

Strontium-Metallide im Bereich des Schnitts SrIn_4 – SrHg_4

Strontium Metallides along the Section SrIn_4 – SrHg_4

Marco Wendorff und Caroline Röhr

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg, Albertstr. 21, D-79104 Freiburg, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. C. Röhr. E-mail: caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de

Z. Naturforsch. **2014**, 69b, 388–408 / DOI: 10.5560/ZNB.2014-4007

Received January, 20, 2014

In a combined synthetic, X-ray single-crystal and bond-theoretical study the phase widths of SrIn_4 and the related $\text{Sr}_3\text{In}_{11}$ upon a successive substitution of indium against the more electron-poor, more electronegative and only slightly smaller element mercury have been studied. Along the 1 : 4 section $\text{Sr}(\text{In}_{1-x}\text{Hg}_x)_4$ the monoclinic structure of SrIn_4 (EuIn_4 -type structure) is stable up to $x = 0.14(1)$ ($\text{SrIn}_{3.44}\text{Hg}_{0.56}$; monoclinic, $C2/m$, $a = 1208.3(6)$, $b = 502.5(2)$, $c = 997.7(6)$ pm, $\beta = 115.16(3)^\circ$, $Z = 4$, $R1 = 0.0324$). Further increased mercury content results in a distinct stability region of the very common BaAl_4 structure type (tetragonal, $I4/mmm$, $Z = 2$), which starts at $x = 0.241(7)$ ($\text{SrIn}_{3.04}\text{Hg}_{0.96}$; $a = 469.4(2)$, $c = 1246.4(7)$ pm, $R1 = 0.0374$) and reaches up to the fully ordered compound SrIn_2Hg_2 ($x = 0.5$: $a = 456.4(3)$, $c = 1273.5(11)$ pm, $R1 = 0.0572$). Unexpectedly, in the small composition range from $x = 0.68(1)$ to $0.758(6)$ ($\text{SrIn}_{1.16}\text{Hg}_{2.84}$: $a = 1178.5(4)$, $b = 495.20(12)$, $c = 1016.8(4)$ pm, $\beta = 119.67(2)^\circ$, $R1 = 0.0542$; $\text{SrIn}_{0.97}\text{Hg}_{3.03}$: $a = 1167.30(4)$, $b = 495.32(2)$, $c = 1018.50(3)$ pm, $\beta = 119.657(2)^\circ$, $R1 = 0.0426$) the EuIn_4 structure type exhibits a further small stability range. The structures of the two slightly different In- and Hg-rich variants of the EuIn_4 type are described and compared, indicating the similarities to the KHg_2 (layers of folded In/Hg ladders) and the BaAl_4 structure type (flat square pyramids) as well as to the structure of elemental mercury (rhombohedra). From samples of an intermediate In/Hg ratio (*e. g.* $x = 0.55$), the new 1 : 3 compound $\text{SrIn}_{1.2}\text{Hg}_{1.8}$ (monoclinic, $C2/m$, $a = 1168.5(13)$, $b = 497.0(4)$, $c = 1471(2)$ pm, $\beta = 92.07(10)^\circ$, $Z = 8$, $R1 = 0.0818$) is formed. It crystallizes in a new structure type, which – according to the compound's composition – can be described as a stacking variant of the EuIn_4 and the KHg_2 structure type. In contrast to the wide stability ranges of the 1 : 4 compounds, only a very small substitution of In ranging up to only 6% of Hg is possible in the binary indide $\text{Sr}_3\text{In}_{11}$ ($\text{Sr}_3\text{In}_{10.32(8)}\text{Hg}_{0.68(8)}$; $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ structure type, orthorhombic, $Immm$, $a = 487.6(2)$, $b = 1140.2(5)$, $c = 1421.1(7)$ pm, $Z = 2$, $R1 = 0.0703$). The formation, stability ranges and the In/Hg ‘coloring’ of the polyanions are discussed for all compounds taking into account geometric (radius ratios, molar volumes, Sr coordination polyhedra *etc.*) and electronic aspects, which have been evaluated using FP-LAPW band structure calculations.

Key words: Indium, Strontium, Mercury, Crystal Structure, Electronic Structure

Einleitung

Viele Erdalkalimetall-Indide lassen sich nach dem Zintl-Konzept noch gut strukturell verstehen [1–5]. Bei niedrigen Valenzelektronenkonzentrationen, wie z. B. in In-reichen Verbindungen wie BaIn_4 [6, 7], das den bei intermetallischen Phasen extrem häufigen BaAl_4 -Typ ausbildet, können zur Erklärung der chemischen Bindung zusätzlich die Wade-Regeln herangezogen werden [8, 9]. Auch geringfügige Abweichungen von diesen elektronenpräzisen Zusammensetzungen sind bei Erdalkalimetall-Indiden nicht

selten [10, 11]. Zudem werden Einflüsse der Radienverhältnisse, z. B. auf die Stabilität des BaAl_4 -Typs, beobachtet, die aktuell mit theoretischen Ansätzen auch näher untersucht werden [12]. Ein in diesem Zusammenhang besonders interessantes Beispiel ist SrIn_4 [13], das offensichtlich außerhalb des geometrischen Stabilitätsbereichs des BaAl_4 -Typs liegt und mit dem monoklinen EuIn_4 -Typ [14] eine vergleichsweise komplexe und seltene Struktur ausbildet. SrIn_4 wird in der Literatur auf der Basis von Hückel- und LMTO-ASA-Rechnungen als ‘hypoelektronisch’, d. h. schwach elektronendefizitär

klassifiziert [13, 15, 16]. Die dicht benachbarte, dem BaAl_4 -Typ strukturell nahe verwandte Phase $\text{Sr}_3\text{In}_{11}$ ($\text{La}_3\text{Al}_{11}$ -Typ) ist dagegen als 'hyperelektronisch' beschrieben [15, 16]. Nicht nur der BaAl_4 -, sondern auch der $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ -Typ werden jedoch auch bei deutlich elektronenärmeren binären (z. B. KIn_4 [7]) und ternären, z. B. Hg-haltigen Indiden [17–19] beobachtet.

Bereits das intensiv untersuchte ternäre System Ba–In–Hg zeigt neben den reinen Phasenbreiten binärer Verbindungen auch zahlreiche ternäre Metallide mit neuen Zusammensetzungen und Strukturen [18–20], obwohl hier als In-reiche binäre Randphasen lediglich die elektronenpräzisen Indide BaIn_2 und BaIn_4 bekannt sind. Das ternäre System Sr–In–Hg verspricht mit den am Sr–In-Rand liegenden o. g. komplexen Phasen SrIn_4 und $\text{Sr}_3\text{In}_{11}$ kristallchemisch und bindungstheoretisch noch interessanter zu werden. Ausgehend von diesen beiden binären Randphasen wurde daher die sukzessive Substitution von Indium durch das elektronenärmere, elektronegativere, nur wenig kleinere Quecksilber präparativ und röntgenographisch systematisch untersucht. Dabei konnte eine Serie von Phasen $\text{Sr}(\text{In}_{1-x}\text{Hg}_x)_4$ mit einem mit steigendem Hg-Gehalt überraschenden Strukturwechsel vom EuIn_4 - über den BaAl_4 - zurück zum EuIn_4 -Typ synthetisiert und charakterisiert werden. Der Substitutionsbereich von $\text{Sr}_3\text{In}_{11}$ ist dagegen nur sehr klein. Zusätzlich wurde mit $\text{SrIn}_{1.2}\text{Hg}_{1.8}$ eine neue Phase erhalten, die entsprechend ihrer Lage zwischen den Di- und den Tetra-Metalliden als 'chemischer Zwilling' des EuIn_4 - und des KHg_2 -Typs beschrieben werden kann. Die Phasenbreiten und die 'Kolorierungen' des In/Hg(M)-Teilverbands, die in komplexer Weise durch geometrische und elektronische Faktoren bestimmt werden, werden sowohl anhand einfacher Parameter (wie z. B. Radienverhältnisse, Molvolumina, Koordinationszahlen der Sr-Kationen) als auch auf der Basis der Ergebnisse von FP-LAPW Bandstrukturrechnungen (wie z. B. Zustandsdichten, Ladungsverteilung, Badervolumina) diskutiert.

Experimenteller Teil

Synthesen und Phasenbestimmungen

Die Titelverbindungen wurden in Schmelzreaktionen aus den Elementen Strontium (Metallhandelsgesellschaft Maassen, Bonn, 99%), Quecksilber (Merck KGaA, p. a.)

und Indium (Shots, ABCR Karlsruhe, 99.99%) synthetisiert. Jeweils ca. 1 g der Elemente wurde unter Argonschutzgasatmosphäre in Tantal-Tiegel eingewogen und die Tiegel im Lichtbogen verschweißt. Sie wurden anschließend zur Homogenisierung der Proben mit einer Heizrate von 200 K h^{-1} auf Maximaltemperaturen von 1175 bzw. 1275 K erhitzt. Die Proben wurden dann ohne Haltezeit mit einem Gradienten von 20 K h^{-1} (bzw. im Fall des Hg-substituierten Indids $\text{Sr}_3\text{In}_{11}$ mit 5 K h^{-1}) wieder bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Phasenbestimmung wurden von allen Proben Pulverdiffraktogramme der Probenquerschnitte mit Transmissions-Pulverdiffraktometer-Systemen STADI P mit linearen PSDs der Fa. Stoe & Cie., Darmstadt, mit $\text{Mo } K_\alpha$ -Strahlung aufgenommen. Die einzelnen Probenzusammensetzungen, Maximaltemperaturen (T_{max}) und Abkühlraten (\dot{T}) sind, zusammen mit den Ergebnissen der röntgenographischen Phasenanalysen, in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Zusammensetzung der jeweils erhaltenen Produkte sowie die Phasenbreiten der erhaltenen Strukturtypen sind zusätzlich in Abbildung 1 grafisch dargestellt. Ergebnisse aus Einkristallstrukturanalysen sind durch die fettgedruckten Nummern 1 bis 8 gekennzeichnet.

Aus Probe 1, die mit der Zusammensetzung $\text{SrIn}_{3.4}\text{Hg}_{0.6}$ direkt auf dem 1 : 4-Schnitt $\text{Sr}(\text{In}_{1-x}\text{Hg}_x)_4$ liegt, konnten Einkristalle der Hg-reichsten Grenzphase des In-reichen EuIn_4 -Typs (1, $x = 0.14$) neben der In-reichsten Verbindung 2 des BaAl_4 -Typs mit $x = 0.241(7)$ erhalten werden. Das Pulverdiagramm ist mit diesen beiden Phasen vollständig erklärt, lediglich einige Reflexe sehr geringer Intensität weisen auf Spuren des $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ -Typs hin. Die Hg-Substitution der binären Randphase $\text{Sr}_3\text{In}_{11}$ dieses Strukturtyps wurde mit den Proben 2 bis 6 untersucht. Die der Zusammensetzung der Grenzphase $\text{Sr}_3\text{In}_{10.3}\text{Hg}_{0.7}$ entsprechende Probe 2 lieferte diese Zielverbindung, neben nur geringen Anteilen des EuIn_4 -Typs, phasenrein. Bei den Sr-reicheren Proben 4 und 6, die auf dem ebenfalls systematisch untersuchten Schnitt $\text{Sr}(\text{In}_{1-x}\text{Hg}_x)_3$ liegen, entstand zusätzlich zu den o. g. drei Verbindungen SrIn_2 ([7], ohne Hg-Substitution) bzw. $\text{SrIn}_{1.7}\text{Hg}_{0.3}$ mit KHg_2 -Struktur. Die aus den Proben 5 und 6 erhaltenen Einkristalle bestätigen die Grenzen der Phasenbreiten der drei genannten Strukturtypen. Die 1 : 4-Proben 7 und 9, sowie die 1 : 3-Proben 8 und 10, die wiederum als Beiprodukte Verbindungen des KHg_2 -Typs enthalten, zeigen, dass die Phasenbreite des BaAl_4 -Typs bis zur Zusammensetzung SrIn_2Hg_2 (4) reicht. Die Pulverdiffraktogramme von Proben mit weiter erhöhten Hg-Gehalten, z. B. $\text{SrIn}_{1.8}\text{Hg}_{2.2}$, Nr. 11, ließen sich mit den Gitterkonstanten der Randphase des BaAl_4 -Typs (4) und der Grenzverbindung des Hg-reichen EuIn_4 -Typs (5: $x = 0.68$) vollständig indizieren. Aus dieser Probe 11 konnte jedoch auch ein Einkristall der neuen Verbindung $\text{SrIn}_{1.2}\text{Hg}_{1.8}$ (8) isoliert und charakterisiert werden. Dieses Trimetallid

Tabelle 2. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung der Sr-Tetrametallide Sr(In_{1-x}Hg_x)₄.

<i>x</i>	0.14(1)	0.241(7)	0.31(1)	0.5	0.68(1)	0.758(6)
Nr. in Abb. 1	1	2	3	4	5	6
Strukturtyp	EuIn ₄	†	BaAl ₄	†	EuIn ₄	†
Pearson-Symbol	<i>mS20</i>	†	<i>tI10</i>	†	<i>mS20</i>	†
Kristallsystem	monoklin	†	tetragonal	†	monoklin	†
Raumgruppe	<i>C2/m</i>	†	<i>I4/mmm</i>	†	<i>C2/m</i>	†
	Nr. 12	†	Nr. 139	†	Nr. 12	†
Gitterparameter [pm, °]						
<i>a</i>	1208.3(6)	469.4(2)	462.9(1)	456.4(3)	1178.5(4)	1167.30(4)
<i>b</i>	502.5(2)	–	–	–	495.20(12)	495.32(2)
<i>c</i>	997.7(6)	1246.4(7)	1261.4(5)	1273.5(11)	1016.8(4)	1018.50(3)
β	115.16(3)	–	–	–	119.67(2)	119.657(2)
Volumen der EZ [10 ⁶ pm ³]	548.3(5)	274.7(3)	270.3(2)	265.3(4)	515.6(3)	511.74(3)
<i>Z</i>	4	†	2	†	4	†
Dichte (röntgenogr.) [g cm ⁻³]	7.22	7.61	8.04	9.00	10.19	10.47
Diffraktometer	†	Stoe IPDS-2 (IPDS) bzw. Bruker AXS Quazar (CCD)				†
	†	(MoK α -Strahlung)				†
	IPDS	IPDS	IPDS	IPDS	IPDS	CCD
Absorptionskoeff. $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ [mm ⁻¹]	39.6	48.8	56.6	76.1	99.7	105.1
θ -Bereich [°]	2.3–29.1	3.3–29.0	3.2–29.0	3.2–29.0	2.3–29.2	2.3–37.2
Zahl der gemessenen Reflexe	2978	1374	1311	1300	3124	7270
Zahl der unabhängigen Reflexe	806	141	137	135	775	1336
<i>R</i> _{int}	0.0572	0.1318	0.1492	0.2430	0.1287	0.0639
Korrekturen	†	Lorentz, Polarisation, Absorption (Multiscan)				†
Strukturverfeinerung	†	SHELXL-97 [21]				†
Zahl der freien Parameter	36	10	10	9	35	35
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.114	1.239	1.239	1.216	1.100	1.119
<i>R</i> 1 [für Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0324	0.0374	0.0462	0.0572	0.0542	0.0426
<i>wR</i> 2 [für Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0701	0.0924	0.1127	0.1130	0.1239	0.0956
<i>R</i> 1 (alle Daten)	0.0374	0.0374	0.0462	0.0574	0.0610	0.0525
<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0720	0.0924	0.1127	0.1131	0.1280	0.0985
Restelektr.-Dichte [e ⁻ 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	+1.7/–1.6	+2.9/–1.4	+2.4/–2.5	+6.7/–2.4	+4.8/–4.2	+4.2/–5.3

Kristallstrukturbestimmungen

Die Bestimmung der Kristallstrukturen der ternären Strontium-Metallide erfolgte auf Diffraktometern mit Image-Plate- (Stoe IPDS-II) bzw. CCD-Detektor (Bruker Apex II Quazar, Mikrofokus-Röhre). Die metallisch glänzenden xenomorphen, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristallbruchstücke wurden dazu unter getrocknetem Paraffinöl in Lindemann-Kapillaren eingeschlossen.

Ausgehend von der binären Randphase SrIn₄ [13] bleibt das monoklin *C*-zentrierte Gitter des EuIn₄-Strukturtyps zunächst bis zu einem Quecksilbergehalt *x* in Sr(In_{1-x}Hg_x)₄ von 0.14 erhalten. Kristalle aus Proben mit Hg-Gehalten um 70% zeigen jedoch auch wieder vergleichbare Elementarzellenabmessungen. Die fünf Atomparameter (jeweils Wyckoff-Lage 4*i*) des EuIn₄-Strukturtyps ließen sich bei allen Kristallen dieses Strukturtyps (Nr. 1, 5 und 6, Abb. 1) ausgehend von den Atomlagen der binären Randphase SrIn₄ verfeinern. Dabei zeigten einige der In-Positionen deutlich verkleinerte Auslenkungsparameter. Diese Positionen wur-

den, bei jeweils gemeinsam verfeinerten Lage- und ADP-Parametern, zur statistischen Besetzung mit Quecksilber und Indium freigegeben. Die auf diese Weise erhaltenen Hg-Anteile sind in allen drei charakterisierten Verbindungen einheitlich, so dass die Numerierung der Atome nach fallendem Hg-Gehalt erfolgte.

Die von den Kristallen auf dem Schnitt Sr(In_{1-x}Hg_x)₄ mit Hg-Gehalten *x* zwischen 0.24 und 0.5 (2–4) gesammelten Reflexe ließen sich dagegen mit der tetragonal-innenzentrierten Elementarzelle des BaAl₄-Typs indizieren. Überstrukturreflexe konnten auch hier nicht gefunden werden, so dass auch in diesem Fall ein statistischer Ersatz von Indium durch Quecksilber vorliegt. Dabei wird mit steigendem Hg-Gehalt *x* die Position *M*(1) kontinuierlich von Quecksilber eingenommen, und die Phasenbreite endet bei der vollständig geordneten Grenzphase SrIn₂Hg₂ (4 in Abb. 1).

Für alle Tetrametallide (1–6) sind die kristallographischen Daten, die verfeinerten Atomparameter und die Hg-Besetzungen der zwei (BaAl₄-Typ) bzw. vier (EuIn₄-Typ)

Atom	Wyckoff-Lage	Hg-Gehalt [%]	x	y	z	U _{äquiv.}
Sr	4i		0.16467(9)	0	0.71115(10)	213(4)
M(1)	4i	34.1(12)	0.15527(8)	0	0.05803(7)	387(3)
M(2)	4i	14.6(11)	0.42554(6)	0	0.57707(7)	217(3)
M(3)	4i	6.1(10)	0.15722(7)	0	0.35108(9)	258(3)
M(4)	4i	2.3(11)	0.43604(8)	0	0.10149(9)	318(4)
Sr	2a		0	0	0	344(8)
M(1)	4e	48(1)	0	0	0.39163(8)	363(6)
In(2)	4d		0	1/2	1/4	343(6)
Sr	2a		0	0	0	378(9)
M(1)	4e	63(2)	0	0	0.39251(6)	383(7)
In(2)	4d		0	1/2	1/4	371(7)
Sr	2a		0	0	0	211(11)
Hg(1)	4e		0	0	0.39295(11)	248(7)
In(2)	4d		0	1/2	1/4	201(8)
Sr	4i		0.1740(2)	0	0.7097(2)	155(5)
Hg(1)	4i		0.16529(12)	0	0.05214(12)	317(5)
M(2)	4i	92(2)	0.41353(9)	0	0.55815(10)	208(4)
M(3)	4i	53(2)	0.13169(11)	0	0.32078(14)	204(5)
M(4)	4i	28(2)	0.45331(15)	0	0.11254(16)	262(6)
Sr	4i		0.17561(11)	0	0.70867(12)	130(2)
Hg(1)	4i		0.16522(6)	0	0.05155(6)	277(2)
M(2)	4i	90.9(8)	0.41280(5)	0	0.55860(5)	167(2)
M(3)	4i	73.7(8)	0.13006(5)	0	0.31824(6)	177(2)
M(4)	4i	38.5(8)	0.45358(8)	0	0.11320(8)	234(3)

Tabelle 3. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [pm²] in den Kristallstrukturen der Tetrametallide Sr(In_{1-x}Hg_x)₄ mit x = 0.14 (EuIn₄-Typ, **1**), x = 0.241/0.31/0.5 (BaAl₄-Typ, **2/3/4**) und x = 0.68/0.758 (EuIn₄-Typ, **5/6**).

Verbindung	Sr ₃ In _{10.32(8)} Hg _{0.68(8)}	SrIn _{1.2(1)} Hg _{1.8(1)}
Nr. in Abb. 1	7	8
Strukturtyp, Pearson-Symbol	La ₃ Al ₁₁ , oI28	eigener, mS32
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	Immm, Nr. 71	C2/m, Nr. 12
Gitterparameter [pm, °]		
a	487.6(2)	1168.5(13)
b	1140.2(5)	497.0(4)
c	1421.1(7)	1471(2)
β	–	92.07(10)
Volumen der EZ [10 ⁶ pm ³]	790.1(6)	853.5(16)
Z	2	8
Dichte (röntgenogr.) [g cm ⁻³]	6.66	9.15
Diffraktometer	Stoe IPDS-2 (MoK _α -Strahlung)	
Absorptionskoeff. μ _{MoK_α} [mm ⁻¹]	31.3	83.6
θ-Bereich [°]	2.3–29.2	2.8–29.3
Zahl der gemessenen Reflexe	4819	3443
Zahl der unabhängigen Reflexe	636	1280
R _{int}	0.1407	0.1802
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Absorption (Multiscan)	
Strukturbestimmung	–	SHELXS-97 [24]
Strukturverfeinerung	SHELXL-97 [21]	
Zahl der freien Parameter	29	56
Goodness-of-fit an F ²	1.221	1.004
R1 [für Reflexe mit I > 2σ(I)]	0.0703	0.0818
wR2 [für Reflexe mit I > 2σ(I)]	0.2123	0.1892
R1 (alle Daten)	0.0761	0.1276
wR2 (alle Daten)	0.2177	0.2117
Restelektronendichte [e ⁻ 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	+7.5/–3.2	+4.4/–4.2

Tabelle 4. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von Sr₃In_{10.3}Hg_{0.7} und SrIn_{1.2}Hg_{1.8}.

Atom	Wyckoff-Lage	Hg-Gehalt [%]	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{äquiv.}
Sr(1)	2 <i>a</i>		0	0	0	273(10)
Sr(2)	4 <i>i</i>		0	0	0.3097(2)	279(8)
In(1)	8 <i>l</i>		0	0.27467(17)	0.14919(12)	319(6)
<i>M</i> (2)	8 <i>l</i>	17(2)	0	0.37395(15)	0.34258(9)	309(7)
In(3)	4 <i>h</i>		0	0.1973(2)	1/2	337(7)
In(4)	2 <i>d</i>		1/2	0	1/2	379(9)
Sr(1)	4 <i>i</i>		0.3663(4)	0	0.5818(3)	205(12)
Sr(2)	4 <i>i</i>		0.8029(4)	0	0.1773(3)	217(12)
<i>M</i> (1)	4 <i>i</i>	95(5)	0.3556(2)	0	0.03132(14)	372(10)
<i>M</i> (2)	4 <i>i</i>	83(5)	0.1069(2)	0	0.26730(12)	250(8)
<i>M</i> (3)	4 <i>i</i>	52(4)	0.5070(2)	0	0.19315(17)	279(10)
<i>M</i> (4)	4 <i>i</i>	11(4)	0.0979(3)	0	0.0682(2)	320(14)
<i>M</i> (5)	4 <i>i</i>	72(5)	0.3334(2)	0	0.34881(13)	236(8)
<i>M</i> (6)	4 <i>i</i>	50(4)	0.0718(2)	0	0.58429(15)	227(9)

Tabelle 5. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [pm²] in den Kristallstrukturen von Sr₃In_{10,3}Hg_{0,7} (La₃Al₁₁-Typ, oben) und SrIn_{1,2}Hg_{1,8} (eigener Typ, unten).

	Sr ₃ In ₁₁	SrIn ₄	SrIn ₂ Hg ₂	'SrInHg' ₃	
Strukturtyp	La ₃ Al ₁₁	EuIn ₄	BaAl ₄	EuIn ₄	
kristallogr. Daten	[15]	[13]	Tab. 2 und 3	–	
<i>R</i> _{mt} (alle Atome)	–	127.0 pm (2.4 a.u.)	–	–	
<i>R</i> _{mt} · <i>K</i> _{max}	–	8.0	–	–	
<i>k</i> -Punkte/BZ	1000	864	1000	864	
<i>k</i> -Punkte/IBZ	170	234	99	234	
Monkhorst-Pack-Grid	10 × 10 × 10	12 × 6 × 12	10 × 10 × 10	12 × 6 × 12	
DOS	–	Abb. 6	–	–	
	Bdg.				
Elektronendichten	a	0.273 (286.4)	0.284 (285.0)	0.393 (272.7)	0.328 (282.4)
am BCP	b	0.231 (296.7)	0.258 (292.6)	0.256 (291.9)	0.267 (294.1)
[e ⁻ 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	c	0.231 (298.7)	0.242 (293.9)	–	0.247 (292.7)
(<i>d</i> [pm])	d	0.213 (300.1)	0.249 (292.6)	–	0.269 (292.9)
	e	–	0.248 (291.2)	–	0.258 (290.6)
	f	–	0.196 (308.3)	–	0.246 (292.9)
	g	–	0.218 (300.3)	–	0.221 (299.4)
	u	0.152 (327.3)	0.143 (327.9)	0.157 (322.7)	0.187 (310.4)
	v	0.148 (329.2)	– (377.0)	–	0.157 (323.8)
	w	0.145 (329.4)	–	–	–
Ladungsverteilung	Sr(1)	+1.299 (22.5)	+1.292 (21.4)	+1.381 (21.4)	+1.369 (20.1)
nach Bader	Sr(2)	+1.288 (21.3)	–	–	–
(<i>V</i> _{BB} [10 ⁶ pm ³])	<i>M</i> (1)	–0.319 (29.8)	–0.286 (29.5)	–0.794 (30.2)	–0.538 (28.0)
	<i>M</i> (2)	–0.468 (30.7)	–0.442 (29.7)	+0.104 (25.4)	–0.505 (28.1)
	<i>M</i> (3)	–0.247 (28.4)	–0.329 (29.7)	–	–0.470 (27.4)
	<i>M</i> (4)	–0.232 (29.5)	–0.234 (28.8)	–	+0.145 (24.2)

Tabelle 6. Angaben zu den Berechnungen der elektronischen Strukturen von Sr₃In₁₁, SrIn₄, SrIn₂Hg₂ und der Modellverbindung 'SrInHg'₃ (*r*_{MT}: Muffin-Tin Radius; *k*_{max}: maximaler Wellenvektor für die Entwicklung der PW im Interstitium; BCP: bond critical point; IBZ: Irreduzibler Teil der Brillouin-Zone; *V*_{BB}: Volumen des Bader-Bassins).

kristallographisch unterschiedlichen *M*-Positionen in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt (s. a. [22]).

Die ternäre Phase Sr₃In_{10,3}Hg_{0,7} (Nr. 7 in Abb. 1) kristallisiert wie die binäre Randphase Sr₃In₁₁ [15, 16] im La₃Al₁₁-Strukturtyp [23]. Die Verfeinerung der orthorhombisch innen-zentrierten Kristallstruktur gelang wieder ausgehend von den Lageparametern der Randphase Sr₃In₁₁ in wenigen Zyklen. Dabei zeigte sich, dass die Position In(2) der Wyckoff-Lage 8*l* einen deutlich verkleinerten isotropen Auslenkungsparameter aufwies. Die Freigabe des Besetzungsverhältnisses zur statistischen Verfeinerung mit Hg oder In zeigte, dass diese Position *M*(2) mit 17(2)% Hg

besetzt ist. Die drei weiteren Anionen-Lagen enthalten kein Hg. Bei anisotroper Behandlung aller Auslenkungsparameter konnte die Struktur auf einen *R1*-Wert von 7.0% verfeinert werden, die erhaltenen kristallographischen Daten sind in den Tabellen 4 (linke Spalte) und 5 (oben) zu finden.

Die Beugungsbilder von Kristallen der neuen Phase SrIn_{1,2}Hg_{1,8} (Nr. 8 in Abb. 1) zeigten ein monoklin *C*-zentriertes Gitter mit sehr ähnlichen Längen für die *a*- und die *b*-Achse wie bei den Strukturen mit EuIn₄-Typ, jedoch mit deutlich vergrößerter *c*-Achse. Da keine weiteren Auslöschungsbedingungen vorliegen, kamen die Raumgruppen *C2/m*, *C2* und *Cm* für die Strukturklärung in Frage. Die Lö-

sung gelang mit Direkten Methoden (Programm SHELXS-97 [24]) in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/m$ und lieferte acht Atompositionen der Wyckoff-Lage $4i$, von denen zwei aufgrund der Atomabstände Strontium zugeordnet wurden. Die übrigen sechs Positionen wurden so nummeriert, dass die Lagen $M(1)$ bis $M(4)$ kristalchemischen entsprechenden Atomen der Tetrametallide mit EuIn_4 -Struktur entsprechen (s. Strukturbeschreibung). Nach der Standardisierung aller Atomparameter (Programm STRUCTURE TIDY [25]) wurden alle sechs Anionen-Lagen wie oben beschrieben zur statistischen Besetzung mit In und Hg freigegeben. Für die Positionen $M(1)$ bis $M(4)$ ergab sich dabei die gleiche Tendenz für die Hg/In-Verhältnisse wie für die ternären Tetrametallide mit EuIn_4 -Typ, d. h. der Hg-Gehalt nimmt mit steigender Atomnummer kontinuierlich ab (Ergebnisse s. Tabellen 4 (rechte Spalte) und 5 (unten)).

Bandstrukturrechnungen

Die elektronischen Strukturen der reinen Indide SrIn_4 (EuIn_4 -Typ [13]) und $\text{Sr}_3\text{In}_{11}$ ($\text{La}_3\text{Al}_{11}$ -Typ [15, 16]), der geordneten Phase SrIn_2Hg_2 (BaAl_4 -Struktur) und von einer geordneten Modellverbindung 'SrInHg₃' (ebenfalls EuIn_4 -Typ, s. u.) wurden mit der FP-LAPW-Methode (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) in der skalar-relativistischen Version und mit der PBE-GGA-Näherung [26] mit dem Programm WIEN2K [27] durchgeführt. Als Muffin-Tin-Radius wurde für alle Atome einheitlich der Wert 2.4 a. u. (127.0 pm) verwendet. Die 'Cut-off'-Energien betragen $E_{\text{max}}^{\text{pot}} = 190$ eV für das Potential und $E_{\text{max}}^{\text{wf}} = 170$ eV für die interstitiellen PW. Als Kriterium für die Selbstkonsistenz wurde eine 'Charge Distance' von 0.00001 gewählt. Die Zahl der jeweils berechneten k -Punkte ist zusammen mit ausgewählten Ergebnissen der Rechnungen in Tabelle 6 zusammengestellt. Die Integration über die Brillouin-Zone zur Bestimmung der totalen (tDOS) und partiellen (pDOS) Zustandsdichten (s. Abb. 6) erfolgte mit der Tetraedermethode. Die Ladungsverteilung zwischen den Bindungspartnern wurde mit einer Topologieanalyse der Valenzelektronendichten nach dem Bader-AIM-Formalismus berechnet [28]. Diese liefert neben den Höhen der bindungskritischen Punkte (ρ_{BCP}) auch die Volumina der Bader-Bassins (V_{BB}).

Ergebnisse und Diskussion

Synthesen und Phasenbreiten

Die Schnitte $\text{Sr}(\text{In}_{1-x}\text{Hg}_x)_4$ und $\text{Sr}(\text{In}_{1-x}\text{Hg}_x)_3$ sowie die Hg-Substitution in $\text{Sr}_3\text{In}_{11}$ wurden präparativ systematisch untersucht (s. Experimenteller Teil). Obwohl die reinen Indide SrIn_4 und $\text{Sr}_3\text{In}_{11}$ beide

inkongruent schmelzen und die gezielte Synthese der binären Randphasen nur aus In-reicher Schmelze gelingt (s. Experimenteller Teil in [16]), konnten die ternären Titelverbindungen bei Abkühlraten von 20 K h^{-1} i. A. aus stöchiometrischen Schmelzen problemlos kristallisiert werden (s. a. [13, 15]). Alle Proben der Zusammensetzung $\text{Sr}(\text{In}_{1-x}\text{Hg}_x)_4$ enthielten weder die Dimetallide noch elementares Indium. Ausgehend von SrIn_4 bleibt der EuIn_4 -Typ bei der Substitution von In durch Hg zunächst nur bis zu einer Grenzzusammensetzung von $x = 0.14$ (**1**, Abb. 1) erhalten. Es folgt im Bereich $x = 0.24$ bis 0.5 (**2** bis **4**) ein Stabilitätsfenster des BaAl_4 -Strukturtyps. Bei Quecksilber-Gehalten zwischen $x = 0.68$ und 0.76 ist dann wieder der EuIn_4 -Typ stabil. Die Phasenbreite des $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ -Typs ist mit einem maximalen Hg-Gehalt von nur 6% (**7**) sehr klein. Die Bildung einer Sr-Variante des quecksilber-reichen Ba-In-Mercurids $\text{Ba}_3\text{InHg}_{10}$ [18], das überraschenderweise ebenfalls isotyp im $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ -Typ kristallisiert, konnte nicht beobachtet werden. Proben auf dem 1 : 3-Schnitt (Nr. 4, 6, 8, 10, s. Tabelle 1 und Abb. 1) zeigten jeweils die gleichzeitige Bildung der Tetra- und der Di-Metallide. Letztere kristallisieren über einen sehr weiten Zusammensetzungsbereich im KHg_2 -Typ. Lediglich bei einem Hg-Gehalt von 60% (Probe Nr. 13) konnte ein Tri-Metallid, die neue Verbindung $\text{SrIn}_{1.2}\text{Hg}_{1.8}$ (**8**), erhalten werden. Diese neue Phase wurde zunächst als Nebenprodukt der 1 : 4-Probe $\text{SrIn}_{1.8}\text{Hg}_{2.2}$ (Nr. 11), d. h. in der Lücke zwischen den Stabilitätsbereichen des BaAl_4 - und des Hg-reichen EuIn_4 -Typs, erhalten.

$\text{Sr}(\text{In}_{1-x}\text{Hg}_x)_4$ ($x = 0 - 0.14$ und $0.68 - 0.76$):
EuIn₄-Strukturtyp

Wie oben beschrieben, tritt auf dem quasibinären Schnitt $\text{Sr}(\text{In}_{1-x}\text{Hg}_x)_4$ der EuIn_4 -Typ sowohl zwischen $x = 0 - 0.14$ als auch zwischen $x = 0.68 - 0.76$ auf. Sein Stabilitätsfeld wird zwischen 24 und 50% Hg vom BaAl_4 -Typ unterbrochen.

Die monokline Struktur der Randverbindung SrIn_4 ist in der Literatur mehrfach beschrieben. Allerdings behandeln die beiden Strukturbeschreibungen jeweils nur einzelne Merkmale der Struktur wie z. B. die lokale Sr/In-Koordination [16] oder die ebenen In-Netzwerke [13] (s. u.). In der neuen EuIn_4 -Variante mit hohem Hg-Anteil sind einige deutliche Abweichungen von der Kristallstruktur des reinen Indids

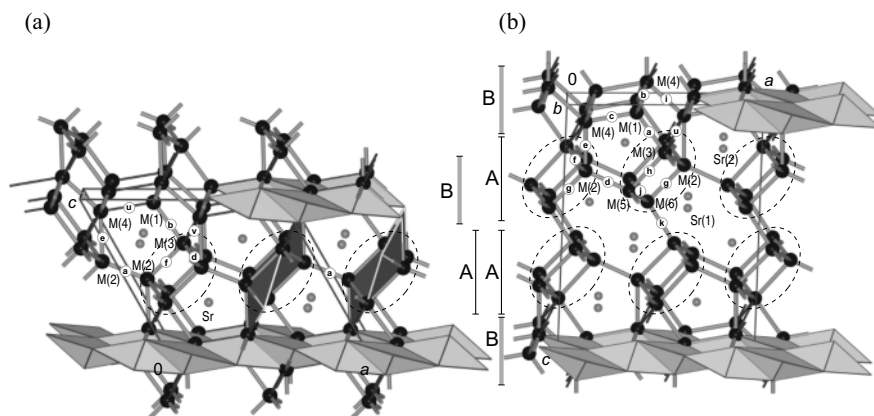


Abbildung 2. Kristallstruktur von $\text{SrIn}_{0.97}\text{Hg}_{3.03}$ (a, EuIn_4 -Typ) und $\text{SrIn}_{1.2}\text{Hg}_{1.8}$ (b, eigener Typ). Bezeichnung der Atomabstände s. Tabellen 7 und 10; schwarze Kugeln: In/Hg; kleine graue Kugeln: Sr [29].

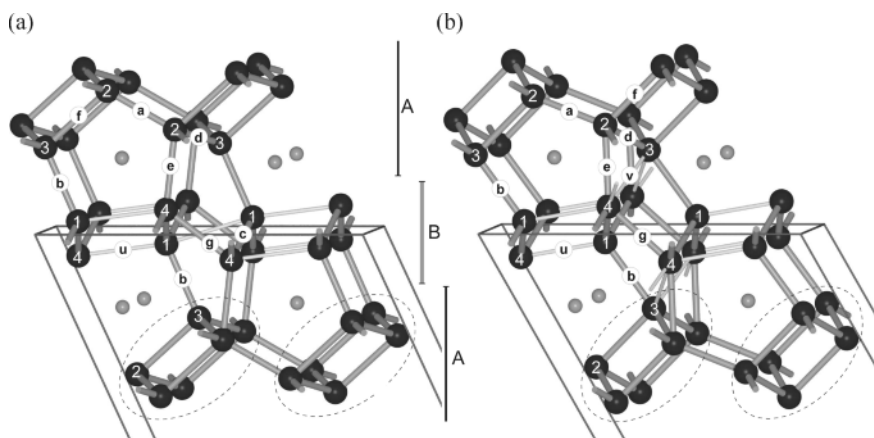


Abbildung 3. Ausschnitt aus den Kristallstrukturen von SrIn_4 [13] (a) und $\text{SrIn}_{0.97}\text{Hg}_{3.03}$ (b), beide mit EuIn_4 -Strukturtyp. (Bezeichnung der Atomabstände s. Tabelle 7; schwarze Kugeln: In/Hg; kleine graue Kugeln: Sr [29]).

zu beobachten, die eine vollständige Strukturbeschreibung und den Vergleich beider Varianten erforderlich machen. Die Abbildung 2 a zeigt die Gesamtansicht der Elementarzelle des EuIn_4 -Typs für die neue Hg-reiche Variante, in Abbildung 3 sind die Unterschiede zwischen dem In- (a) und dem Hg-reichen (b) EuIn_4 -Typ dargestellt. Da die In/Hg-Verteilung mit der Zusammensetzung variiert, wurde auf eine explizite Kennzeichnung der Atome nach Hg/In-Verhältnis in den Abbildungen der Kristallstrukturen grundsätzlich verzichtet. Ausgewählte Atomabstände der EuIn_4 -Varianten von $\text{Sr}(\text{In}_{1-x}\text{Hg}_x)_4$ sind in Tabelle 7, gemeinsam auch mit den Abständen in der binären Randphase ($x = 0$, [13]), zu finden. Die M - M -Abstände (s. a. Diskussion der Abstandsbereiche in Indiden [16] und Mercuriden [20, 30]) sind dabei so gekennzeichnet, dass die jeweils kürzeste Bindung unter *ca.* 285 pm die Bezeichnung **a**, die mittellangen Bindungen zwischen 290 und *ca.* 310 pm die Buchstaben **b** bis **k** tra-

gen. Die längeren, ‘metallischen’ Kontakte zwischen 315 und 335 pm, die sämtlich noch bindungskritische Punkte der berechneten Valenzelektronendichten aufweisen, sind mit **u**, **v** und **w** bezeichnet. Die Koordinationszahlen der Atome innerhalb der Polyanionen werden im folgenden mit $N + M$ bezeichnet, wenn N Bindungen **a**–**k** und M sekundäre Wechselwirkungen **u**–**w** vorliegen. Bereits die Metrik der Elementarzellen der In- bzw. Hg-reichen Verbindungen mit EuIn_4 -Struktur zeigt die Unterschiede zwischen den beiden Varianten des Strukturtyps: Während die Volumina und die Länge der a - und der b -Achse wie aus den metallischen Radien (In: 166.3 pm, Hg: 157.3 pm, [31]) zu erwarten mit dem Hg-Einbau fallen, vergrößert sich die c -Achse. Auch der monokline Winkel β ist mit 114.9° (In-reich) gegenüber 119.7° in den Hg-reichen Vertretern deutlich unterschiedlich.

In der Struktur des EuIn_4 -Typs liegen alle Atome auf den bei $y = 0$ und $\frac{1}{2}$ senkrecht zur kurzen b -

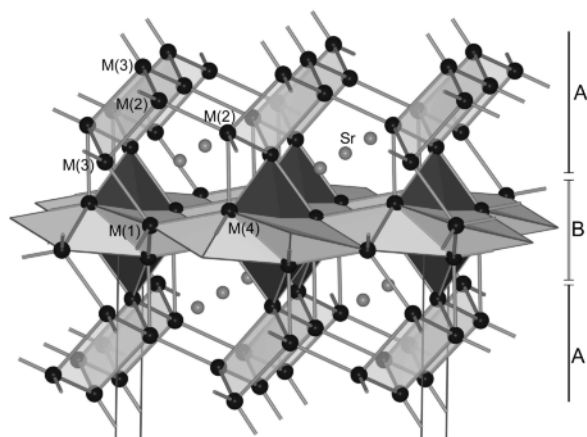


Abbildung 4. Detail der Kristallstrukturen von SrIn_{0,97}Hg_{3,03} und SrIn_{1,2}Hg_{1,8}. (schwarze Kugeln: In/Hg; kleine graue Kugeln: Sr; graue Polyeder: (In/Hg)₅-Pyramidenschichten; transparente Flächen: gefaltete Leitern; dunkle Polyeder: (In/Hg)₈-Rhomboider [29]).

Achse verlaufenden Spiegelebenen. Die Atome $M(2)$ und $M(3)$ einerseits, sowie $M(1)$ und $M(4)$ andererseits, bilden alternierend Zick-Zack-Ketten wie im CrB- bzw. KHg₂-Typ, die in b -Richtung verlaufen (Abb. 2 a und 4). Wie im KHg₂-Typ sind jeweils zwei symmetrieäquivalente Ketten zu gefalteten Leitern verknüpft. Die Atomabstände d und f innerhalb der $M(2/3)$ -Leitern betragen 290 bis 308 pm (Tabelle 7). Es handelt sich dabei im Fall der Hg-reichen Variante um Leitern mit fast quadratischen Maschen. Die Winkel \angle_{M-M-M} an $M(2)$ und $M(3)$ betragen 88.8 und 91.2°. In SrIn₄ sind die Maschen mit Winkeln von 79.9/100.1° dagegen deutlich zu Rauten verzerrt (Abb. 3 a). Diese Leitern sind in den Abbildungen 2 und 3 durch gestrichelte Ellipsen, in Abbildung 4 durch transparente Flächen gekennzeichnet. Die aus den $M(1)$ - und $M(4)$ -Atomen bestehenden gefalteten Leitern sind in beiden Varianten mit mittleren Abständen c (294/293 pm) und langen Kontakten u (In-reich: 328/323 pm, Hg-reich: 314/310 pm) sowie Winkeln an $M(1/4)$ von 74 bis 80 bzw. 100 bis 106° sehr stark verzerrt. Diese Bereiche der Struktur lassen sich zweckmäßiger in Anlehnung an den BaAl₄- und den La₃Al₁₁-Typ mit Pyramidenschichten als Bauelementen beschreiben (s. u.).

Die $M(2/3)$ -Leitern sind wie im KHg₂-Typ über die in der Struktur mit 282 bis 285 pm kürzesten Bindungen a weiter verknüpft, so dass zwischen den Leitern flache Sechsringe gebildet werden. Insgesamt entstehen auf diese Weise Schichten (Be-

zeichnung A in Abb. 2, 3 und 4), die im Bereich um $z = 0$ senkrecht [001] verlaufen. Im Unterschied zur KHg₂-Struktur sind die $M(2/3)$ -Atome nicht ausschließlich verzerrt tetraedrisch koordiniert. Vielmehr kommt in beiden Varianten des EuIn₄-Typs für $M(2)$ (CN = 5, Tabelle 7) ein, für $M(3)$ in der Hg-reichen Variante sogar noch zwei weitere Kontakte v hinzu, die die Verknüpfung zu den Atomen der $M(1/4)$ -Schicht herstellen. Die Atome $M(2)$ können mit der kurzen Bindung a und den vier längeren $M(2)$ - $M(3/4)$ -Kontakten, die der Bindung a gegenüber liegen, auch als Spitzen flacher Pyramiden betrachtet werden (s. Strukturbeschreibung in [16]). Diese Pyramiden, die in Abbildung 2 a als dunkelgraue Polyeder eingezeichnet sind, sind dann über Kanten zu Bändern verknüpft, die in [010]-Richtung verlaufen. Diese beiden alternativen Strukturbeschreibungen der Atomanordnung in der Schicht A folgen aus den bekannten Gemeinsamkeiten zwischen dem BaAl₄- und dem KHg₂-Typ.

Auch die $M(1/4)$ -Leitern sind (über die Bindungen g) zu Schichten (B; um $z = \frac{1}{2}$) kondensiert, wobei hier allerdings keine flachen, sondern sehr stark gewellte Sechsringe ausgebildet werden. In SrIn₄ selber besteht sogar ein Kontakt ($d^w = 332.4$ pm), der durch diese Sechsringe hindurch verläuft (Abb. 3 a). Da die Umgebung der Atomlage $M(1)$ – besonders in der Hg-reichen Variante – der vierbindigen $M(2)$ -Position des BaAl₄-Typs entspricht und die fünffache Koordination von $M(4)$ der der Pyramidenspitzen im BaAl₄-Typ ähnlich sieht, lassen sich die $M(1/4)$ -Schichten B alternativ auch als Schichten flacher M_5 -Pyramiden (hellgraue Polyeder in Abb. 2 und 4) beschreiben. Die $M(1/4)_5$ -Pyramiden sind allerdings im Unterschied zu den Pyramiden im BaAl₄-Typ so gegeneinander gekippt und geschert, dass die Pyramidenschichten Lücken mit Zentren bei $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ aufweisen. Im Bereich dieser Lücken bestehen die deutlichsten Unterschiede zwischen den beiden Varianten des EuIn₄-Typs (s. u.).

Die beiden Schichten A und B sind alternierend entlang c gestapelt und über die Bindungen b [$M(1)$ - $M(3)$] und e [$M(2)$ - $M(4)$] bzw. in der Hg-reichen Variante zusätzlich durch den Kontakt v miteinander verknüpft. Der Aufbau der Strukturen des EuIn₄-Typs aus Pyramidenschichten (B) und KHg₂-Ausschnitten (A) erleichtert auch die Beschreibung der Struktur des neuen Trimetallids SrIn_{1,2}Hg_{1,8} (s. u.).

Die beiden Varianten des EuIn₄-Typs unterscheiden sich sehr deutlich im In/Hg-reichen Bereich der Struk-

Atome	Abstände in Sr(In _{1-x} Hg _x) ₄ mit				Bez.	Hfk.	CN
	<i>x</i> = 0 [13]	<i>x</i> = 0.14(1)	<i>x</i> = 0.68(1)	<i>x</i> = 0.758(6)			
		1	5	6			
Sr	– <i>M</i> (1)	356.3	347.7(2)	332.3(2)	332.6(1)		2 ×
	– <i>M</i> (1)	349.5	351.1(2)	353.4(3)	355.4(1)		
	– <i>M</i> (3)	356.6	353.1(1)	348.9(2)	345.9(1)		2 ×
	– <i>M</i> (3)	350.6	355.5(2)	346.0(3)	344.1(1)		
	– <i>M</i> (2)	364.1	362.0(2)	344.0(2)	343.9(1)		2 ×
	– <i>M</i> (2)	367.7	362.8(2)	364.0(2)	363.9(1)		2 ×
	– <i>M</i> (4)	368.0	363.6(1)	378.6(2)	379.6(1)		2 ×
	– <i>M</i> (3)	365.8	366.9(2)	373.3(3)	374.2(1)		
	– <i>M</i> (2)	386.3	391.3(2)	382.7(2)	376.7(1)		
	– <i>M</i> (4)	438.0	437.1(3)	377.7(3)	377.6(1)		
	– <i>M</i> (4)	388.9	388.1(3)	383.4(3)	377.8(1)		
	– Sr	437.8	439.7(3)	420.6(4)	419.9(2)		
	– Sr	512.5	502.5(2)	495.2(1)	495.3(1)		2 × (15 + 1/16) + (1 + 2)
	<i>M</i> (1)	– <i>M</i> (3)	292.6	291.4(2)	294.8(2)	294.1(1)	b
– <i>M</i> (4)		293.9	292.7(1)	292.8(1)	292.7(1)	c	2 ×
– <i>M</i> (4)		327.9	323.2(2)	313.6(2)	310.4(1)	u	
– <i>M</i> (1)		332.4	342.5(3)	349.5(3)	346.0(1)	w	
– Sr		356.3	347.7(1)	332.3(2)	332.3(1)		2 ×
– Sr		349.5	351.1(2)	353.4(3)	355.4(1)		(3 + 2/4 + 1) + 3
<i>M</i> (2)	– <i>M</i> (2)	285.0	282.1(2)	281.8(2)	282.4(1)	a	
	– <i>M</i> (3)	292.6	290.4(1)	292.9(1)	292.9(1)	d	2 ×
	– <i>M</i> (4)	291.2	291.9(2)	291.1(2)	290.6(1)	e	
	– <i>M</i> (3)	308.3	306.3(2)	298.7(2)	292.9(1)	f	
	– Sr	364.1	362.0(2)	344.0(2)	343.9(1)		2 ×
	– Sr	367.7	362.8(2)	364.0(2)	363.9(1)		2 ×
	– Sr	386.3	391.3(2)	382.7(2)	376.7(1)		(5 + 0) + 5
<i>M</i> (3)	– <i>M</i> (2)	292.6	290.4(1)	292.9(1)	292.9(1)	d	2 ×
	– <i>M</i> (1)	292.6	291.4(2)	294.8(2)	294.1(1)	b	
	– <i>M</i> (2)	308.3	306.3(2)	298.7(2)	292.9(1)	f	
	– <i>M</i> (4)	377.0	374.1(2)	326.0(1)	323.8(1)	v	2 ×
	– Sr	356.6	353.1(1)	348.9(2)	345.9(1)		2 ×
	– Sr	350.6	355.5(2)	346.0(3)	344.1(1)		
	– Sr	365.8	366.9(2)	373.3(3)	374.2(1)		(4 + 0/4 + 2) + 4
<i>M</i> (4)	– <i>M</i> (2)	291.2	291.9(2)	291.1(2)	290.6(1)	e	
	– <i>M</i> (1)	293.9	292.7(1)	292.8(1)	292.7(1)	c	2 ×
	– <i>M</i> (4)	300.3	302.5(2)	299.0(3)	299.4(2)	g	
	– <i>M</i> (1)	327.9	323.2(2)	313.6(2)	310.4(1)	u	
	– <i>M</i> (3)	377.0	374.1(2)	326.0(1)	323.8(1)	v	2 ×
	– Sr	368.0	363.6(1)	378.6(2)	379.6(1)		2 ×
	– Sr	388.9	388.1(3)	383.4(3)	377.8(1)		
	– Sr	438.0	437.1(3)	377.7(3)	377.8(3)		(4 + 1/5 + 2) + (3 + 1/4)

Tabelle 7. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindungen Sr(In_{1-x}Hg_x)₄ mit EuIn₄-Strukturtyp.

tur, dessen Zentrum bei $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$, d. h. um die Lücken in den *M*(1/4)-Pyramidenschichten B, liegt (Abb. 3 a und b): Bei den Quecksilber-reichen Verbindungen ist diese Position Zentrum eines Rhomboeders, das in Abbildung 4 als dunkles Polyeder eingezeichnet ist und das an die Struktur von elementarem Quecksilber ($\alpha = 70.6^\circ$) erinnert. Im In-reichen EuIn₄-Typ dagegen ist der Kontakt **v**, der einer Rhomboeder-

kante entspricht, von *ca.* 325 pm auf über 374 pm vergrößert. Umgekehrt ist der *M*(1)–*M*(1)-Kontakt **w** 15 pm kürzer als in den Hg-reichen Vertretern. Die In-Atome weisen in diesem Bereich der Struktur fünf In–In-Kontakte bis 332 pm auf, die bereits den im Element beobachteten Werten (4×325 , 8×338 pm) entsprechen. Diese Unterschiede der beiden Strukturvarianten führen zu deutlich geänderten Koordi-

nationszahlen vor allem der $M(1)$ - und der $M(4)$ -Atome (Tabelle 7): In der Indium-reichen Variante liegt für $M(1)$ eine $3+2$ Koordination durch M vor. Als reine Quecksilber-Lage Hg(1) ist die Umgebung dieses Atoms, bedingt durch die Verkürzung von \mathbf{u} bei gleichzeitiger Verlängerung von \mathbf{w} , besser mit $4+1$ anzugeben. Durch die Ausbildung der neuen Kontakte \mathbf{v} bei Hg-Einbau vergrößert sich die Koordinationszahl von $M(4)$ sogar von $4+1$ auf $5+2$. Insgesamt sind in SrIn₄ und in der mit wenig Hg substituierten Variante des EuIn₄-Typs die Koordinationszahlen etwas einheitlicher (In(1,2,4): trigonalbipyramidal, CN=5; In(3): tetraedrisch, CN=4, s. a. [16]) und zudem auch etwas kleiner als in den Hg-reichen Verbindungen (Mittelwerte: In-reich: $4.0+0.75$; Hg-reich: $4.5+1.25$). Beides entspricht den Erwartungen bei Vergleich einer binären mit einer ternären Verbindung bzw. einer Phase mit mehr/weniger Valenzelektronen. Mit der Abnahme der Valenzelektronenkonzentration von der In- zur Hg-Variante geht eine Oxidation des Polyanions, d. h. eine Erhöhung der mittleren Atomkonnektivität, einher. Auch die M -Umgebung der Sr-Kationen ändert sich leicht: Sie nimmt von einer $15+1$ (für Abstände bis 390 pm + um 440 pm) in der In- auf 16 (bis 385 pm) in der Hg-reichen Variante des EuIn₄-Typs zu.

Für das binäre Indid SrIn₄ und für die Modellverbindung 'SrInHg₃', in der ausgehend von den kristallographischen Daten von SrIn_{0.97}Hg_{3.03} (6) die Hg-reichen Lagen $M(1)$ bis $M(3)$ vollständig durch Hg besetzt und nur $M(4)$ als reine Indium-Lage behandelt wurde, wurden die elektronischen Strukturen berechnet (Details s. Experimenteller Teil). Ausgewählte Ergebnisse sind in Tabelle 6 (Spalten 2 und 4) zusammengestellt. Die totalen und partiellen Zustandsdichten (Abb. 6) werden unten im Vergleich mit den Phasen des BaAl₄-Typs, den Stabilitäten der Strukturtypen und den Ergebnissen von Rechnungen aus der Literatur [13, 15, 16] diskutiert.

Die berechnete Ladungsverteilung in SrIn₄ steht in Übereinstimmung mit der Strukturbeschreibung: In(2) und In(3), die die KHg₂-analogen Schichten A bilden und damit nach Zintl wie In⁻ in BaIn₂ (ebenfalls KHg₂-Typ) einfach negativ geladen sind, zeigen deutlich negativere Bader-Ladungen ($-0.44/-0.33$, Tabelle 6) als die In-Atome In(1) und In(4) im In-reicheren, stärker kondensierten Bereich der Pyramidenschichten B. Diese Ladungsdifferenzen

korrespondieren auch mit der Koordination durch die Sr-Kationen: Die stärker negativ geladenen In-Atome der Schicht A haben mit fünf bzw. vier Sr-Kationen eine höhere Kationen-Koordination als In(1) und In(4) mit nur drei Sr²⁺-Nachbarn. Die Elektronendichten auf den bindungskritischen Punkten, ρ_{BCP} , fallen wie erwartet mit steigender Bindungslänge. Die kürzeste Bindung \mathbf{a} hat mit $0.284 \text{ e}^{-10^{-6}} \text{ pm}^{-3}$ auch den ausgeprägtesten bindungskritischen Punkt. Auch der lange In–In-Kontakt \mathbf{u} entspricht einer schwachen In–In-Bindung ($\rho_{\text{BCP}} = 0.143 \text{ e}^{-10^{-6}} \text{ pm}^{-3}$). Dagegen ist der Abstand \mathbf{v} , der im Hg-reichen EuIn₄-Typ noch eine schwache Bindung anzeigt ($d^{\text{v}} = 323.8 \text{ pm}$, $\rho_{\text{BCP}} = 0.157 \text{ e}^{-10^{-6}} \text{ pm}^{-3}$), im reinen Indid ($d^{\text{v}} = 377 \text{ pm}$) ohne bindungskritischen Punkt.

Die Verteilung des Quecksilberanteils auf die Anionen-Positionen ('Kolorierung' des Polyanions [32]) ist in allen EuIn₄-Verbindungen einheitlich, der Hg-Gehalt nimmt mit der Zahl N der Atombezeichner $M(N)$ kontinuierlich ab. Ausgehend von der binären Randphase wird zunächst $M(1)$ mit bis zu 34% Hg, $M(2)$ mit bis zu 15% Hg substituiert. In den Hg-reichen Vertretern des EuIn₄-Typs sind diese beiden Positionen (fast) reine Hg-Lagen, auf die Lagen $M(3)$ ist bis 74% und auf $M(4)$ bis 39% Hg eingebaut. Ähnlich wie in den Pyramidenschichten des BaAl₄-Typs ist offensichtlich auch hier innerhalb der quadratischen $M(1/4)$ -Pyramiden-Schichten B eine alternierende Hg- und In-Besetzung der Lagen und damit eine hohe Polarität innerhalb des Anionenverbands günstig. Im Bereich der KHg₂-artigen Strukturausschnitte um $M(2/3)$ erfolgt keine so starke Differenzierung der Atomverteilung. Dies steht in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass über einen sehr weiten Bereich der Dimetallide Sr(In_{1-x}Hg_x)₂ der KHg₂-Typ auftritt, offensichtlich ohne dass es dabei zu einer Elementseparation, entsprechend z. B. zu einer Ausordnung zum TiNiSi-Typ, kommt. Von $M(1)$ bis $M(4)$ steigen die Koordinationszahlen der Anionenatome ($4+1 / 5+0 / 4+2 / 5+2$; für die Hg-reiche Variante), und der Hg-Gehalt fällt in gleicher Richtung. Dies zeigt, dass das gegenüber Indium elektronegativere und kleinere Element Quecksilber die Positionen mit der jeweils niedrigeren Koordinationszahl bevorzugt.

Für die Hg-reiche Modellverbindung 'SrInHg₃', bei deren Berechnung nur die Lage $M(4)$ mit In besetzt wurde, sind die Bader-Ladungen selbstverständlich nicht im Detail interpretierbar, da die In/Hg-

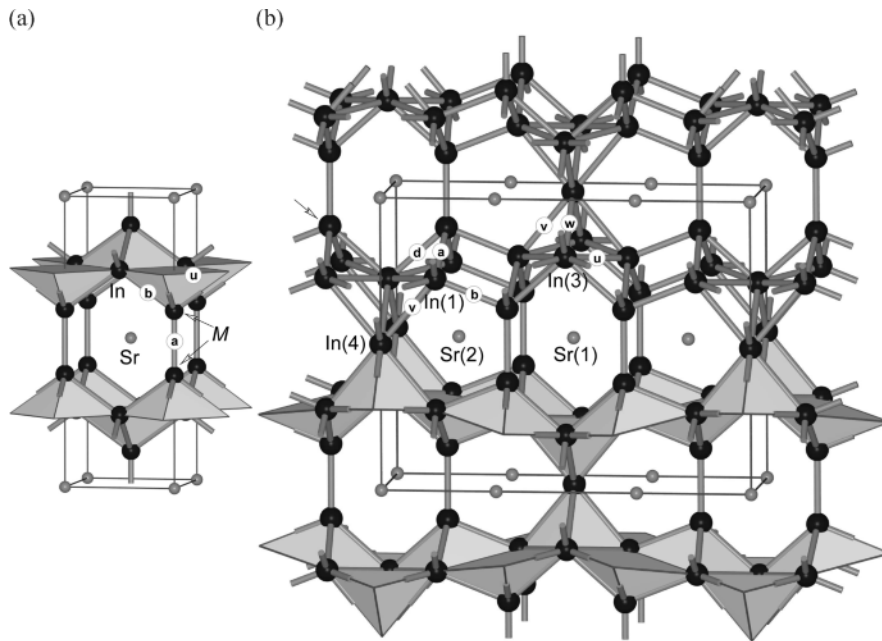


Abbildung 5. Kristallstrukturen von $\text{Sr}(\text{In}_{1-x}\text{Hg}_x)_4$ (a, BaAl_4 -Typ) und $\text{Sr}_3\text{In}_{10.3}\text{Hg}_{0.7}$ (b, $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ -Typ). Bezeichnung der Atomabstände s. Tabellen 8 und 9; schwarze Kugeln: In/Hg; kleine graue Kugeln: Sr [29].

Verteilung in der Rechnung erheblich von den real gefundenen Werten abweicht. Die Beobachtungen, dass die Ladung des Sr-Kations mit dem Hg-Gehalt steigt und dass durch Hg koordinierte In-Atome eine positive Ladung erhalten (vgl. auch AlIn_2Hg_2 in [18] und unten), sind jedoch erwähnenswert. Zudem zeigt die Analyse der Elektronendichte, dass der Kontakt **v** im Unterschied zu dem in SrIn_4 einer schwachen $M-M$ -Bindung zuzurechnen ist und einen bindungskritischen Punkt aufweist.

$\text{Sr}(\text{In}_{1-x}\text{Hg}_x)_4$ ($x = 0.24-0.5$: BaAl_4 -Strukturtyp)

Der BaAl_4 -Typ und seine verschiedenen Ordnungsvarianten sind bei intermetallischen Phasen sehr häufig [33]. Für die binären Erdalkalimetall-Trielide mit einer Valenzelektronenzahl pro Formeleinheit (VE/FE) von 14 ist dieser Strukturtyp nach dem um die Wade-Regeln erweiterten Zintl-Konzept formal elektronenpräzise [8, 9, 18, 34]. Für die binäre Randphase SrIn_4 ($r_M:r_{A^{2+}} = 1.15$) des hier untersuchten ternären Systems liegt er jedoch außerhalb des geometrischen Stabilitätsbereichs, der von $r_M:r_{A^{2+}} = 0.89$ bis 1.04 reicht [13, 16, 18]. Der BaAl_4 -Typ bleibt elektronisch auch noch bei reduzierten Valenzelektronenzahlen bis ca. 11.4 VE/FE stabil. So tritt er z. B. über die gesamte Phasenbreite

$\text{BaIn}_4 - \text{BaHg}_{2.3}\text{In}_{1.7}$ (VE/FE = 14–11.7, [18]) und in KIn_4 (VE/FE = 13, [7]) auf. Der Wechsel vom EuIn_4 -Typ der binären Randphase SrIn_4 zum BaAl_4 -Typ ist auch von den Gold-haltigen Indiden $\text{Sr}(\text{In}_{1-x}\text{Au}_x)_4$, die bei Au-Gehalten zwischen $x = 0.12$ (13 VE/FE) und 0.3 (11.6 VE/FE) den BaAl_4 -Typ ausbilden, bekannt [17]. Die hier im System Sr–In–Hg für diesen Strukturtyp beobachtete Phasenbreite von $x = 0.24$ bis 0.5 stimmt mit 13.1 bis 12 VE/FE mit dem für die Au-Verbindungen beobachteten elektronischen Stabilitätsbereich sehr gut überein. Auch erfolgt der Einbau der elektronegativen Atome Au und Hg auf die identische, negativste Position der Struktur [18]. In der tetragonal-innenzentrierten Kristallstruktur (Abb. 5 a) bilden die Atome In(2) (Wyckoff-Lage $4d, \bar{4}m2$) 4^4 -Netze, deren Maschen die Grundflächen quadratischer Pyramiden sind. Die Hg-haltigen $M(1)$ -Spitzen der Pyramiden ($4e, 4mm$) sind alternierend ober- und unterhalb der Netze ausgerichtet. Die Pyramidenschichten sind über sehr kurze Kontakte **a** zu einem dreidimensionalen Raumnetz verknüpft. Dabei nimmt die Länge der Bindung **a** entgegen den Erwartungen aus den Metallradien und den Trends in den Ba-Analoga [18] leicht, von 270.2 auf 272.7 pm, zu. Die In(2)-Atome der Netze bilden die Zentren von Tetraedern, die Distanzen **b** innerhalb der Tetraeder bleiben mit der Hg-Besetzung von $M(1)$ praktisch unverändert. Aller-

Atome	Abstände in $\text{Sr}(\text{In}_{1-x}\text{Hg}_x)_4$ mit			Bez.	Hfk.	CN
	$x = 0.241(7)$	$x = 0.31(1)$	$x = 0.5$			
		2	3	4		
Sr	– <i>M</i> (1)	358.4(1)	354.3(1)	350.3(2)	8 ×	
	– In(2)	390.1(2)	391.2(1)	391.7(2)	8 ×	
	– Sr	469.4(2)	462.9(1)	456.4(3)	4 ×	16 + 4
<i>M</i> (1)	– <i>M</i> (1)	270.2(3)	271.2(2)	272.7(4)	a	
	– In(2)	293.7(1)	293.1(1)	291.9(2)	b	4 ×
	– Sr	358.4(1)	354.3(1)	350.3(2)	c	4 × (5 + 0) + 4
In(2)	– <i>M</i> (1)	293.7(1)	293.1(1)	291.9(2)	b	4 ×
	– In(2)	331.9(1)	327.3(1)	322.7(2)	u	4 ×
	– Sr	390.1(2)	391.2(1)	391.7(2)	c	4 × (4 + 4) + 4

Tabelle 8. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in den Kristallstrukturen der Verbindungen $\text{Sr}(\text{In}_{1-x}\text{Hg}_x)_4$ mit BaAl_4 -Strukturtyp.

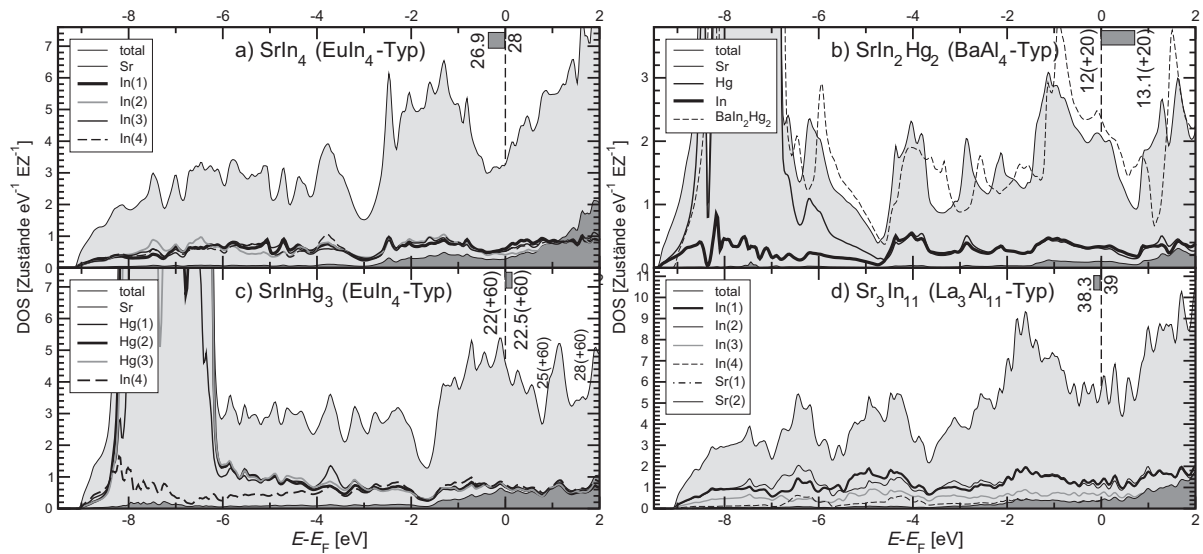


Abbildung 6. Berechnete totale (grau unterlegt) und partielle Sr/In/Hg-Zustandsdichten von SrIn_4 (a) und SrInHg_3 (c) (beide EuIn_4 -Typ, links) sowie von SrIn_2Hg_2 (b, BaAl_4 -Typ) und $\text{Sr}_3\text{In}_{11}$ (d, $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ -Typ, rechts). (Energien in eV relativ zur Fermi-Energie E_F ; graue Balken im Bereich des Fermi-Niveaus inkl. Valenzelektronenzahlen kennzeichnen die beobachteten Phasenbreiten).

dings verkürzen sich mit zunehmendem Hg-Gehalt die Kanten der Basis der Pyramiden, die In(2)–In(2)-Abstände **u** von 332 auf 323 pm. Übereinstimmend mit diesem Trend liegt die Maschenweite **u** in der geometrioptimierten Struktur der hypothetischen BaAl_4 -Variante von SrIn_4 bei 351 pm [16]. Die (In/Hg)(1)-Atome der Pyramidenspitzen sind von fünf *M*- und vier Sr-Atomen koordiniert. Betrachtet man wie oben für den EuIn_4 -Typ die mittlere *M*:*M*-Koordination, so ergibt sich für den BaAl_4 -Typ unter Berücksichtigung des Kontaktes **u** für die Anionenatome eine Koordinationszahl von $4.5 + 2$. Die Koordinationszahl der Sr-Kationen beträgt $16 + 4$ (für *M* + Sr)

(Tabelle 8). Mit steigendem Hg-Gehalt verkürzen sich erwartungsgemäß auch die Sr–*M*- und die Sr–Sr-Abstände.

Wie in SrInHg_3 und BaIn_2Hg_2 [18] sind auch in SrIn_2Hg_2 die In–Hg-Bindungen so polar, dass für In positive Bader-Ladungen resultieren (Tabelle 6). Die Ladung der Sr-Kationen ist mit +1.38 deutlich größer als die von Ba in BaIn_2Hg_2 (+1.24). Die sehr kurze Hg–Hg-Bindung **a** bewirkt einen mit $\rho_{\text{BCP}} = 0.393 \text{ e}^- 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ sehr deutlichen bindungskritischen Punkt. Auch die Kanten der Pyramiden, die sekundären Kontakte **u**, weisen bindungskritische Punkte auf.

Vergleich aller Strontium-Tetrametallide $\text{Sr}(\text{In}_{1-x}\text{Hg}_x)_4$

Die berechnete totale Zustandsdichte von SrIn_4 (EuIn₄-Typ) zeigt ein breites Minimum im Bereich des Fermi-Niveaus (Abb. 6 a). Sie stimmt mit der tDOS aus LMTO-ASA-Rechnungen bei [16] sehr gut überein. Die Valenzelektronenzahlen für die Phasenbreite des In-reichen EuIn₄-Typs $\text{Sr}(\text{In}_{1-x}\text{Hg}_x)_4$ von $x = 0$ (14 VE/FE) bis $x = 0.14$ (13.44 VE/FE) liegen innerhalb des breiten Minimums der tDOS (grauer Balken in Abb. 6 a) und erklären unter der Annahme, dass das Minimum der tDOS zwischen bindenden und antibindenden Zuständen liegt, die beobachtete Phasenbreite dieses Strukturtyps sehr gut. Nach der COHP-Analyse der In–In-Bindungen in [16] werden bei Reduktion der Elektronenzahl bindende In–In-Zustände depopuliert. Der Vergleich der Bindungslängen von SrIn_4 und $\text{SrIn}_{3.44}\text{Hg}_{0.56}$ (Tabelle 7) zeigt jedoch keine wesentlichen Bindungslängenänderungen im Anionenverband. Fast alle M – M -Bindungen werden minimal kürzer, was jedoch direkt auf den etwas kleineren Radius von Quecksilber zurückzuführen ist.

Auch der elektronen-, d. h. In-reichste Vertreter des BaAl_4 -Typs liegt mit $x = 0.24$ (SrIn_3Hg : 13.1 VE/FE) exakt im Minimum der berechneten totalen Zustandsdichte von SrIn_2Hg_2 (grauer Balken in Abb. 6 b). Die 12 VE/FE der stöchiometrischen Verbindung selber liegen ähnlich wie für KIn_4 oder BaIn_2Hg_2 im Bereich hoher Zustandsdichte (s. Diskussion in [18]). Besonders interessant ist der deutliche Unterschied im Verlauf der tDOS der Sr- und der Ba-Verbindung (gestrichelte Linie in Abb. 6 b). In Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass BaIn_4 selber im BaAl_4 -Typ stabil ist, liegt das sehr ausgeprägte Minimum der tDOS von BaIn_2Hg_2 deutlich höher (nämlich bei den erwarteten 14 VE/FE [18]) als bei SrIn_2Hg_2 , wo es – wie oben erwähnt – exakt mit der für die In-reichste Randphase beobachteten Elektronenzahl zusammenfällt. Wie in [18] für die Ba-Verbindungen mit BaAl_4 -Typ beschrieben ist dabei allerdings zu beachten, dass sich zwischen BaIn_2Hg_2 und BaIn_4 gravierende Änderungen der Bindungssituation (Ba- d -Orbitalbeteiligung, Bandverläufe usw.) ergeben. Die Details der Bandstruktur von SrIn_2Hg_2 selber sind vergleichbar mit der von BaIn_2Hg_2 . Die Sr- d -Zustände sind – im Unterschied zu den reinen Indiden – weitgehend unbesetzt. Die sehr kurze Bindung **a** erklärt sich aus der Tatsache, dass das Hg(1)- p_z -artige Band

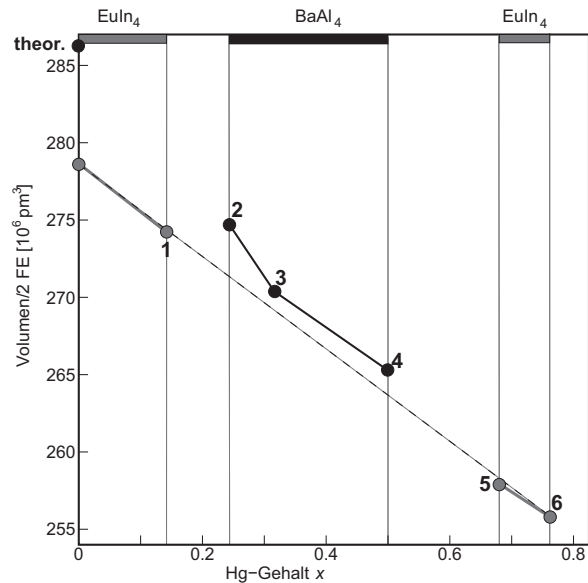


Abbildung 7. Volumina pro doppelter Formeleinheit (= pro BaAl_4 -Zelle) für die Tetrametallide des Schnitts $\text{Sr}(\text{In}_{1-x}\text{Hg}_x)_4$. Die Symbolgröße entspricht dem maximalen Fehler. Theoretisches Volumen für SrIn_4 mit BaAl_4 -Struktur aus [16] korrigiert mit -4% .

im Bereich Γ -M vollständig unter dem Fermi-Niveau liegt (Details s. [7] und [18]).

Die beschriebenen strukturellen Unterschiede zwischen dem In-reichen und dem Hg-reichen EuIn₄-Typ bewirken deutliche Änderungen in der tDOS (Abb. 6 c). Übereinstimmend mit der verstärkten Bedeutung 'metallischer' M – M -Kontakte tritt praktisch keine Pseudobandlücke mehr auf. Der graue Balken in Abbildung 6 c zeigt den kleinen Stabilitätsbereich des Hg-reichen EuIn₄-Typs an. Bei ca. 25 VE/2FE, d. h. im Stabilitätsgebiet des BaAl_4 -Typs, liegt ein lokales Minimum der tDOS. Das breite Minimum um 28 VE/2FE (+60 Hg- d -Elektronen) entspricht der Phasenbreite des In-reichen EuIn₄-Typs. Aufgrund der in der Bandstrukturrechnung von ' SrInHg_3 ' nur unzureichend berücksichtigten In/Hg-Verteilung verbietet sich jedoch eine weitergehende Analyse der Zustandsdichte.

Da die Berechnung der Gesamtenergien und damit der relativen Stabilitäten der drei Strukturtypen wegen der In/Hg-Substitution nicht möglich ist, können nur die beobachteten Molvolumina als Hinweis auf die optimalen Bindungsverhältnisse und Strukturen betrachtet werden. Hierzu sind in Abbildung 7 die Vo-

Tabelle 9. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in den Kristallstrukturen von Sr₃In_{10.3}Hg_{0.7}.

Atome				Atome			
	Abstände	Bez.	Hfk. CN		Abstände	Bez.	Hfk. CN
Sr(1)	– M(2)	360.8(2)	8 ×	Sr(2)	– In(3)	351.7(3)	2 ×
	– In(1)	378.2(2)	4 ×		– M(2)	356.3(2)	4 ×
	– In(3)	422.6(3)	4 ×		– In(1)	359.0(2)	4 ×
	– Sr(2)	440.2(4)	2 ×		– In(4)	364.1(3)	2 ×
	– Sr(1)	487.6(2)	2 × (12 + 4) + 4		– In(1)	387.5(3)	2 ×
				– M(2)	428.9(3)	2 ×	
				– Sr(1)	440.2(4)		
				– Sr(2)	487.6(2)	2 × (14 + 2) + 3	
In(1)	– M(2)	297.1(2)	b 2 ×	M(2)	– M(2)	287.4(4)	a
	– M(2)	297.2(3)	c		– In(1)	297.1(2)	b 2 ×
	– In(3)	324.7(2)	u 2 ×		– In(1)	297.2(3)	c
	– In(4)	333.1(2)	v		– In(3)	301.0(3)	d
	– Sr(2)	359.0(2)	2 ×		– Sr(2)	356.3(2)	2 ×
	– Sr(1)	378.2(2)			– Sr(1)	360.8(2)	
	– Sr(2)	387.5(3)	(3 + 3) + 4		– Sr(2)	361.2(1)	2 ×
			– Sr(2)	428.9(3)	(5 + 0) + 6		
In(3)	– M(2)	301.0(3)	d 2 ×	In(4)	– In(1)	333.1(2)	v 4 ×
	– In(1)	324.7(2)	u 4 ×		– In(3)	331.7(2)	w 4 ×
	– In(4)	331.7(2)	w 2 ×		– Sr(2)	364.1(3)	4 × (0 + 8) + 4
	– Sr(2)	351.7(3)	2 ×				
	– Sr(1)	422.6(3)	2 × (2 + 6) + 4				

lumina der doppelten Formeleinheit gegen den Hg-Gehalt x aufgetragen. Wie aufgrund der Metallradien von In und Hg zu erwarten, nimmt das Molvolumen mit dem Hg-Gehalt leicht ab. Allerdings wird deutlich, dass die Volumina des BaAl₄-Typs (zwischen $x = 0.24$ und 0.5) jeweils leicht oberhalb der Volumina der beiden EuIn₄-Varianten liegen. Die Differenz zum EuIn₄-Typ ist in diesem Zusammensetzungsbereich jedoch deutlich geringer als für das (wegen der DFT-GGA typischen Überschätzung um *ca.* –4% korrigierte) Volumen der geometrieoptimierten hypothetischen Verbindung SrIn₄ im BaAl₄-Typ [16].

Sr₃(In_{1-x}Hg_x)₁₁ ($x = 0-0.06$: La₃Al₁₁-Strukturtyp)

Ausgehend von dem binären Indid Sr₃In₁₁ [15, 16], das wie die Mercuride Ba₃InHg₁₀, Ba₃CdHg₁₀ [18], K₃Hg₁₁ [35] und Sr₃Au₈Sn₃ [36] im nicht sehr häufigen La₃Al₁₁-Strukturtyp kristallisiert, lassen sich nur 6% des Indiums durch Quecksilber substituieren. Die Kristallstruktur von Sr₃In₁₁ ist in Abbildung 5 b gezeigt. Die Positionen der Strontiumkationen zeigen den Bezug zum BaAl₄-Typ (Abb. 5 a) sehr deutlich, die Elementarzelle des BaAl₄-Typs

ist in einer der tetragonalen Basisrichtungen verdreifacht. Die in Sr₃In₁₁ gewellten 4⁴-Netze werden entsprechend der Verdreifachung der Elementarzelle von insgesamt 12 Atomen/Zelle [In(1) und In(3)] gebildet. Die Atome der Lage M(2) sind auch hier die Spitzen quadratischer Pyramiden (graue Polyeder in Abb. 5 b). Diese Pyramidenspitzen M(2) sind in den ternären Vertretern mit bis zu 17% Hg besetzt, so dass die 'Kolorierung' des Hg/In-Verbands der in den ternären BaAl₄-Varianten von Sr(In_{1-x}Hg_x)₄ entspricht. Die kurze M(2)–M(2)-Bindung **a** von 287.4 pm (Tabelle 9), die die Pyramidenschichten miteinander verknüpft, ist damit kristallchemisch vergleichbar mit der Hg–Hg-Bindung **a** in SrIn₂Hg₂. Die In(4)-Atome bilden die Spitzen zweier direkt miteinander kondensierter Pyramiden. Ihre Koordination ist daher mit einer insgesamt kuboktaedrischen (0 + 8)In + 4Sr Umgebung (ohne kurze M–M-Kontakte **a** bis **g**) deutlich unterschiedlich von denen der übrigen In-Lagen [In(1): (3 + 3) + 4Sr; M(2): (5 + 0) + 6Sr; In(3): 2 + 6(+4Sr)]. Um In(4) liegen damit wieder Bindungsverhältnisse vor, die an die des elementaren Indiums erinnern. Die über alle Atome gemittelte M:M-Koordination beträgt 3.27 + 2.91. Wie auch bereits in [16] aus-

fürhlich diskutiert, ist damit die Bedeutung der sekundären 'metallischen' In–In-Wechselwirkungen gegenüber SrIn_4 weiter verstärkt. Die Koordinationszahl der Sr-Kationen in $\text{Sr}_3\text{In}_{11}$ ist gegenüber dem BaAl_4 -Typ, in dem sie $16+4$ beträgt, für Sr(1) auf $(12+4)+3$ verringert (Tabelle 9). Die Sr-Koordinationszahl und die Sr-*M*-Abstände sowie deren Einfluss auf die Abfolge der Strukturtypen werden unten für alle Titelverbindungen vergleichend betrachtet.

Alle In-Atome in $\text{Sr}_3\text{In}_{11}$ weisen wieder negative Bader-Ladungen auf (Tabelle 6, 1. Spalte). Das elektronegativere Quecksilber besetzt in der ternären Phase wie im BaAl_4 -Typ die negativste der vier kristallographischen Lagen, hier In(2). Die kürzeste In–In-Bindung **a** zwischen den In(2)-Pyramidenspitzen verlängert sich beim Hg-Einbau nur minimal von 286.1 pm im reinen Indid auf 287.4 pm.

Auch in $\text{Sr}_3\text{In}_{11}$ liegen sowohl auf den Mittelpunkten der kurzen In–In-Bindungen **a** bis **d**, als auch auf den längeren Kontakten **u**, **v** und **w** (um 330 pm) jeweils bindungskritische Punkte der Valenzelektronendichte, deren Ladungsdichte mit der Bindungslänge korrespondiert (für *d*: **a** < **b/c** < **d** und für ρ_{BCP} : **a** > **b/c** > **d**).

Die totale Zustandsdichte von $\text{Sr}_3\text{In}_{11}$ (Abb. 6 d) zeigt ein relativ breites, aber im Vergleich zur tDOS von SrIn_4 nicht sehr ausgeprägtes Minimum am Fermi-Niveau. Sie stimmt mit der tDOS einer LMTO-ASA-Rechnung [16] sehr gut, mit der einer Hückel-Rechnung [15] nicht überein. Die bei der Hg-Substitution zu erwartende Phasenbreite, die nur bis 6% Hg reicht (graue Balken in Abb. 6 d) lässt sich in diesem Fall nicht so direkt wie für SrIn_4 mit dem Erreichen eines Minimums der tDOS erklären. Die COHP-Analyse in [16] zeigt jedoch, dass die In–In-Kontakte bei einer Valenzelektronenzahl von 38 (statt 39) maximal bindend sind; $\text{Sr}_3\text{In}_{11}$ wird daher als 'hyperelektronisch' bezeichnet [15, 16]. In Übereinstimmung damit liegt die Grenzphase $\text{Sr}_3\text{In}_{10.3}\text{Hg}_{0.7}$ mit der maximalen Hg-Substitution mit 38.3 VE/FE auch hier etwa bei der für die chemische Bindung optimalen Elektronenzahl. Auch andere ternäre Verbindungen dieses Strukturtyps sind ähnlich elektronärmer, z. B. $\text{Dy}_3\text{Au}_2\text{Al}_9$ (38 VE/FE). Dass die tDOS keine Minima im Bereich des Fermi-Niveaus zeigt, ist konsistent mit den hohen In-Koordinationszahlen und den In-artigen, 'metallischen' Bauelementen in der Struktur von $\text{Sr}_3\text{In}_{11}$.

$\text{Sr}(\text{In}_{1-x}\text{Hg}_x)_3$ ($x = 0.60$; eigener Strukturtyp)

Das neue Trimetallid $\text{SrIn}_{1.2}\text{Hg}_{1.8}$ liegt nicht nur formal sondern auch kristallchemisch zwischen den Dimetalliden mit KHg_2 -Struktur und den oben im Detail beschriebenen Hg-reichen EuIn_4 -Varianten. Bezüglich des In:Hg-Verhältnisses befindet sich die Phase in der Lücke zwischen den Existenzbereichen des BaAl_4 - und des Hg-reichen EuIn_4 -Typs (Nr. 8 im Lagediagramm Abb. 1). Eine signifikante Phasenbreite konnte nicht beobachtet werden (s. Experimenteller Teil). $\text{SrIn}_{1.2}\text{Hg}_{1.8}$ kristallisiert in einem neuen Strukturtyp. Bereits die Raumgruppe und die Metrik der Elementarzelle lassen Ähnlichkeiten mit dem EuIn_4 -Typ erkennen: Die Längen der *a*- und *b*-Achsen sind sehr vergleichbar, die *c*-Achse und der monokline Winkel β sind jedoch deutlich unterschiedlich. Wie in EuIn_4 befinden sich auch in $\text{SrIn}_{1.2}\text{Hg}_{1.8}$ alle Atome auf der gleichen Wyckoff-Position *4i*, liegen also auf den Spiegelebenen senkrecht [010]. Die eine zusätzliche Sr- und zwei zusätzlichen *M*-Lagen zeigen den formelmäßigen Zusammenhang zu den Nachbarphasen [$2 \text{SrM}_3 = \text{SrM}_2 (\text{KHg}_2) + \text{SrM}_4 (\text{EuIn}_4)$]. Abbildung 2 b zeigt die Kristallstruktur des Trimetallids im Vergleich mit der benachbarten Hg-reichen Phase mit EuIn_4 -Struktur. In Abbildung 4 sind die den beiden Verbindungen gemeinsamen Schichten dargestellt. Die Atome *M*(1) bis *M*(4) sind übereinstimmend mit den entsprechenden In/Hg-Atomen des EuIn_4 -Typs zugeordnet. Auch hier bilden die Atompaare *M*(1/4), *M*(2/3) und *M*(5/6) Zick-Zack-Ketten, die zu gefalteten Leitern verknüpft sind. Die *M*(1/4)-Leitern sind wieder zu Schichten B aus flachen Pyramiden kondensiert, in deren Lücken In/Hg-Rhomboeder liegen. Die Koordinationszahlen und Atomabstände (Tabelle 10) in diesem Bereich der Kristallstruktur sind weitgehend vergleichbar mit denen in den Hg-reichen EuIn_4 -Varianten. Der Vergleich der Abbildungen 2 a und b zeigt, dass im Trimetallid eine weitere KHg_2 -analoge Schicht A zwischen die Pyramidenschichten B eingeschoben ist: Die Atome der zusätzlichen Lagen *M*(5) und *M*(6) bilden gemeinsam mit *M*(2) und *M*(3) die Leitern, die wie im KHg_2 -Typ über flache Sechsringe miteinander verknüpft sind. Die neuen Atome *M*(5) und *M*(6) sind wie im KHg_2 -Typ selber ausschließlich vierbindig (Tabelle 10). Auch ihre weitere Koordination durch sechs Sr-Kationen ist charakteristisch für den KHg_2 -Typ, z. B.

Tabelle 10. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur von SrIn_{1,2}Hg_{1,8}.

Atome				Atome					
	Abstände	Bez.	Hfk. CN		Abstände	Bez.	Hfk. CN		
Sr(1)	–M(2)	333.8(4)		Sr(2)	–M(1)	335.5(4)	2 ×		
	–M(5)	343.5(6)			–M(3)	344.7(4)	2 ×		
	–M(6)	344.3(7)			–M(3)	347.3(7)			
	–M(6)	345.4(5)	2 ×		–M(1)	352.6(6)			
	–M(3)	357.6(6)			–M(5)	355.0(4)	2 ×		
	–M(6)	357.7(4)	2 ×		–M(2)	365.9(5)	2 ×		
	–M(5)	358.3(5)	2 ×		–M(2)	374.6(7)			
	–M(5)	361.8(7)			–M(6)	375.1(6)			
	–Sr(1)	401.2(10)			–M(4)	376.9(5)	2 ×		
	–Sr(2)	411.9(8)			–M(4)	383.2(7)			
	–Sr(1)	434.6(8)	2 ×		–M(4)	385.5(7)			
	–Sr(1)	497.0(4)	2 ×		–Sr(1)	411.9(8)			
			–Sr(2)	497.0(4)	2 ×	16 + (1 + 2)			
M(1)	–M(3)	291.4(5)	a	M(2)	–M(5)	286.6(4)	d		
	–M(4)	294.4(3)	b		2 ×	–M(4)	292.7(5)	e	
	–M(4)	307.9(6)	c			–M(3)	293.8(3)	f	2 ×
	–Sr(2)	335.5(4)	2 ×		–M(6)	307.4(5)	g		
	–Sr(2)	352.5(6)	(4 + 0) + 3		–Sr(1)	333.8(4)	2 ×		
			–Sr(2)	365.9(5)	2 ×				
			–Sr(2)	374.6(7)	(5 + 0) + 5				
M(3)	–M(1)	291.4(5)	a	M(4)	–M(2)	292.7(5)	e		
	–M(2)	293.8(3)	f		2 ×	–M(1)	294.4(3)	b	2 ×
	–M(5)	311.3(5)	h			–M(4)	298.7(8)	i	
	–M(4)	328.9(4)	u		2 ×	–M(1)	307.9(6)	c	
	–Sr(2)	344.7(4)	2 ×		–M(3)	328.9(4)	u	2 ×	
	–Sr(2)	347.3(7)			–Sr(2)	376.9(5)	2 ×		
	–Sr(1)	357.6(6)	(4 + 2) + 4		–Sr(2)	383.2(7)			
			–Sr(2)	385.5(7)	(5 + 2) + 4				
M(5)	–M(2)	286.6(4)	d	M(6)	–M(5)	287.9(3)	j	2 ×	
	–M(6)	287.9(3)	j		2 ×	–M(6)	294.3(6)	k	
	–M(3)	311.3(5)	h			–M(2)	307.4(5)	g	
	–Sr(1)	343.5(6)			–Sr(1)	344.3(7)			
	–Sr(2)	355.0(4)	2 ×		–Sr(1)	345.5(5)	2 ×		
	–Sr(1)	358.3(5)	2 ×		–Sr(1)	357.7(4)	2 ×		
	–Sr(1)	361.8(7)	(4 + 0) + 6		–Sr(2)	375.2(7)	(4 + 0) + 6		

von SrHg₂ und dessen In-Substitutionsvarianten. Die Kristallstruktur von SrIn_{1,2}Hg_{1,8} kann somit über die Stapelung von Schichten A und B nach |:AAB:| beschrieben werden. Gegenüber dem EuIn₄-Typ mit der Stapelfolge |:AB:| ist also lediglich eine KHg₂-analoge Schicht A eingeschoben. Der schichtartige Aufbau der Verbindungen lässt die Existenz weiterer Stapelvarianten zwischen KHg₂- und EuIn₄-Typ möglich erscheinen, deren Bildung bisher jedoch nicht beobachtet werden konnte.

Die Hg/In-Verteilung auf die vier Positionen des Anionenverbands M(1) bis M(4) ist entsprechend ihrer übereinstimmenden Kristallchemie vergleichbar mit der der Sr-Tetramercuride: Von M(1) bis M(4) sinkt

der Hg-Gehalt von 95 auf 11 %. Die Positionen M(5) und M(6) zeigen mittlere Hg-Gehalte von 50 bzw. 72 %, wiederum in Übereinstimmung mit der großen Phasenbreite des KHg₂-Typs im System Sr–In–Hg. Wegen der alle sechs M-Lagen betreffenden In/Hg-Substitution musste für diese Verbindung auf die Berechnung der Bandstruktur verzichtet werden.

Vergleich aller Verbindungen, Sr- und M-Koordinationen

Wie in der Literatur für die binären Indide SrIn₄ [13] und Sr₃In₁₁ [15, 16] gezeigt, lassen sich die Strukturen der Titelverbindungen alterna-

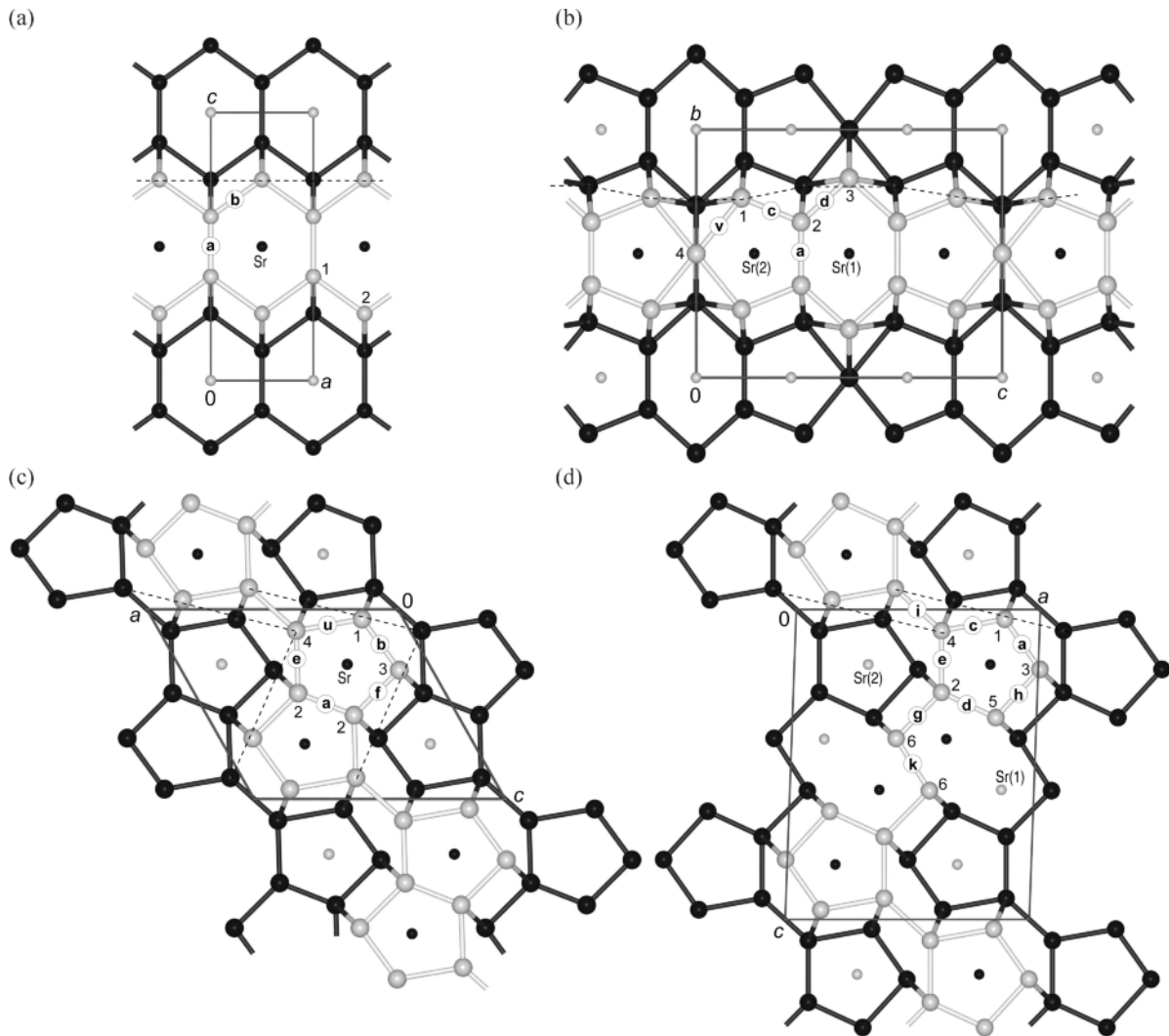


Abbildung 8. Projektion der Kristallstrukturen von SrIn_2Hg_2 (BaAl₄-Typ, a), $\text{Sr}_3\text{In}_{10.3}\text{Hg}_{0.7}$ (La₃Al₁₁-Typ, b), $\text{SrIn}_{0.97}\text{Hg}_{3.03}$ (EuIn₄-Typ, c) und $\text{SrIn}_{1.2}\text{Hg}_{1.8}$ (eigener Typ, d) auf die jeweils kürzeste Achse (große Kugeln: In/Hg; kleine Kugeln: Sr [29]; helle Atome bei $y = \frac{1}{2}$, dunkle Atome bei $y = 0$).

tiv auch ausgehend von Schichten aus planaren Bändern beschreiben. Diese Beschreibung wird der kovalenten $M-M$ -Bindung zwar nur eingeschränkt gerecht, sie erlaubt es jedoch, die Kristallstrukturen der Titelverbindungen untereinander und auch mit den Hg-reicheren Phasen wie BaHg₆ [19] und BaHg₇ [20] zu vergleichen. Die zugehörigen Projektionen auf die jeweils kürzesten Achsen, die vor allem den Vergleich der Sr-Koordinationen erlauben, sind in Abbildung 8 dargestellt. Dabei ist jeweils ein hell gezeichnetes Band mit der Verknüpfung zu den beiden Nachbarbän-

dern (schwarze Atome) gezeigt. Die Bänder bestehen aus Fünf- und Sechseck-Maschen, die über gemeinsame Kanten, Ecken oder weitere $M-M$ -Bindungen verknüpft sind. Die kurzen $M-M$ -Kontakte **a** liegen auf den gemeinsamen Kanten von Fünf/Sechseck-Maschen. Die Sr-Kationen sind jeweils zwischen identisch übereinander liegenden Fünf- und Sechsringen positioniert, d. h. sie sind Zentren pentagonaler bzw. hexagonaler Prismen. Über den beiden großen Prismenflächen befinden sich einheitlich zwei (i. A. weiter entfernte) Sr-Kationen. Auf der gleichen Spiegelebene

wie die Zentren (d. h. auf dem Äquator der Prismen) liegen weitere n M - und m Sr-Atome. Die Koordination der Sr-Kationen mit (mindestens) m -Symmetrie lässt sich in dieser Beschreibung mit Sr–(5/6 M)–[n M + m Sr]–(5/6 M)–Sr, oder im folgenden verkürzt mit Sr–(5/6)–[$n+m$]–(5/6)–Sr allgemein angeben. Die in eckiger Klammer angegebenen Atome befinden sich auf der gleichen Spiegelebene wie das zentrale Sr-Kation.

Im einfachen BaAl₄-Typ (Abb. 8 a) bestehen die Bänder aus kondensierten Sechsringen und verlaufen entlang a (und b). Die Sr-Koordination ist durch $n=4$ und $m=2$ bzw. Sr–6–[4 + 2]–6–Sr = 16 + 4 beschrieben (Tabelle 8). In Sr₃In₁₁ (Abb. 8 b) sind die Bänder aus zwei Fünfringen mit gemeinsamer Spitze und einem eingeschobenen Sechsring mit gemeinsamen Kanten aufgebaut. Die Sr(1)-Atome zwischen den Sechsringen zeigen die gleiche 16 + 4 Koordination wie das Kation im BaAl₄-Typ. Für das zwischen den Fünfringen gelegene Sr(2) folgt dagegen entsprechend Sr–5–[6 + 1]–5–Sr eine auf 16 + 3 reduzierte Koordination (Tabelle 9). Beim EuIn₄-Typ (Abb. 8 c) bestehen die Bänder aus zwei über eine gemeinsame Kante verknüpften Fünfecken, die über eine M – M -Bindung weiter kondensiert sind. Die Sr-Koordination entspricht mit Sr–5–[6 + 1]–5–Sr = 16 + 3 der von Sr(2) im Sr₃In₁₁-Typ. Damit ist in Übereinstimmung mit der geometrischen Grenze des BaAl₄-Typs sowohl für SrIn₄ als auch für Sr₃In₁₁ die Koordinationszahl des Kations gegenüber der im BaAl₄-Typ insgesamt zwar reduziert, es bleibt jedoch bei einer 16-fachen Umgebung durch M (Tabelle 7). Auch die Struktur des neuen Trimetallids (Abb. 8 d) lässt sich über ebene Bänder beschreiben. Die Fünfecke sind hier über die Bindungen \mathbf{i} sowie die zwei $M(6)$ -Atome verknüpft. Die Sr(2)-Atome zwischen den Fünfringen haben mit 16 + 3 die gleiche Koordination wie Sr im EuIn₄-Typ (Tabelle 10). Für Sr(1) liegt gemäß Sr–4–[4 + 4]–4–Sr eine mit 12 + (4 + 2) stark abweichende Umgebung vor, die der des Kations im KHg₂-Typ entspricht.

Die Strontium-Kationen haben damit in allen Verbindungen Sr(In/Hg)_{~4} einheitlich 16 In/Hg-Atome als Nachbarn. Im In-reichen EuIn₄-Typ befinden sich dabei ein, in Sr₃In₁₁ zwei [für Sr(2)] bzw. vier [für Sr(1)] M -Nachbarn bei etwas erhöhten Abständen von 420 bis 440 pm. Für den EuIn₄-Typ müssen diese Sr– M -Abstände jedoch einbezogen werden, um für die Sr²⁺-Kationen konvexe Koordinationspolyeder zu

erhalten. In den Tetrametalliden Sr(In_{1-x}Hg_x)₄ folgen die Volumina der SrM₁₆-Polyeder dem Verlauf der Molvolumina (Abb. 7): Sie fallen für die Verbindungen mit EuIn₄-Struktur mit dem Hg-Gehalt von 127.5 – 120.0 10⁶ pm³ ($x=0-0.14$) auf 115.1 10⁶ pm³ für $x=0.76$. Die Polyedervolumina der BaAl₄-Vertreter sind mit z. B. 120.0 10⁶ pm³ für $x=0.5$ wieder etwas erhöht. Für die geometrieoptimierte hypothetische Phase SrIn₄ in diesem Strukturtyp [16] ist das (korrigierte) Volumen mit 130.2 pm ebenfalls größer als der beobachtete Wert für SrIn₄ im EuIn₄-Typ. Dieser Trend zur Verkleinerung der SrM₁₆-Polyeder korrespondiert mit der Verringerung der berechneten Volumina der Bader-Bassins V_{BB} der Sr-Kationen (Tabelle 6). Die Bader-Ladung der Kationen wird dagegen vom Hg-Gehalt bestimmt; sie ist in den binären Indiden mit *ca.* +1.29 etwas geringer als in den Hg-haltigen Verbindungen (*ca.* +1.37).

Der BaAl₄-Typ tritt bei der Randphase SrIn₄ wegen des etwas zu kleinen Kationenradius nicht auf. Im Vergleich mit dem BaAl₄-Typ ist sowohl in SrIn₄ (mit EuIn₄-Struktur) als auch in Sr₃In₁₁ das Volumen der Sr-Polyeder (auch bei gleicher Koordinationszahl) verringert. Der Coulomb-Anteil an der Gitterenergie ist damit vergrößert. Mit der Verkleinerung der Kationenkoordinationspolyeder nimmt die Bindigkeit im Anionenverband zu, es werden neue, vor allem 'sekundäre' M – M -Bindungen um 330 pm ausgebildet [16]. Sowohl für binäre Indide als auch für binäre und ternäre Mercuride [18 – 20, 30, 37] ist diese Art von sekundären Wechselwirkungen typisch, was die großen Phasenbreiten auch bei den hier untersuchten gemischten In/Hg-Metalliden erklärt. Die M – M -Konnektivität wird jedoch nicht nur durch geometrische, sondern primär auch durch elektronische Faktoren gesteuert: Wie mit der Verkleinerung der Sr-Koordinationspolyeder, so nimmt auch mit dem Hg-Gehalt, d. h. bei Verringerung der Valenzelektronenkonzentration, die Verknüpfung im M -Anion leicht zu, ohne dass damit ein Wechsel des Strukturtyps verbunden sein muss. Dies zeigt sich z. B. beim Vergleich der beiden EuIn₄-Varianten, wo die M -Kordinationszahl von 4.0 + 0.75 in den In-reichen auf 4.5 + 1.25 in der Hg-reichen Vertretern steigt. Auch die Verkleinerung der Pyramidenbasis \mathbf{u} im BaAl₄-Typ von 351 pm in SrIn₄ auf 322.7 pm in SrIn₂Hg₂ zeigt die Verstärkung der sekundären Wechselwirkungen bei reduzierter Valenzelektronenzahl.

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden ausgehend von den beiden binären Randphasen SrIn₄ und Sr₃In₁₁ die Konsequenzen der sukzessiven Substitution von In durch das elektronenärmere, elektronegativere, nur wenig kleinere Hg systematisch untersucht. Der komplexe monokline EuIn₄-Strukturtyp von SrIn₄ ist bis zu einem Hg-Gehalt x von 0.14 stabil. Diese Phasenbreite ist konsistent mit einem breiten Minimum der berechneten Zustandsdichte in diesem Bereich der Valenzelektronenzahlen. Die Hg-Substitution erfolgt erwartungsgemäß auf die nach Bader negativeren Plätze im Polyanion. Bei erhöhtem Hg-Gehalt liegt von $x = 0.24$ – 0.5 das Stabilitätsfenster des BaAl₄-Typs, dessen Vertreter leicht größere Molvolumina und Kationenkoordinationspolyeder als die beiden benachbarten EuIn₄-Varianten aufweisen. Das Hg/In-Substitutionsmuster und die Bandstruktur sind direkt mit denen der analogen Ba-Verbindungen vergleichbar. Die Unterschiede der tDOS zwischen der Sr- und der Ba-Verbindung erklären die unterschiedliche Ausdehnung der Phasenbreiten auf der In-reichen Seite. Bei weiter erhöhten Hg-Gehalten ($x = 0.68$ – 0.76) liegt nochmals ein Stabilitätsbereich des EuIn₄-Typs.

Die Kristallstruktur ist hier so verzerrt, dass die Zahl 'sekundärer' Bindungen etwas erhöht ist und Strukturmerkmale von elementarem Quecksilber auftreten. Dagegen ist der Hg-Substitutionsbereich in der mit dem BaAl₄-Typ strukturell eng verwandten orthorhombischen Phase Sr₃In₁₁ mit maximal 6% Hg nur sehr klein; dies entspricht den Resultaten der in der Literatur beschriebenen COHP-Analysen einfacher Bandstrukturrechnungen. Das neue Trimetallid SrIn_{1.2}Hg_{1.8} kristallisiert in einem eigenen monoklinen Strukturtyp, der als Stapelvariante des Hg-reichen EuIn₄- und des KHg₂-Typs beschrieben werden kann. Ausgehend von dieser strukturellen Gemeinsamkeit sind weitere Stapelvarianten denkbar, so dass weitere Synthesen im Bereich zwischen SrM₂ und SrM₃ in Vorbereitung sind. Da als Beiprodukt der experimentellen Arbeiten die neue M-reiche Verbindung SrIn_{1.6}Hg_{4.4} mit BaHg₆-Struktur erhalten wurde, sind zudem Untersuchungen des Sr-ärmeren und Quecksilber-reicheren Gebiets des ternären Systems Sr–In–Hg geplant.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

-
- [1] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 694.
 [2] J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 383.
 [3] J. D. Corbett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 670.
 [4] S. M. Kauzlarich (Ed.), *Chemistry, Structure, and Bonding of Zintl Phases and Ions*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1996**.
 [5] T. F. Fässler (Ed.), *Zintl Ions. Principles and Recent Developments*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2011**.
 [6] G. Bruzzone, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 1081.
 [7] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 338.
 [8] C. Zheng, R. Hoffmann, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41b*, 292.
 [9] U. Häussermann, S. Amerioun, L. Eriksson, C.-S. Lee, G. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4371.
 [10] D.-K. Seo, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4512.
 [11] M. Rhode, M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1195.
 [12] D. C. Fredrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5991.
 [13] D.-K. Seo, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9621.
 [14] M. L. Fornasini, S. Cirafici, *Z. Kristallogr.* **1990**, *190*, 295.
 [15] J.-G. Mao, A. M. Guloy, *J. Alloys Compd.* **2004**, *363*, 143.
 [16] S. Amerioun, U. Häussermann, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7782.
 [17] A. V. Tkachuk, A. Mar, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 2298.
 [18] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2013**, *68b*, 307.
 [19] M. Wendorff, C. Röhr, *J. Alloys Compd.* **2013**, *546*, 320.
 [20] M. Wendorff, M. Schwarz, C. Röhr, *J. Solid State Chem.* **2013**, *203*, 297.
 [21] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.
 [22] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, (Fax:+49-

- 7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe, http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DB/icsd/depot_anforderung.html) unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 427214 (SrIn_{3.44}Hg_{0.56}), CSD 427213 (SrIn_{3.04}Hg_{0.96}), CSD 427212 (SrIn_{2.76}Hg_{1.24}), CSD 427211 (SrIn₂Hg₂), CSD 427210 (SrIn_{1.28}Hg_{2.72}), CSD 427209 (SrIn_{0.97}Hg_{3.03}), CSD 427215 (Sr₃In_{10.3}Hg_{0.7}) und CSD 427216 (SrIn_{1.2}Hg_{1.8}) erhalten werden.
- [23] A. H. G. de Mesquita, K. H. J. Buschow, *Acta Crystallogr.* **1967**, 22, 497.
- [24] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467.
- [25] L. M. Gelato, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **1990**, A46, 467.
- [26] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [27] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave and Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties, TU Wien, Wien, ISBN3-9501031-1-2, **2006**.
- [28] R. W. F. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, International Series of Monographs on Chemistry, Clarendon Press, Oxford, **1994**.
- [29] L. W. Finger, M. Kroeker, B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, 40, 188.
- [30] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2012**, 67b, 893.
- [31] W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley Interscience, **1972**.
- [32] G. J. Miller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 523.
- [33] P. Villars, K. Cenzual, Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (release 2013/14) ASM International, Materials Park, Ohio (USA), **2013**.
- [34] R. Hoffmann, C. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 89, 4175.
- [35] E. Todorov, S. C. Sevov, *J. Solid State Chem.* **2000**, 149, 419.
- [36] Q. Lin, J. Vetter, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 6603.
- [37] M. Schwarz, M. Wendorff, C. Röhr, *J. Solid State Chem.* **2012**, 196, 416.