

Ternäre Kaliumphasen mit modifizierter K_8Ge_{46} -Struktur

Ternary Potassium Phases with a Modified K_8Ge_{46} Structure

HANS-UWE SCHUSTER und WOLFGANG WESTERHAUS
Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln

(Z. Naturforsch. **30b**, 805 [1975]; eingegangen am 20. Mai 1975)

Ternary Potassium Compounds, Crystal Data

Ternary phases of potassium with gallium resp. indium and germanium resp. tin have been prepared and investigated by X-ray diffraction. The results of the powder patterns show that the phases crystallize in a modified K_8Ge_{46} -type structure.

In den Dreistoffsystemen Kalium-Gallium(Indium)-Germanium wurden neben mehreren einfach zusammengesetzten ternären Phasen die in Tab. I aufgeführten Verbindungen dargestellt, die nach ihren Pulverdiagrammen beurteilt, eine modifizierte kubische K_8Ge_{46} -Struktur^{1,2} haben:

Tab. I. Ternäre K-Phasen des Galliums und Indiums mit Germanium bzw. Zinn.

$K_8Ga_{23}Ge_{23}$	$a = 10,76_2 \text{ \AA}$	Dexp. = 4,88	$Z = 1$
$K_8In_{16}Ge_{30}$	$a = 11,00_1 \text{ \AA}$	Dexp. = 5,70	$Z = 1$
$K_8Ga_{23}Sn_{23}$	$a = 11,96_2 \text{ \AA}$	Dexp. = 4,82	$Z = 1$

Die Gitterkonstanten wurden aus STRAUMANIS- bzw. GUINIER-Aufnahmen bestimmt, die experimentellen Dichten wurden pyknometrisch unter bidestilliertem Wasser und unter Brombenzol gemessen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H.-U. SCHUSTER, Institut für Anorganische Chemie, D-5000 Köln 41, Greinstr. 6.

¹ C. CROS, M. POUCHARD, P. HAGENMULLER und J. S. KASPER, Bull. Soc. Chim. France **1968**, 2737.

² J. GALLMEIER, H. SCHÄFER und A. WEISS, Z. Naturforsch. **24b**, 665 [1969].

Die Formeln in Tab. I geben jeweils das Maximum der Aufnahme an Gallium bzw. Indium an, sie können bei geringer Änderung der Gitterkonstanten zu kleineren Verhältnissen der 3B-:4B-Elemente variiert werden; v. SCHNERING³ hat kürzlich über eine gleiche Phase berichtet, die 10 Indiumatome enthält.

Die „ K_8Ge_{46} “-Struktur bleibt im Falle des $K_8(Ga, Ge)_{46}$ bis zu der Zusammensetzung $K_8Ga_{12}Ge_{34}$ ($a = 10,76_2 \text{ \AA}$), im Falle des $K_8(In, Ge)_{46}$ bis zu der von v. SCHNERING³ angegebenen Zusammensetzung $K_8In_{10}Ge_{36}$ ($a = 11,00_1 \text{ \AA}$) erhalten, ohne daß Fremdreﬂexe in den Pulveraufnahmen beobachtet werden. Eine Erhöhung des Ga- bzw. In-Gehaltes über die Angaben in Tab. I hinaus war unter den von uns angewandten Bedingungen nicht möglich.

Ungeklärt sind bisher die Verhältnisse in Präparaten, die nach der Analyse mehr als 8 Kaliumatome pro Elementarzelle enthalten. Sie wurden aus Ansätzen mit großem Kaliumüberschuß erhalten und zeigen das gleiche Pulverdiagramm wie die K_8 -Phasen mit wenig größerer Gitterkonstante. Die Käfigstruktur des K_8Ge_{46} hat keine Lücken, die für den Einbau weiterer K-Atome ausreichen.

Die ternären Kaliumphasen wurden aus den Elementen in Tantaltiegeln unter Argon durch Tempern bei 600–700 °C als feinkristallines, neutralgraues Pulver hergestellt. Sie sind chemisch überraschend stabil, an der Luft beständig und zeigen z. B. mit Wasser und verdünnten Mineralsäuren kaum eine Reaktion. Zur Analyse wurden die Germaniumphasen in konz. HNO_3 gelöst, die Zinnphasen in konz. HCl . Das Kalium wurde flammphotometrisch bestimmt, Gallium und Indium gravimetrisch als Oxinat, Zinn als SnO_2 ; der Germaniumgehalt wurde indirekt als Restanteil ermittelt. Durch die Analysenergebnisse wurden die Formeln in Tab. I voll bestätigt.

Wir sind z. Zt. mit Einkristalluntersuchungen an diesen Phasen beschäftigt, ferner mit der Untersuchung vergleichbarer K-Al-Si- und K-Zn(Cd)-Ge-Phasen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Untersuchungen.

³ H.-G. v. SCHNERING, JUPAC-Kongreß, Hamburg 1973.