0(3)
Volumen der EZ/10 ⁶ pm ³		863.0(3)	891.7(9)	918.3(8)
Z			8	
Dichte (röntgenogr.)/g/cm ³		7.04	7.50	7.97
Diffraktometer			Bruker AXS CCD	
Absorptionskoeff. $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ /mm ⁻¹		82.174	MoK α , Graphitmonochromator	
θ -Bereich/°		3.71–28.17	89.469	84.138
Index-Bereich		-12 ≤ h ≤ 12	3.67–28.22	3.63–28.29
		-12 ≤ k ≤ 11	-12 ≤ h ≤ 8	-4 ≤ h ≤ 12
		-12 ≤ l ≤ 12	-12 ≤ k ≤ 11	-10 ≤ k ≤ 6
			-12 ≤ l ≤ 12	-12 ≤ l ≤ 12
Zahl der gemessenen Reflexe		1468	1275	632
Zahl der unabhängigen Reflexe		70	73	74
R _{int}		0.0727	0.0876	0.1022
Korrekturen			Lorentz, Polarisation	
Verfeinerung			Absorption (Multi-Scan [31])	
Zahl der freien Parameter			SHELXL-97 [32]	
Goodness-of-fit on F ²		1.514	5	
R-Werte (Refl. mit I ≥ 2σ(I))	R1	0.0314	1.235	1.279
	wR2	0.0851	0.0383	0.0530
R-Werte (alle Daten)	R1	0.0367	0.1107	0.1345
	wR2	0.0880	0.0400	0.0600
Restelektr./e ⁻ · 10 ⁻⁶ pm ⁻³		3.1/–1.1	0.1115	0.1434
			4.2/–1.3	4.8/–2.3

Tabelle 6 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter/pm² in den Kristallstrukturen der Verbindungen ABi₂ (A = K/Rb/Cs).

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	A = K	U _{äquiv.} A = Rb	A = Cs
Bi(1)	16(c)	0	0	0	152(10)	207(12)	197(13)
A(1)	8(b)	0	0	0	250(42)	269(20)	206(16)

Impedanzspektroskopische Untersuchungen

Kompakte Einkristalle von CsBi₂ mit ca.1 mm Kantenlänge wurden zwischen zwei Pt-Bleichen, die zum Schutz vor elektrischem Kontakt mit Teflonband getrennt waren, kontaktiert. Die Impedanzspektren wurden in einem Frequenzbereich zwischen 0.1 Hz und 100 kHz in mehreren Zyklen temperaturabhängig im Bereich zwischen 30 und 100 °C in Schritten von 5 °C aufgenommen (IM5D Impedance Spectra Analyser der Fa.Zahner).

Bandstrukturrechnungen

Berechnungen der elektronischen Strukturen wurden für die bekannten Pentelide A₃M (M = Sb, Bi; A = K, Rb, Cs), die Monobismutide ABi (A = K, Rb, Cs), die Phasen A₃Bi₂ (A = K, Rb) sowie die Laves-Phasen ABi₂ (A = K, Rb, Cs) im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) nach dem LAPW (Linear Augmented Plane Wave)-Verfahren (Programm Wien2K [24] bzw. Wien97 [25]) in der GGA-Näherung (Generalized Gradient Approximation) durchgeführt. Als Konvergenzkriterium wurde ein 'Charge Distance' von 0.0001 verwendet. Die Integration über die Brillouin-Zone erfolgte mit der Tetraedermethode. Als Muffin-Tin-Radien wurden für alle Atome 2.3 au (121.7 pm) gewählt. Elektronendichten wurden mit dem Programm XCrySDen [30] analysiert. Weitere Details der Rechnungen sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7 Angaben zu den Berechnungen der elektronischen Strukturen von A₃Bi, ABi, A₃Bi₂ und ABi₂.

	K ₃ Bi		Rb ₃ Bi	Cs ₃ Bi		KBi ₂	RbBi ₂	CsBi ₂
kristallogr. Daten	hex. (Na ₃ As ³)	hex. (Cu ₃ P)		kubisch (Fe ₃ Al)			kubisch (MgCu ₂)	
r _{MT} ^k _{max}	[3]	[4]		[22]			Tab. 4	
Zahl k-Punkte/IBZ	8.0	8.0	7.95	7.81	7.99	7.95	8.00	
Bandlücke/eV	76	6		72		72		
Valenzbandbereich/eV	0.11	0.08	0.06	0.4		keine	-5.1 ... 0	
		-1.1 ... 0						

	K ₃ Bi ₂	Rb ₃ Bi ₂	KBi	RbBi	CsBi
kristallogr. Daten		monoklin (C2/c)		monoklin (β-CsSb)	
r _{MT} ^k _{max}	8.00	[19]		Tab.1	
Zahl der k-Punkte/IBZ		72	7.4	7.4	7.1
Bandlücke/eV		keine	15	15	4
Valenzbandbereich/eV	-2.9 ...	-1.3/-0.8 ... 0	0.5	0.5	0.7
				-2.8 ...	-1.6/-1.4 ... 0

Wir danken der 'Adolf-Messer-Stiftung', der 'Deutschen Forschungsgemeinschaft' und dem 'Fonds der chemischen Industrie' für die großzügige finanzielle Unterstützung. Herrn Prof. Dr. Th. Kosłowski danken wir für die Unterstützung bei der Interpretation der Ergebnisse der Bandstrukturrechnungen.

Literatur

- G. Gnutzmann, F. W. Dorn, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 309, 210.
- K.-J. Range, R. Ehrl, P. Hafner, *J. Alloys Comp.* **1996**, 240, 19.
- D. E. Sands, D. H. Wood, W. J. Ramsey, *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 316.
- H. Kerber, H.-J. Deiseroth, R. Walther, *Z. Krist. NCS* **1998**, 213, 473.
- C. Hirschle, C. Röhr, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2000**, No.17, 164.
- K. A. Tschuntonov, S. P. Yatsenko, A. N. Kuznetsov, S. I. Alyamovskii, K. K. Abrashev, *Kristallografiya* **1977**, 22, 641.
- D. T. Cromer, *Acta Crystallogr.* **1959**, 12, 41.
- W. Hönle, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1981**, 155, 307.
- H. G. von Schnering, W. Hönle, G. Krogull, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 1678.
- C. Hirschle, F. Emmerling, C. Röhr, *Acta Crystallogr.* **2001**, C 57, 501.
- F. Emmerling, C. Hirschle, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 559.
- W. Hönle, H. G. von Schnering, *Acta Crystallogr.* **1978**, A34, S152.
- F. Emmerling, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57b, 963.
- C. Hirschle, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1992.
- A. Rehr, F. Guerra, S. Parkin, H. Hope, S. M. Kauzlarich, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 6218.
- M. Somer, M. Hartweg, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1991**, 195, 103.
- F. Gascoin, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5177.
- H. G. von Schnering, M. Hartweg, U. Hartweg, W. Hönle, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 98.
- F. Gascoin, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10251.
- E. Zintl, A. Harder, *Z. Phys. Chem. B* **1932**, 16, 206.
- G. Gnutzmann, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 309, 181.
- F. Emmerling, N. Längin, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2166.
- F. Emmerling, N. Längin, C. Röhr, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Badsen, D. Krasnicka, J. Luitz, WIEN2K – An Augmented Plane Wave and Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties. TU Wien, ISBN3-9501031-1-2, **2001**.
- P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, WIEN97 – A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties. TU Wien, ISBN-3-9501031-0-4, **1999**.
- K. Deller, B. Eisenmann, *Z. Naturforsch.* **1976**, 31b, 29.
- L. Xu, S. Bobev, J. El-Bahraoui, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1838.
- G. M. Sheldrick, Programm SHELXS-97. Universität Göttingen, **1997**.
- 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 413395 (KBi), 413396 (RbBi), 413397 (CsBi), 413392 (KBi₂), 413393 (RbBi₂) und 413394 (CsBi₂) angefordert werden (E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de).
- A. Kokalj, *J. Mol. Graphics Modelling* **1999**, 17, 176.
- Siemens Industrial Automation Inc. Madison WI. SADABS: Area-Detector Absorption Correction, **1996**.
- G. M. Sheldrick, Programm SHELXL-97. Universität Göttingen, **1997**.
- M. N. Burnett, C. K. Johnson, Program ORTEP-III. ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee USA, **1996**.
- M. Kroeker, L. W. Finger, Program DRAWxtl, <http://www.lwfinger.net/drawxtl>.