# Ba<sub>5</sub>(Al/Ga)<sub>5</sub>(Sn/Pb): Neue Verbindungen an der Zintl-Grenze

Ba<sub>5</sub>(Al/Ga)<sub>5</sub>(Sn/Pb): New Compounds at the Zintl Border

Kristin Guttsche, Angela Rosin, Marco Wendorff und Caroline Röhr

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Univ. Freiburg, Albertstr. 21, D-79104 Freiburg Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. C. Röhr. E-mail: caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de

Z. Naturforsch. 61b, 846 – 853 (2006); eingegangen am 27. Februar 2006

Professor Wolfgang Jeitschko zum 70. Geburtstag gewidmet

The new isotypic intermetallic phases  $Ba_5M_5^{III}M^{IV}$  ( $M^{III}=Al$ , Ga;  $M^{IV}=Sn$ , Pb) have been synthesized from stoichiometric amounts of the elements at maximum temperatures of 900 to  $1000\,^{\circ}\text{C}$ . They crystallize in the hexagonal space group  $P\bar{b}m2$  ( $Ba_5Al_5Sn$ : a=605.05(8), c=1109.0(2) pm, R1=0.0137;  $Ba_5Ga_5Sn$ : a=599.45(5), c=1086.00(7) pm, R1=0.0485;  $Ba_5Al_5Pb$ : a=606.9(2), c=1112.0(4) pm, R1=0.0409 and  $Ba_5Ga_5Pb$ : a=601.76(7), c=1091.51(13) pm, R1=0.0295), forming a new structure type. Similar to the Zintl phases  $Ba_2M^{IV}$  ( $Co_2Si$  structure type, orthorhombic, space group Pnma;  $Ba_2Sn$ : a=861.52(14), b=569.85(9), c=1056.9(2) pm, R1=0.0217 and  $Ba_2Pb$ : a=865.12(13), b=569.1(2), c=1061.8(2) pm, R1=0.0470), these new ternary phases contain isolated  $M^{IV}$  atoms (coordinated by 11 Ba atoms). In addition, sheets of 3- and 4-bonded Al/Ga atoms similar to those in  $Ba_3Al_5$  are present. In accordance with this, a formal subdivision of  $Ba_5M_5^{III}M^{IV}$  into  $Ba_3M_5^{II} \cdot Ba_2M^{IV}$  can be performed to describe the observed intergrowth or chemical twinning of two different binary intermetallics to give the new ternary compounds. Beyond structural aspects, also the nature of the chemical bonding (as studied by FP-LAPW calculations) in these new, non-electron precise compounds in the vicinity of the Zintl border can be interpreted in this vein.

Key words: Zintl Phases, Laves Phases, Crystal Structure, Band Structure Calculation

### **Einleitung**

Die strukturchemische und theoretische Untersuchung ternärer polarer intermetallischer Verbindungen der Erdalkalimetalle (A<sup>II</sup>) mit Trielen (M<sup>III</sup>) und Tetrelen (M<sup>IV</sup>), d.h. den Elementgruppen links und rechts der Zintl-Grenze, erlaubt – wie einige der bereits bekannten Phasen zeigen – die Betrachtung elektronischer Einflüsse auf die bei den klassischen binären Zintl-Phasen an der Zintl-Grenze dominierenden Strukturtypen. Darüberhinaus weisen die wenigen bislang bekannten gemischten Trielide/Tetrelide mit eigenen Strukturtypen darauf hin, dass für diese Verbindungsklasse eine vielfältige Strukturchemie mit Abweichungen vom klassischen (bzw. auch dem um die Wade-Regeln erweiterten) Zintl-Klemm-Konzept erwartet werden kann.

Zahlreiche ternäre Erdalkalimetall-*Silicide und* -*Germanide* enthalten Aluminium als Triel. Diese Verbindungen leiten sich strukturell zum größten Teil von den binären Randverbindungen AM (CrB-Typ), AM<sub>2</sub> (AlB<sub>2</sub>-, CaIn<sub>2</sub>- bzw. ThSi<sub>2</sub>-Typ) oder

AM<sub>4</sub> (BaAl<sub>4</sub>-Typ) ab, wobei die mit der Substitution Triel-Tetrel variierende Valenzelektronenzahl unterschiedliche Verzerrungen der Basisstrukturen bewirkt. Ausnahmen hiervon sind die Aluminide  $A_3^{II}Al_2M_2^{IV}$  ( $A^{II}=$  Ca, Sr, Ba;  $M^{IV}=$  Si, Ge; [1-3]) sowie Ba<sub>10</sub>Al<sub>3</sub>Ge<sub>7</sub> [4] mit trigonal-planar koordiniertem Al und Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub> [3]. Wiederum von den binären AM<sub>2</sub>-Verbindungen abgeleitet sind die 1:1:1-Gallide A<sup>II</sup>Ga(Si/Ge) [5] (verzerrter AlB<sub>2</sub>-Typ) sowie die Indide SrInGe (verzerrter ThSi<sub>2</sub>-Typ, [6]) und Ca<sub>2</sub>SrIn<sub>2</sub>Ge (Variante des CrB-Typs, [7]). Trielid-Stannide und -Plumbide sind dagegen bislang nur wenig bekannt: Mit Indium als Triel sind mit Ca<sub>5</sub>In<sub>9</sub>Sn<sub>6</sub> (eigener Strukturtyp, [8]) und Sr<sub>3</sub>In<sub>4</sub>Pb (Variante von Sr<sub>3</sub>In<sub>5</sub>, [9]) lediglich zwei Phasen charakterisiert; letztere ist dabei ein Beispiel, wie das Elektronendefizit in binären Indiden (hier Sr<sub>3</sub>In<sub>5</sub>) durch Substitution eines Teils der Triel- (3 VE) durch Tetrel-Elemente (4 VE) ausgeglichen wird. Die Al-Stannide  $A_3^{II}Al_2Sn_2$  ( $A^{II}=Sr, Ba;$  [10]) sind isotyp zu den oben beschriebenen Siliciden/Germaniden gleicher Zusammensetzung, die Gallid-Stannide  $A^{II}GaSn$  ( $A^{II} = Ca$ ,

Tab. 1. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung, Strukturbestimmung und -verfeinerung der Verbindungen  $Ba_5(Al/Ga)_5(Sn/Pb)$  und  $Ba_2(Sn/Pb)$ .

Verbindung		Ba <sub>5</sub> Al <sub>5</sub> Sn	Ba <sub>5</sub> Ga <sub>5</sub> Sn	Ba <sub>5</sub> Al <sub>5</sub> Pb	Ba <sub>5</sub> Ga <sub>5</sub> Pb	Ba <sub>2</sub> Sn	Ba <sub>2</sub> Pb
Kristallsystem	5	hexa	orthorhombisch				
Raumgruppe			$P\bar{6}m2$ ,	Pnma, Nr. 62			
Gitterkonstanten [pm]	a	605.05(8)	599.45(5)	606.9(2)	601.76(7)	861.52(14)	865.12(13)
1 ,	b	. ,	` /	` '	` '	569.85(9)	569.1(2)
	c	1109.0(2)	1086.00(7)	1112.0(4)	1091.51(13)	1056.9(2)	1061.8(2)
Volumen der EZ [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]		351.6(1)	337.96(5)	354.7(2)	342.30(7)	518.9(1)	522.8(2)
Z				1		4	
Dichte (röntgenogr.) [g/cm <sup>3</sup> ]		4.441	5.670	4.816	6.028	5.036	6.122
Diffraktometer			Stoe IPDS-II		Br	uker AXS Sma	rt
			Mo-K	$\alpha$ -Strahlung,	Graphitmonochr	omator	
Absorptionskoeffizient $\mu_{MoK\alpha}$ [mm <sup>-1</sup> ]		15.787	25.849	25.736	35.977	19.589	46.823
$\theta$ -Bereich [ $^{\circ}$ ]		1.8 - 29.1	1.9 - 29.2	1.8 - 29.4	1.9 - 28.9	3.1 - 28.8	3.0 - 28.5
Zahl der gemessenen Reflexe		4915	2628	3263	2854	4017	1331
Zahl der unabhängigen Reflexe		430	410	433	391	700	603
$R_{ m int}$		0.0335	0.0810	0.2444	0.0662	0.0317	0.0515
Korrekturen			Lorentz, F	Polarisation, A	bsorption (Multi	-Scan [29])	
Strukturbestimmung			SHELX	S-97 [13]			
Verfeinerung					KL-97 [14]		
Zahl der freien Parameter				19		2	0
Goodness-of-fit on $F^2$		1.145	1.173	1.031	1.109	1.203	1.026
<i>R</i> -Werte (für Reflexe mit $I \ge 2\sigma(I)$ )	R1	0.0137	0.0485	0.0409	0.0295	0.0217	0.0470
	wR2	0.0342	0.0711	0.0944	0.0742	0.0521	0.1057
R-Werte (alle Daten)	R1	0.0141	0.0492	0.0434	0.0302	0.0250	0.0685
	wR2	0.0343	0.0713	0.0960	0.0744	0.0530	0.1140
Restelektronendichte [ $e^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ ]		0.7/-0.7	2.8/-1.7	2.2/-3.0	2.6/-2.2	2.2/-0.8	2.4/-2.7

Sr; [5]) sind dagegen elektronenpräzise Zintl-Phasen mit über Ga<sup>-</sup> kondensierten As-analogen Schichten (YPtAs-Typ).

Bei systematischen Untersuchungen zur Verbindungsbildung im System Ba-Ga-Sn konnte (neben verschiedenen ternären Varianten binärer Phasen) die in einem neuen Strukturtyp kristallisierende Verbindung Ba<sub>5</sub>Ga<sub>5</sub>Sn erhalten werden. Die ausgehend von dieser Verbindung durch Substitution von Gallium durch Aluminium bzw. von Zinn durch Blei erhaltenen Phasen kristallisieren isotyp. Im Unterschied zu allen bislang bekannten o. g. ternären Trieliden/Tetreliden enthalten diese Titelverbindungen keine gemeinsamen Polyanionen der beiden Elementgruppen; es liegen vielmehr *chemische Zwillinge* zwischen der den Laves-Phasen nahestehenden binären Verbindung Ba<sub>3</sub>Al<sub>5</sub> und den klasssichen Zintl-Phasen Ba<sub>2</sub>Sn bzw. Ba<sub>2</sub>Pb vor.

# **Experimenteller Teil**

Synthesen

Die Darstellung aller Titelverbindungen erfolgte in verschweißten Tantal-Ampullen aus den Elementen (Ba: Metallhandelsgesellschaft Haines & Maassen, Bonn, 99%; Ga, Pb: ABCR Karlsruhe, 99.999%; Al, Sn: ABCR Karlsruhe, 99.9%). Die verschlossenen Ampullen wurden in Rohröfen un-

ter Argon-Atmosphäre mit 200 °C/h auf Maximaltemperaturen von 900 (Sn-) bzw. 1000 °C (Pb-Verbindungen) erhitzt und anschließend mit 20 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Charakterisierung der Produkte erfolgte anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen der Probenquerschnitte (Transmissions-Pulverdiffraktometersystem STADI-P mit linearem PSD der Fa. Stoe & Cie., Darmstadt mit Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung).

Die ternären Phasen Ba<sub>5</sub>(Al/Ga)<sub>5</sub>(Sn/Pb) lassen sich aus stöchiometrischen Anteilen der Elemente phasenrein (z. B. Einwaage für Ba<sub>5</sub>Al<sub>5</sub>Pb: 667.9 mg (4.864 mmol) Ba, 131.7 mg (4.881 mmol) Al und 201.1 mg (0.971 mmol) Pb) bzw. annähernd phasenrein (z. B. Einwaage für Ba<sub>5</sub>Ga<sub>5</sub>Pb: 552.9 mg (4.026 mmol) Ba, 280.6 mg (4.025 mmol) Ga und 0.1667 mg (0.805 mmol) Pb) erhalten. Im Fall der Zinn-Verbindungen zeigten die Pulverdiffraktogramme neben den Hauptreflexen, die sich mit den kristallographischen Daten der Verbindungen Ba<sub>5</sub>(Al/Ga)<sub>5</sub>Sn (s. Tab. 1 und 2) indizieren lassen, geringe Anteile der binären Verbindung Ba<sub>2</sub>Sn ([11]; s. Tab. 1 und 4). Im Fall von Ba<sub>5</sub>Ga<sub>5</sub>Pb entstehen zusätzlich geringe Mengen von BaGa<sub>2</sub> [12]. Die bekannten binären Phasen Ba<sub>2</sub>Sn und Ba<sub>2</sub>Pb sind ebenfalls aus stöchiometrischen Proben phasenrein zugänglich. Die luftempfindlichen Kristalle sowohl der ternären Verbindungen Ba<sub>5</sub>(Al/Ga)<sub>5</sub>(Sn/Pb) als auch der bekannten binären Zintl-Phasen Ba<sub>2</sub>(Sn/Pb) sind spröde und von dunkelmetallischem Glanz.

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter [pm $^2$ ] in den Kristallstrukturen der Verbindungen Ba $_5$ (Al/Ga) $_5$ (Sn/Pb).

Atom	Wyckoff-	х	у	Z	Parameter für						
	Lage						Ba <sub>5</sub> Al <sub>5</sub> Sn	Ba <sub>5</sub> Ga <sub>5</sub> Sn	Ba <sub>5</sub> Al <sub>5</sub> Pb	Ba <sub>5</sub> Ga <sub>5</sub> Pb	
Ba(1)	2 <i>g</i>	0	0	Z	Z	=	0.32760(4)	0.33050(9)	0.32828(11)	0.33114(9)	
					$U_{ m \ddot{a}quiv}$	=	155(1)	145(3)	169(3)	134(3)	
Ba(2)	2i	2/3	1/3	z	z	=	0.19921(5)	0.20228(11)	0.20000(13)	0.20434(10)	
					$U_{ m \ddot{a}quiv}$	=	250(1)	244(3)	261(4)	230(3)	
Ba(3)	1 <i>c</i>	1/3	2/3	0	$U_{\rm \ddot{a}quiv}$	=	194(2)	181(4)	213(5)	169(4)	
Al/Ga(1)	2h	1/3	2/3	z	Z	=	0.3222(3)	0.3262(2)	0.3220(7)	0.3260(2)	
					$U_{ m \ddot{a}quiv}$	=	193(5)	180(5)	160(17)	153(6)	
Al/Ga(2)	3k	$\boldsymbol{x}$	-x	1/2	x	=	0.5120(2)	0.51502(14)	0.5122(5)	0.51474(15)	
					$U_{ m \ddot{a}quiv}$	=	188(3)	169(4)	196(10)	148(3)	
Sn/Pb(1)	1 <i>a</i>	0	0	0	$U_{ m \ddot{a}quiv}$	=	230(2)	196(4)	258(4)	193(3)	

Tab. 3. Ausgewählte interatomare Abstände/pm in den Kristallstrukturen der Verbindungen Ba<sub>5</sub>(Al/Ga)<sub>5</sub>(Sn/Pb) (Bdg.: Bezeichnung der Bindung; Hfk.: Häufigkeit; CN: Koordinationszahl).

A	tome		Abst	ände		Bdg.	Hfk.	CN
		$Ba_5Al_5Sn$	Ba <sub>5</sub> Ga <sub>5</sub> Sn	Ba <sub>5</sub> Al <sub>5</sub> Pb	Ba <sub>5</sub> Ga <sub>5</sub> Pb			
Ba(1)	- Al/Ga(1)	349.4(1)	346.1(1)	350.5(1)	347.5(1)		3×	
	- Al/Ga(2)	358.1(1)	352.1(1)	358.8(1)	353.2(1)		$6 \times$	
	$-\operatorname{Sn/Pb}(1)$	363.3(1)	358.9(1)	365.0(2)	361.4(1)		$1 \times$	
	-Ba(2)	377.2(1)	373.1(1)	378.3(1)	374.0(1)		$3 \times$	
	- Ba(1)	382.4(1)	368.1(2)	381.9(3)	368.6(2)		$1 \times$	10+4
Ba(2)	- Al/Ga(2)	370.9(1)	359.6(1)	371.0(3)	359.5(1)		$3 \times$	
	- Al/Ga(1)	375.0(1)	371.3(1)	375.8(3)	372.0(1)		$3\times$	
	- Ba(1)	377.2(1)	373.1(1)	378.3(1)	374.0(1)		$3\times$	
	- Ba(3)	413.3(1)	409.9(1)	415.0(1)	412.9(1)		$6 \times$	
	- Ba(2)	441.9(1)	439.3(2)	444.8(3)	446.1(2)		$1 \times$	6+10
Ba(3)	-Sn/Pb(1)	349.3(1)	346.1(1)	350.4(1)	355.9(2)		$3 \times$	
	- Al/Ga(1)	357.4(3)	354.2(2)	358.1(8)	355.9(2)		$2\times$	
	- Ba(2)	413.3(1)	409.9(1)	415.0(1)	412.9(1)		$6 \times$	5+6
Al/Ga(1)	- Al/Ga(2)	271.9(3)	266.9(2)	273.0(6)	268.0(2)	a	$3 \times$	
	- Ba(1)	349.4(1)	346.1(1)	350.5(1)	347.5(1)		$3\times$	
	-Ba(3)	357.4(3)	354.2(2)	358.1(8)	355.9(2)		$1\times$	
	- Ba(2)	375.0(1)	371.3(1)	375.8(3)	372.0(1)		$3 \times$	3+7
Al/Ga(2)	- Al/Ga(1)	271.9(3)	266.9(2)	273.0(6)	268.0(2)	a	$2 \times$	
	- Al/Ga(2)	280.7(4)	272.7(3)	281.2(8)	274.3(3)	b	$2\times$	
	- Al/Ga(2)	324.3(4)	326.7(3)	325.7(8)	327.5(3)	c	$4 \times$	
	- Ba(1)	358.1(1)	352.1(1)	358.8(1)	353.2(1)		$4 \times$	
	-Ba(2)	370.9(1)	359.6(1)	371.0(3)	359.5(1)		$2\times$	8+6
Sn/Pb(1)	- Ba(3)	349.33(5)	346.09(3)	350.4(1)	347.4(1)		$3 \times$	
	- Ba(1)	363.30(8)	358.93(10)	365.0(2)	361.4(1)		$2\times$	
	- Ba(2)	413.32(5)	409.92(7)	415.0(1)	412.9(1)		$6 \times$	11

#### Kristallstrukturbestimmungen

 $Ba_5(Al,Ga)_5(Sn/Pb)$ : Einkristalle der vier Verbindungen wurden zur Strukturbestimmung unter getrocknetem Paraffinöl in Kapillaren (Durchmesser  $\leq 0.1$  mm) eingeschlossen. Die Datensammlungen erfolgten auf Diffraktometern mit CCD- bzw. Image-Plate-Detektoren bei Raumtemperatur. Die Beugungsmuster zeigten ein hexagonales Gitter hoher Laue-Klasse ohne Auslöschungsbedingung. Damit kamen als mögliche Raumgruppen P622, P6mm, P6m2, P62m und P6/mmm in Frage. Die Lösung der Struktur gelang in der

azentrischen Raumgruppe  $P\bar{6}m2$  über direkte Vorzeichenbestimmungsmethoden (Programm SHELXS-97 [13]) und lieferte unmittelbar alle sechs Atomlagen. In anschließenden Least-Squares-Verfeinerungen (Programm SHELXL-97 [14]), wurden alle Lagen anisotrop behandelt. Die kristallographischen Daten und die so erhaltenen Parameter sind in den Tabellen 1 und 2 (s.a. [15]) zusammengestellt.

Ba<sub>2</sub>(Sn/Pb): Die Indizierung der Beugungsmuster von Ba<sub>2</sub>Sn und Ba<sub>2</sub>Pb mit einem orthorhombisch primitiven Gitter und den in Tab. 1 zusammengestellten Gitterparametern sowie die systematischen Auslöschungsbedingungen (Refle-

Tab. 4. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter  $[pm^2]$  in den Kristallstrukturen der Verbindungen  $Ba_2M$  (M=Sn, Pb).

Atom	Wyckoff-	х	y	Z				
	Lage				Parameter		$Ba_2Sn$	$Ba_2Pb$
Ba(1)	4 <i>c</i>	х	1/4	Z	х	=	0.16200(6)	0.1605(2)
					z	=	0.07893(4)	0.07902(15)
					$U_{ m \ddot{a}quiv}$	=	284(2)	229(5)
Ba(2)	4c	$\boldsymbol{x}$	1/4	z	x	=	0.01827(5)	0.01866(17)
					z	=	0.68474(4)	0.68344(16)
					$U_{ m \ddot{a}quiv}$	=	276(1)	216(5)
Sn/Pb(1)	4c	х	1/4	z	x	=	0.24915(6)	0.24827(12)
					z	=	0.39931(4)	0.39861(10)
					$U_{ m \ddot{a}quiv}$	=	243(2)	204(3)

xe 0kl nur vorhanden für k+l=2n und hk0 nur vorhanden für h=2n) zeigten die Isotypie zum  $Co_2Si$ -Strukturtyp (Raumgruppe Pnma). Die Strukturen konnten ausgehend von den Lageparametern dieses Strukturtyps in wenigen Zyklen wie oben beschrieben verfeinert werden. Angaben zur Strukturverfeinerung und die ermittelten Lageparameter finden sich in den Tabellen 1 und 4 (sowie [15]).

### Bandstrukturrechnungen

Die Berechnungen der elektronischen Bandstruktur und der Zustandsdichten (DOS) wurden für Ba<sub>5</sub>Ga<sub>5</sub>Sn und Ba<sub>5</sub>Al<sub>5</sub>Pb sowie zum Vergleich für Ba<sub>3</sub>Al<sub>5</sub> und Ba<sub>2</sub>Pb mit der FP-LAPW-Methode (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) mit der GGA-Näherung (Generalized Gradient Approximation) nach *Perdew*, *Burke* und *Ernzerhof* [16] mit dem Programm WIEN2k [17] durchgeführt. Die gewählten Muffin-Tin-Radien, die Zahl der k-Punkte sowie die ,Cutoff'-Energien sind zusammen mit ausgewählten Ergebnissen der Rechnungen in Tab. 6 zusammengestellt. Als Kriterium für die Selbstkonsistenz wurde ein ,Charge Distance' von 0.00001 gewählt. Die Integration über die Brillouin-Zone zur Bestimmung der totalen (tDOS) und partiellen (pDOS) Zustandsdichten (s. Abb. 3) erfolgte mit der Tetraedermethode. Zur Bestimmung des Bandcharakters wurden Bandstrukturplots in der Fat-Band-Darstellung entlang ausgezeichneter Richtungen des k-Raums berechnet. Die Valenzelektronendichten ( $\rho_{val}$ ) wurden mit einer Abschneide-Energie von −9 eV relativ zu E<sub>F</sub> berechnet und mit dem Programm XCrySDen [18] analysiert.

# **Ergebnisse und Diskussion**

### Strukturbeschreibung

In den Kristallstrukturen der vier ternären Phasen Ba<sub>5</sub>(Al/Ga)<sub>5</sub>(Sn/Pb) sind die aus den Triel-Elementen Aluminium und Gallium bestehenden Baugruppen durch Barium vollständig von den Triel-Elementen Zinn bzw. Blei getrennt: Ähnlich wie in den bi-

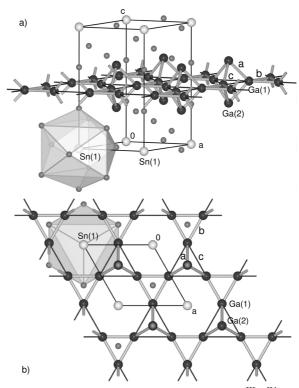
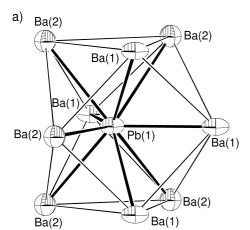


Abb. 1. Kristallstruktur der Verbindungen  $Ba_5M_5^{III}M^{IV}$  am Beispiel von  $Ba_5Ga_5Sn$ : a: Perspektivische Ansicht; b: Aufsicht auf die [001]-Richtung; (Ga: schwarze Kugeln; Sn: helle große Kugeln; Ba: graue kleine Kugeln; Polyeder: [SnBa<sub>11</sub>], [27]).

nären Zintl-Phasen Ba<sub>2</sub>Sn und Ba<sub>2</sub>Pb [11] liegen isolierte [Sn/Pb]<sup>4-</sup>-Anionen vor, die hier von elf Ba-Atomen in Form eines allseits überkappten trigonalen Prismas koordiniert sind. Diese 1:3:3:3:1-Polyeder um Sn/Pb (Wyckoff-Lage 1a: 0,0,0; 6m2-Punktsymmetrie) sind in Abb. 1 als transparente graue Polyeder und in Abb. 2a (am Beispiel von Ba<sub>5</sub>Al<sub>5</sub>Pb) im Ortep-Stil dargestellt. Die entsprechende Abb. 2b zeigt zum Vergleich die Umgebung der Plumbid-Ionen in der binären Phase Ba<sub>2</sub>Pb. Hier liegen ebenfalls isolierte Pb-Atome vor, allerdings ist die Koordinationszahl mit neun etwas geringer. In den ternären Verbindungen Ba<sub>5</sub>(Al/Ga)<sub>5</sub>Sn betragen die Sn-Ba-Abstände (Tab. 3) 346.1 bis 413.3 pm, die Pb-Ba-Kontakte in Ba<sub>5</sub>(Al/Ga)<sub>5</sub>Pb sind mit 347.4 bis 415.0 pm nur unwesentlich größer. Diese Distanzen sind damit sehr gut vergleichbar mit den Werten in den Zintl-Phasen  $Ba_2Sn$  ( $d_{Sn-Ba} = 346.8-$ 415.6 pm) und Ba<sub>2</sub>Pb ( $d_{Pb-Ba} = 347.7 - 416.9 \text{ pm}$ ) (s. Tab. 5). Die Al/Ga(2)-Atome der Lage 3k bilden auf



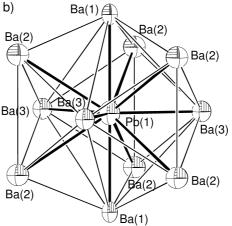


Abb. 2. Ortep-Darstellung der Pb-Koordinationspolyeder in (a) Ba<sub>5</sub>-Al<sub>5</sub>Pb und (b) Ba<sub>2</sub>Pb (Ellipsoide mit 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, [28]).

Tab. 5. Ausgewählte interatomare Abstände/pm in den Kristallstrukturen der Verbindungen Ba<sub>5</sub>(Al/Ga)<sub>5</sub>(Sn/Pb) (Hfk.: Häufigkeit; CN: Koordinationszahl).

At	tome	Abst	ände	Hfk.	CN
		$Ba_2Sn$	$Ba_2Pb$		
Sn/Pb(1)	- Ba(1)	346.8(1)	347.7(2)		
	- Ba(1)	350.8(1)	352.0(2)	$2\times$	
	-Ba(1)	356.4(1)	357.5(2)		
	-Ba(2)	361.3(1)	361.8(2)		
	-Ba(2)	377.0(1)	376.7(2)	$2\times$	
	- Ba(2)	415.6(1)	416.9(2)	$2 \times$	9
Ba(1)	-Sn/Pb(1)	346.8(1)	347.7(2)		
	-Sn/Pb(1)	350.8(1)	352.0(2)	$2 \times$	
	$-\operatorname{Sn/Pb}(1)$	356.4(1)	357.5(2)		
	- Ba(2)	409.5(1)	410.7(2)	$2 \times$	
	- Ba(2)	411.8(1)	412.7(2)	$2 \times$	
	-Ba(2)	414.6(1)	416.7(2)		
	-Ba(1)	432.4(1)	431.6(3)	$2 \times$	
	- Ba(2)	434.6(1)	437.6(3)		4+8
Ba(2)	- Sn/Pb(1)	361.3(1)	361.8(2)		
	$-\operatorname{Sn/Pb}(1)$	377.0(1)	376.7(2)	$2 \times$	
	- Ba(1)	409.5(1)	410.7(2)	$2 \times$	
	- Ba(1)	411.8(1)	412.7(2)	$2\times$	
	- Ba(1)	414.6(1)	416.7(2)		
	$-\operatorname{Sn/Pb}(1)$	415.6(1)	416.9(2)	$2\times$	
	- Ba(1)	434.6(1)	437.6(3)		
	- Ba(2)	452.3(1)	455.1(1)	$2\times$	5+8

der Höhe  $z=\frac{1}{2}$  Kagomé-Netze (3.6.3.6.-Netze) mit zwei unterschiedlich großen Dreiecksmaschen. Die Kantenlängen betragen 272.7 bis 281.2 pm (Bindungen b, vgl. Tab. 3) für die jeweils kleineren und 324.3 bis 327.5 pm (Bindungen c) für die größeren Dreiecksmaschen. Ober- und unterhalb der Zentren der größeren Maschen befinden sich die Al/Ga(1)-Atome der Lage 2h ( $d_{Al/Ga(2)-Al/Ga(1)}=266.9-273.0$  pm, Bindungen a), so dass diese Maschen zugleich die Basen trigonaler Bipyramiden darstellen (Abb. 1a

und b). Der so gebildete zweidimensionale Al/Ga-Verband kann damit alternativ auch als über [Al/Ga]<sub>3</sub>-Dreiecke kondensierte [Al/Ga]5-Cluster beschrieben werden. Bleiben die längeren Al/Ga-Al/Ga-Kontakte c unberücksichtigt, so sind die drei Al/Ga(2)-Atome der Kagomé-Netze vierbindig und damit formal als Al/Ga-, wie z.B. in BaGa2, zu beschreiben. Die zwei Al/Ga(1)-Atome der Spitzen der Bipyramiden sind dreibindig, die Bindungssituation ist vergleichbar der in Verbindungen wie Na<sub>2</sub>In (In<sub>4</sub><sup>8-</sup>-Tetraeder, isoelektronisch zu weißem Phosphor), so dass für diese Atome eine formale Ladung von -2 folgt. Identische Al-Schichten treten auch in Ba<sub>3</sub>Al<sub>5</sub> [19] und Ba<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub> [9] auf; im Fall der Aluminium-Verbindungen Ba<sub>5</sub>Al<sub>5</sub>(Sn/Pb) lässt sich die fast perfekte Übereinstimmung der Al-Al-Bindungslängen mit den Abständen in Ba<sub>3</sub>Al<sub>5</sub> der Tab. 6 entnehmen. Die neuen intermetallischen Phasen lassen sich damit im Sinne der Zerlegung nach Ba<sub>5</sub>(Al/Ga)<sub>5</sub>(Sn/Pb) = Ba<sub>2</sub>(Sn/Pb) · Ba<sub>3</sub>(Al/Ga)<sub>5</sub> als Chemische Zwillinge (Intergrowth-Verbindungen) der Zintl-Phasen Ba<sub>2</sub>Sn bzw. Ba<sub>2</sub>Pb [11] und der den Laves-Phasen eng verwandten Ba-Al-Phase Ba<sub>3</sub>Al<sub>5</sub> [19] beschreiben.

## Elektronische Strukturen und Bindungsverhältnisse

Die Bindungsverhältnisse in den Titelphasen wurden exemplarisch für Ba<sub>5</sub>Ga<sub>5</sub>Sn und Ba<sub>5</sub>Al<sub>5</sub>Pb sowie zum Vergleich für Ba<sub>2</sub>Pb und Ba<sub>3</sub>Al<sub>5</sub> mittels DFT-FP-LAPW Bandstrukturmethoden berechnet. In Abb. 3 sind die totalen (tDOS, jeweils oben) und die partiellen Al- bzw. Pb-Zustandsdichten (pDOS, jeweils unten) für die direkt vergleichbaren Verbindungen Ba<sub>5</sub>Al<sub>5</sub>Pb (oben), Ba<sub>3</sub>Al<sub>5</sub> (Mitte) und Ba<sub>2</sub>Pb (unten) im Be-

Tab. 6. Angaben zu den Berechnungen der elektronischen Strukturen von Ba<sub>5</sub>Ga<sub>5</sub>Sn, Ba<sub>5</sub>Al<sub>5</sub>Pb, Ba<sub>3</sub>Al<sub>5</sub> und Ba<sub>2</sub>Pb (<sup>b</sup>: bindend, <sup>ab</sup>: antibindend, <sup>nb</sup>: nichtbindend).

	_	Ba <sub>5</sub> Ga <sub>5</sub> Sn	Ba <sub>5</sub> Al <sub>5</sub> Pb	Ba <sub>3</sub> Al <sub>5</sub>	Ba <sub>2</sub> Pb
Strukturtyp		Baş	5Al <sub>5</sub> Sn	Ba <sub>3</sub> Al <sub>5</sub>	Co <sub>2</sub> Si
krist. Daten		Ta	b. 1, 2	[19]	Tab. 1, 4
R <sub>mt</sub> (alle Atome)			127 pm	(2.4 a.u.)	
$R_{mt} \cdot K_{max}$			- 8	3.5	
k-Punkte/BZ		864	864	847	882
k-Punkte/IBZ		124	124	144	140
Monkhorst-Pack Gitter		$12\times12\times6$	$12\times12\times5$	$11\times11\times7$	$9 \times 14 \times 7$
Abb. DOS		_	3 (oben)	3 (Mitte)	3 (unten)
Band- Al/Ga	$1-s$ $(1/2)^b$	-8.97.9	-7.86.7	-7.76.7	_
bereiche	$(2)^{b}$	-7.26.0	-6.04.9	-5.93.9	_
[eV]	$(1)^{nb}$	-6.05.4	-5.04.4	-5.93.9	_
	$(2)^{ab}$	-4.94.3	-4.03.3	-3.93.1	_
	$(1/2)^{ab}$	-4.03.0	-2.92.3	-3.12.2	_
Sn/Pb	-s (1) <sup>nb</sup>	-6.45.6	-7.87.0	_	-7.97.4
Al/Ga	ı-p $(1/2)^b$	-2.20	-2.30	-2.20	_
Sn/Pb	$-p$ $(1)^{nb}$	-2.20	-1.50	_	-1.90
Bandlücke [eV]		keine	keine	keine	0.15
	Bindung	7			
Elektronendichten	a	0.274 (266.9)	0.237 (273.0)	0.235 (273.6)	_
am BCP	b	0.258 (272.7)	0.223 (281.2)	0.223 (281.5)	_
$[e^-10^{-6} \text{ pm}^{-3}]$	c	0.140 (326.7)	0.145 (325.7)	0.147 (325.1)	_

reich zwischen -9 und +2 eV relativ zur Fermikante dargestellt. Weitere Ergebnisse der Rechnungen sind in Tab. 6 zusammengestellt. Die totale Zustandsdichte von Ba<sub>2</sub>Pb zeigt, wie für eine klassische Zintl-Phase charakteristisch, eine Bandlücke von ca. 0.2 eV. Ba<sub>3</sub>Al<sub>5</sub> und die beiden berechneten ternären Titelverbindungen weisen dagegen ausgeprägte Minima der tDOS auf, die jedoch deutlich oberhalb der Fermikante liegen. Die partiellen Zustandsdichten der Ba-Atome zeigen nur geringe pDOS-Anteile unterhalb der Fermi-Kante E<sub>F</sub>, Barium liegt demnach kationisch vor. Die pDOS von Blei (grau unterlegt) liegt in Ba<sub>5</sub>Al<sub>5</sub>Pb und Ba<sub>2</sub>Pb jeweils bei -7.5 bis -8 eV (s-Zustände) bzw. -2 bis 0 eV (p-Zustände). Auch die partiellen s-(gestrichelte Linien) und p-Zustandsdichten (durchgezogene Linien) der Atome der beiden Al-Lagen sind vergleichbar: Im Bereich zwischen −7.5 und −2 eV liegen fünf deutlich voneinander getrennte und insgesamt nichtbindende Al-s-artige Bänder: Das mittlere entspricht dem nichtbindenden Elektronenpaar von Al(1), die beiden unteren sind Al(1)-Al(2)- bzw. Al(2)-Al(2)- $\sigma$ -bindend und die beiden oberen Bänder entsprechend  $\sigma$ -antibindend. Die Bindung innerhalb des Triel-Verbandes kommt damit ausschließlich durch bindende Wechselwirkungen der Al(1)- und Al(2)-p-Zustände zustande. Die Elektronenbilanz nach dem Zintl-Konzept zeigt für die Al-Teilstrukturen beider Verbindungen, dass drei vierbindigen Al(2) -- Atomen

und zwei dreibindigen Al(1)²--Atomen, d. h. einer Ladungssumme von −7/FE, in beiden Fällen lediglich sechs positive Ladungen der drei Ba-Kationen/FE für Ba₃Al₅ bzw. von Ba₅[Pb⁴-] für Ba₅Al₅Pb gegenüber stehen. Dieses Elektronendefizit spiegelt sich in den Minima der tDOS bei *ca.* +0.3 eV oberhalb der Fermi-Kante, die für Ba₅Al₅Pb (29 VE/FE) bei 30 e⁻/FE und für Ba₃Al₅ (21 VE/FE) bei 22 e⁻/FE liegt. Die Bandverläufe sowie die COOP-Analyse einer EH-Vergleichsrechnung [20] zeigen, dass es sich bei den depopulierten Zuständen um Al(2)-p<sub>x</sub>-bindende Bänder handelt. Damit übereinstimmend sind die Al(2)-Al(2)-Bindungen (b) innerhalb der verzerrten Kagomé-Netze signifikant kürzer als die Abstände a zwischen Al(1) und Al(2).

Für die Al/Ga-Polyanionen zeigen die mit einer Abschneideenergie von -9 eV berechneten Valenzelektronendichten  $\rho_{\rm val}$  deutliche Sattelpunkte (bindungskritische Punkte, BCP [21]) auf den Bindungsachsen der Al-Al- bzw. Ga-Ga-Bindungen a und b. Die Werte für die Elektronendichten  $\rho_{\rm BCP}$  korrespondieren dabei mit den beobachteten Bindungslängen, wie die Werte in Tab. 6 zeigen. Die Ga-Ga-Kontakte weisen größere  $\rho_{\rm val,BCP}$ -Werte als die Al-Al-Bindungen auf und die Bindungslängen sind entsprechend kürzer. Auch auf der Al/Ga(1)-Al/Ga(1)-Achse c (große Maschen der Kagomé-Netze) liegen bindungskritische Punkte, deren  $\rho_{\rm val,BCP}$ -Werte jedoch

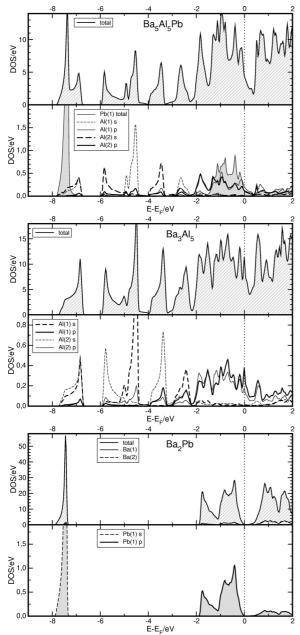


Abb. 3. Totale (tDOS) und partielle (pDOS) Al/Pb-Zustandsdichten von  $Ba_5Al_5Pb$  (oben),  $Ba_3Al_5$  (Mitte) und  $Ba_2Pb$  (unten) im Bereich zwischen -9 und +2 eV relativ zur Fermi-Kante  $E_F$  (grau schraffiert: tDOS; gestrichelte Linien: Al-s-pDOS; durchgezogene Linien: Al-p-pDOS; grau unterlegt: Pb-pDOS).

mit ca.  $0.14 e^{-10^{-6}} \,\mathrm{pm^{-3}}$  lediglich schwache Teilbindungen repräsentieren (s. a. [9]).

Weitere Beispiele  $A^{II}$ -reicher ternärer intermetallischer Phasen, in deren Strukturen die Triel- und die Tetrel-Elemente separate – durch die große Zahl an  $A^{II}$ -Kationen getrennte – (Poly)Anionen ausbilden, sind die zahlreichen gemischten Trielide/Tetrelide der Zusammensetzung  $A^{II}_{11}M_7$  ( $A^{II}$  = Ca, Sr, [22,23]), die Ordnungsvarianten von Ca<sub>11</sub>Ga<sub>7</sub> [24] bzw. Sr<sub>11</sub>In<sub>7</sub> [25,23] darstellen.

Systematische Untersuchungen zur Verbindungsbildung in den Systemen Ba-Ga-Sn und Ca-Al-Sn zeigen, dass - zusätzlich zu diesen  $\mathbf{A}^{\mathrm{II}}$ -reichen Verbindungen - auch Erdalkalimetall-ärmere Aluminid/Gallid-Stannide mit gemischten Polyanionen existieren: So konnten im System Ba-Ga-Sn neue ternäre Verbindungen des allgemeinen Formeltyps AM2 und AM4 dargestellt werden, deren Strukturen, wie die der einleitend erwähnten Al-Silicide und -Germanide, als Ordnungsvarianten der binären Randphasen beschrieben werden können. Im System Ca-Al-Sn treten dagegen intermetallische Phasen mit neuen komplexen Strukturen auf, in denen die für Zintl-Phasen (Stannide) typischen Baugruppen (z. B. zweibindige Sn<sup>2-</sup>) mit den für die Laves-Phasen (z.B. CaAl<sub>2</sub>) charakteristischen Al-Kagomé-Netzen zu gemeinsamen Polyanionen verknüpft sind [26].

#### Dank

Wir danken der 'Deutschen Forschungsgemeinschaft' sowie der 'Adolf-Messer-Stiftung' für die finanzielle Unterstützung.

- A. Widera, H. Schäfer, Z. Naturforsch. 32b, 1349 (1977).
- [2] A. Widera, B. Eisenmann, H. Schäfer, K. Turban, Z. Naturforsch. 32b, 1592 (1977).
- [3] G. Cordier, B. Eisenmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 490, 136 (1982).
- [4] A. Widera, H. Schäfer, Z. Naturforsch. 32b, 619 (1977).
- [5] A. Czybulka, B. Pinger, H.-U. Schuster, Z. Anorg. Allg. Chem. 579, 151 (1989).
- [6] J.-G. Mao, J. Goodey, A. M. Guloy, Inorg. Chem. 41, 931 (2002).
- [7] Z. Xu, M. Guloy, J. Am. Chem. Soc. 119, 10541 (1997).
- [8] Z. Xu, A.M. Guloy, J. Am. Chem. Soc. 120, 7349 (1998).
- [9] M. Rhode, M. Wendorff, C. Röhr, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [10] A. Widera, H. Schäfer, Z. Naturforsch. 34b, 1769 (1979).
- [11] G. Bruzzone, E. Franceschi, J. Less-Common Met. 57, 201 (1978).
- [12] A. Iandelli, Z. Anorg. Allg. Chem. 330, 221 (1964).
- [13] G. M. Sheldrick, Programm SHELXS-97, Universität Göttingen (1997).
- [14] G. M. Sheldrick, Programm SHELXL-97, Universität Göttingen (1997).
- [15] 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 416338 (Ba<sub>5</sub>Al<sub>5</sub>Sn), 416340 (Ba<sub>5</sub>Ga<sub>5</sub>Sn), 416337

- $(Ba_5Al_5Pb)$ , 416339  $(Ba_5Ga_5Pb)$ , 416561  $(Ba_2Sn)$  und 416562  $(Ba_2Pb)$  angefordert werden (e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de).
- [16] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [17] 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, ISBN3-9501031-1-2 (2001).
- [18] A. Kokalj, J. Mol. Graphics Modelling 17, 176 (1999).
- [19] M. L. Fornasini, Acta Crystallogr. C44, 1355 (1975).
- [20] G. Landrum, W. Glassey, YAeHMOP Yet another extended Hueckel Molecular Orbital Program, Cornell University, Ithaca NY (1995).
- [21] R. W. F. Bader, Atoms in Molecules. A Quantum Theory, International Series of Monographs on Chemistry. Clarendon Press, Oxford (1994).
- [22] M. Wendorff, C. Röhr, Acta Crystallogr. C383 (2005).
- [23] M. Wendorff, C. Röhr, in Vorbereitung.
- [24] M. L. Fornasini, F. Merlo, Z. Kristallogr. 187, 111 (1989).
- [25] M. Wendorff, C. Röhr, Z. Anorg. Allg. Chem. 630, 1768 (2004).
- [26] M. Wendorff, C. Röhr, Z. Kristallogr. Suppl. 23, 161 (2006).
- [27] M. Kroeker, L. W. Finger, B. H. Toby, Program DRA-Wxtl, http://www.lwfinger.net/drawxtl.
- [28] M. N. Burnett, C. K. Johnson, Program ORTEP-III, ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee USA (1996).
- [29] Siemens Industrial Automation Inc. Madison WI, SA-DABS: Area-Detector Absorption Correction (1996).