Gemischte Erdalkalimetall-Trielide $A^{II}M1_x^{III}M2_{2-x}^{III}$ (A^{II} = Ca, Sr, Ba; M^{III} = Al, Ga, In). Strukturchemische und bindungstheoretische Untersuchungen

Mixed Alkaline Earth Trielides $A^{II}M1_x^{III}M2_{2-x}^{III}$ (A^{II} = Ca, Sr, Ba; M^{III} =Al, Ga, In). A Structural and Theoretical Study

Wiebke Harms, Marco Wendorff und Caroline Röhr

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg, Albertstraße 21, 79104 Freiburg, Germany

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. C. Röhr. E-mail: caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de

Z. Naturforsch. 2006, 62b, 177-194; eingegangen am 5. Oktober 2006

The binary alkaline earth trielides of the composition $A^{II}M_2^{III}$ exhibit a puzzling variety of structure types ranging from electron precise Zintl compounds like CaIn2 and KHg2 (both with networks of four-bonded M^- entities) and the AlB₂ structure type (with graphite analogue M sheets) to the cubic Laves phases *e. g.* of CaAl₂. The examination of the phase stabilities of mixed compounds $AM1_x^{III}M2_{2-x}^{III}$ of two trielides allows to separate the stability ranges in a structure map by taking the electronegativity differences of M^{III} and A^{II} (ΔEN) and the radius ratios ($\text{RR} = r_{\text{M}}/r_{\text{A}}$) into account: The CaIn₂-type is stable at comparatively large RR, for example over the whole range CaGa₂ – CaIn₂ and even up to $CaAl_{0.6}Ga_{1.4}$ and $CaAl_{1.2}In_{0.8}$, and in $SrIn_2$, together with a limited substitution of In by Al or Ga. The KHg₂-type is observed in a region of lower RR: In BaIn₂, a substitution of In by 50% Al and 30% Ga is possible without a general structure change, in SrAl₂ this holds for a content of up to 50 % In. At high ∆EN and low RR values (e. g. Sr/Ba-Ga), the ideal AlB₂ structure type exhibits a distinct stability range; only for small RR around CaAl₂ the MgCu₂-type is stable. FP-LAPW band structure calculations of the binary trielides allow to explain the structural changes qualitatively. In the case of the electron precise phases forming the CaIn₂, KHg₂ or AlB₂ structure type, details of the bonding situation (such as M-M distances) as well as differences to other isoelectronic compounds can be rationalized taking the incomplete charge transfer from the alkaline earth towards the triel elements into account. This causes a partial depopulation of some of the bonding and a population of predominantly antibonding states.

Key words: Trielides, Alkaline Earth, Band Structure Calculation, Structure Map

Einleitung

Zum Verständnis der chemischen Bindung in intermetallischen Phasen kann nicht nur die Synthese neuer kompliziert aufgebauter multinärer Verbindungen beitragen; bereits binäre Phasen mit bekannten einfachen Strukturen wie die binären Erdalkalimetall-Ditrielide $A^{II}M_2^{II}$ ($A^{II} = Ca, Sr, Ba; M^{III} = Al, Ga, In, Tl)$ zeigen eine auf den ersten Blick unverständliche Vielfalt in ihrer Strukturchemie [1, 2]: Die auftretenden Strukturtypen reichen von elektronenpräzisen Zintl-Phasen wie CaIn₂ [3,4] (gestopfter hexagonaler Diamant), über den KHg₂-Typ (mit ebenfalls noch vierbindigen *M*-Atomen) und den AlB₂-Strukturtyp (mit Graphit-analogen *M*-Netzen) bis hin zur kubischen Laves-Phase MgCu₂, z. B. in CaAl₂. SrAl₂ [5] (KHg₂- Typ) geht unter Druck ebenfalls in diesen Strukturtyp über, von BaAl₂ ist nur die isotype Hochdruck-Form bekannt [6], CaTl₂ ist völlig unbekannt. Bemerkenswert sind auch die Ergebnisse annähernd 20 Jahre alter Untersuchungen von Iandelli [2, 7] zur Phasenbreite *x* in CaAl_xGa_{2-x}, bei der im Zusammensetzungsbereich zwischen x = 0.6 und x = 1.1 mit dem KHg₂-Typ sogar ein anderer Strukturtyp als in den beiden binären Randverbindungen CaAl₂ (MgCu₂-Typ) und CaGa₂ (CaIn₂-Typ) vorliegt.

Diese Strukturunterschiede und -wechsel können, da formal unveränderte Valenzelektronenzahlen vorliegen, einerseits durch geometrische Einflüsse (Radienverhältnisse) beeinflusst sein. Andererseits kann an der Zintl-Grenze auch das Ausmaß der Elektronenübertragung zwischen den *A*-Kationen und dem *M*-Polyan-

0932-0776 / 06 / 0200-0177 \$ 06.00 © 2006 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

ionenverband, das generell von den Elektronegativitäten der beteiligten Elemente bestimmt wird, strukturbestimmend sein. Um diese Faktoren im Detail zu untersuchen und die beobachteten Phasenstabilitäten bei den binären Ditrieliden der schweren Erdalkalimetalle zu verstehen, wurden für die Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium und für die Triele Aluminium, Gallium und Indium sämtliche Phasenbreiten der jeweils gemischten Verbindungen $AM1_x^{III}M2_{2-x}^{III}$ mit zwei verschiedenen Triel-Elementen M1 und M2 systematisch untersucht. Hierbei wurden die Kristallstrukturen auf der Basis von Einkristalldaten verfeinert, um auch innerhalb einer isotypen Verbindungsserie Änderungen in den Bindungsverhältnissen (Atomabstände, Bindungswinkel), wie sie z.B. mit Änderung von Valenzelektronenkonzentrationen (v.e.c.) bei intermetallischen Phasen des KHg₂/TiNiSi- [8-10] oder AlB₂-Typs [11,12] beobachtet wurden, näher analysieren zu können. Zum weiteren Verständnis der chemischen Bindung in dieser Gruppe polarer intermetallischer Phasen wurden die elektronischen Strukturen ausgewählter binärer Ditrielide auf der Basis von FP-LAPW-Methoden berechnet. Die Ergebnisse hiervon werden im Zusammenhang mit den experimentell beobachteten Strukturwechseln diskutiert.

Experimenteller Teil

Synthesen

Sämtliche gemischten Ditrielide wurden in Schmelzreaktionen aus den Elementen (d. h. den Erdalkalimetallen Ca, Sr bzw. Ba (Metallhandelsgesellschaft Maassen, Bonn, 99%) sowie zwei der drei Triel-Elemente Al (ABCR Karlsruhe, 99.9 %), Ga (ABCR Karlsruhe 99.999 %) oder In (AB-CR Karlsruhe, Ingot, 99.999 %)) dargestellt. Hierzu wurden ca. 1.5 g der Elemente in den in Tab. 1 angegebenen Verhältnissen unter Argonatmosphäre in Ta-Tiegel eingeschweißt, in Silitrohröfen oberhalb aller Schmelzpunkte homogenisiert und anschließend mit 20 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Charakterisierung der Proben erfolgte anhand von Pulverdiffraktogrammen der Probenquerschnitte mit einem Transmissions-Pulverdiffraktometersystem STA-DI P mit linearem PSD der Fa. Stoe & Cie., Darmstadt mit Mo- K_{α} -Strahlung. Diese Pulverdiffraktogramme ließen sich in fast allen Fällen vollständig mit den kristallographischen Daten der AM₂-Strukturtypen aus den Tab. 2 bis 6 indizieren. Bei Proben innerhalb der Stabilitätsbereiche eines AM2-Typs zeigten die röntgenographisch ermittelten Elementverhältnisse M1: M2 jeweils sehr gute Übereinstimmung mit den Einwaageverhältnissen. Proben zwischen den Existenzgebieten von AM2-Verbindungen unterschiedlicher Strukturtypen wiesen jeweils die beiden Phasen der benachbarten Serien auf und ermöglichten so die Ermittlung der Grenzen der Existenzbereiche. Alle Proben sowie die Zuordnung der Reflexe der Pulverdiffraktogramme sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Kristallstrukturbestimmungen

Die Strukturbestimmungen der silberhell metallisch glänzenden, nur wenig luft- und feuchtigkeitsempfindlichen xenomorphen Kristalle erfolgten an unter getrocknetem Paraffinöl in Kapillaren (Durchmesser ≤ 0.1 mm) eingeschlossenen Kristallbruchstücken auf verschiedenen Diffraktometern mit ortsempfindlichen Zählern (s. Tab. 2 bis 6). Die Indizierung der Reflexe sowie die beobachteten Auslöschungsbedingungen bestätigten jeweils die Zugehörigkeit der Phasen zu einem der vier AM2-Strukturtypen. In allen Fällen wurde besonders auf das Fehlen von Überstrukturreflexen, die die Bildung von geordneten Varianten der Muttertypen anzeigen würden, geachtet. Alle Strukturen konnten jeweils ausgehend von den Lageparametern der Basisstrukturen (CaIn2, BaIn₂, SrGa₂ und CaAl₂) in wenigen Zyklen verfeinert werden (Programm SHELXL-97 [13]), wobei die Position des Triel-Elementes jeweils zur statistischen Besetzung mit den beiden röntgenographisch sehr zuverlässig unterscheidbaren Triel-Elementen freigegeben und alle Atome anisotrop behandelt wurden. Angaben zur Strukturverfeinerung, die ermittelten Lageparameter sowie ausgewählte Atomabstände sind in die Tab. 2 bis 6 mit aufgenommen (s. a. [14]).

Bandstrukturrechnungen

Für die binären Randverbindungen CaIn2, CaGa2, SrAl2, BaIn₂, BaGa₂ und CaAl₂ wurden Berechnungen der elektronischen Strukturen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) nach dem LAPW (Linear Augmented Plane Wave) Verfahren (Programm Wien2k [15]) durchgeführt. Der Austausch-Korrelations-Term wurde dabei in der GGA-Näherung (Generalized Gradient Approximation) nach Perdew, Burke und Ernzerhof [16] beschrieben. Als Muffin-Tin-Radien r_{MT} wurden für alle Atome in den In-Verbindungen 127.0 pm (2.4 a.u.), für die Al- und Ga-Verbindungen 121.7 pm (2.3 a. u.) gewählt. Als Konvergenzkriterium wurde eine ,Charge Distance' von 0.000001 verwendet. Weitere Angaben zu Parametern der Rechnungen (Zahl und Gitter der k-Punkte, Muffin-Tin-Radien, kmax usw.) sind in Tab. 7 zusammengestellt. Die Zustandsdichten (DOS und partielle DOS; s. Abb. 5) wurden per Integration über alle k-Punkte der Brillouin-Zone mit der Tetraedermethode berechnet. Die Bandverläufe entlang ausgezeichneter Richtungen des k-Raums sind in Abb. 6 wiedergegeben. Die Elektronendichten an den Sattelpunkten zwischen verknüpften M-Atomen (bond critical points), ρ_{BCP} , wurden mit dem Programm XCrySDen [17] ausgewertet. Die Analyse der Elektronendichten nach dem Bader-AIM-Formalismus erlaubt die

Tab. 1. Det [£]	uils der Synthe:	sen von gen	nischten	Erdalkal	imetall-	Ditrielide	n und P	hasenzuc	rdnung	mittels I	Pulver(PD))- und Einkristall(EK)-Diffraktometrie.
Strukturtyp	Proben-	Element-			Einw	/aage			Tem	peraturpro	gramm	röntgenographische
	zusammen-	Verhältnis		A	A	11	2	12	⊥ Ţ	T_{max}	÷Ē	Phasenzusammen-
	setzung		[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	[K/h]	[K]	[K/h]	setzung
$CaIn_2$	CaGa _{1.5} In _{0.5}	1:1.5:0.5	205.1	5.1175	298.6	4.2827	493.4	4.2972	200	1000	20	EK: CaGa _{1.31} In _{0.69} ; PD: phasenrein
	CaGa _{0.6} In _{1.4}	1:0.6:1.4	162.4	4.0521	141.8	2.0338	696.0	6.0617	200	1050	20	EK: CaGa _{0.64} In _{1.36} ; PD: phasenrein
s. Tab. 2	CaAl _{1.2} In _{0.8}	1:1.2:0.8	252.8	6.3077	142.3	5.2739	605.3	5.2717	200	006	20	EK: CaAl _{1.15} In _{0.85} ; PD: phasenrein
	SrGa _{0.5} In _{1.5}	1:0.5:1.5	323.0	3.6864	257.8	3.6975	420.6	3.6631	200	1150	20	EK: SrGa _{0.62} In _{1.38} ; PD: phasenrein
	CaGa ₂	1:2:0	228.8	5.7086	779.3	11.1770	I	I	200	1100	20	EK: CaGa ₂ ; PD: phasenrein
	$SrAl_{0.4}In_{1.6}$	1:0.4:1.6	321.5	3.6693	49.0	1.8160	631.8	5.5025	200	1000	20	EK: SrAl _{0.45} In _{1.55} ; PD: phasenrein
KHg ₂	SrAl _{0.5} In _{1.5}	1:0.5:1.5	339.8	3.8781	0.69	2.5573	592.7	5.1620	200	1050	20	EK: SrAl _{0.53} In _{1.47} ; PD: phasenrein
	SrAlIn	1: 1: 1	381.5	4.3540	117.0	4.3362	500.0	4.3546	200	1000	20	EK: SrAl _{0.98} In _{1.02} ; PD: phasenrein
s. Tab. 3	$SrAl_{1.5}In_{0.5}$	1:1.5:0.5	471.6	5.3823	219.5	8.1351	307.7	2.6798	200	1150	20	EK: SrAl _{1.53} In _{0.47} ; PD: phasenrein
nnd	BaAl _{0.5} Ga _{1.5}	1:0.5:1.5	528.0	3.8448	42.7	1.5825	429.1	6.1544	200	1150	20	EK: BaAl _{0.51} Ga _{1.49} ; PD: phasenrein
Tab. 4	BaGaIn	1:1:1	457.7	3.3328	350.0	5.0199	195.3	1.7009	200	1000	20	EK: BaGa _{1.01} In _{0.99} und BaGa _{1.72} In _{0.28} (AlB ₂ -Typ);
												PD: diese beiden Phasen
	BaGa _{0.6} In _{1.4}	1:0.6:1.4	577.1	4.2023	96.7	1.3869	323.8	2.8201	200	006	20	EK: BaGa _{0.57} In _{1.43} ; PD: phasenrein
	$BaAl_{0.5}In_{1.5}$	1:0.5:1.5	444.2	3.2345	57.6	2.1348	493.9	4.3015	200	1000	20	EK: BaAl _{0.51} In _{1.49} ; PD: phasenrein
	BaAlIn	1:1:1	546.7	3.9809	145.2	5.3814	308.9	2.6903	200	1000	20	EK: BaAl _{1.02} In _{0.98} ; PD: phasenrein
AlB_2	SrAl _{0.3} Ga _{1.7}	1:0.3:1.7	572.0	6.5282	245.3	9.0912	184.0	2.6390	200	006	20	EK: SrAl _{0.25} Ga _{1.75} ; PD: geringe Anteile von
												Sr ₃ Al _{2.7} Ga _{2.3} , Sr ₅ Al ₉ und SrAl ₂
	SrGa ₂	1:2:0	386.7	4.4134	616.3	8.8393	I	I	200	900	20	EK: SrGa ₂ ; PD: phasenrein
s. Tab. 5	$SrGa_{1.7}In_{0.3}$	1:1.7:0.3	351.0	4.0059	419.1	6.0109	229.1	1.9953	200	1150	20	EK: SrGa _{1.67} In _{0.33} ; PD: phasenrein
	$BaAl_{0.6}Ga_{1.4}$	1:0.6:1.4	528.0	3.8448	42.7	1.5825	429.1	6.1544	200	1150	20	EK: BaAl _{0.24} Ga _{1.76} ; PD: zusätzlich BaAl _{0.5} Ga _{1.5}
												(KHg2-Typ)
	$BaGa_2$	1:2:0	502.0	3.6554	503.8	7.2257	I	I	200	1000	20	EK: BaGa ₂ ; PD: phasenrein
	$BaGa_{1.7}In_{0.3}$	1:1.7:0.3	457.7	3.3328	350.0	5.0199	195.3	1.7009	200	1000	20	EK: BaGa1.72In0.28; PD: + geringe Anteile BaGaIn
												(KHg2-Typ)
MgCu ₂	CaAl _{1.8} In _{0.2}	1:1.8:0.2	291.3	7.2683	292.6	10.8443	415.0	3.6144	200	1150	20	EK: CaAl _{1.84} In _{0.16} , s. Tab. 6; PD: geringe Anteile CaIn ₂

W. Harms et al. · Gemischte Erdalkalimetall-Trielide

iben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung, Atomparameter sowie ausgewählte Abstände für die gemischten Ditrie-	en: PD: Pulver, EK: Einkristall).
zur Datensammlung und	D: Pulver, EK: Einkrista
ie Daten, Angaben	p (Literaturdaten: P
b. 2. Kristallographisch	le mit CaIn2-Strukturty

				Ca-Ve	rbindungen			Sr-V	Verbindung	en
		CaAl _{1.15} In _{0.85}	$CaIn_2$	CaGa _{0.64} In _{1.36}	CaGa _{1.31} In _{0.69}	CaGa ₂	CaAl _{0.6} Ga _{1.4}	SrAl _{0.45} In _{1.55}	SrIn ₂	SrGa _{0.62} In _{1.38}
Kristallsystem, Raumgruppe					hexagon	al, P63/mmc, N	r. 194			
Gitterkonstanten	а	474.7(1)	489.2	479.1(1)	462.6(2)	446.27(7)	450.5	496.98(11)	500.7	491.31(8)
[bm]	С	753.7(1)	773.9	767.1(2)	750.2(4)	736.40(14)	738.5	803.3(2)	803.6	800.67(13)
Volumen der EZ [10^6 pm^3]		147.11(4)	160.4	152.47(6)	139.0(1)	127.01(4)	129.8	171.83(6)	174.5	167.33(5)
Ζ						7				
Dichte (röntgenogr.) [g/cm ³]		3.809	I	2.721	2.984	4.694	1	5.368	I	5.746
Diffraktometer			н	sruker AXS CCI) bzw. Stoe IPD:	S2; Mo- K_{α} -Stra	hlung, Graphit	monochromator		
		IPDS	I	IPDS	CCD	IPDS	I	CCD	I	CCD
Absorptionskoeffizient $\mu_{M_0-K\alpha}$ [mm ⁻¹]		8.618	I	9.923	10.884	22.817	I	25.642	I	29.949
θ -Bereich [°]		5.0 - 29.5	I	4.9 - 33.5	5.1 - 28.8	5.3 - 29.2	I	4.7 - 28.6	I	4.8 - 28.6
Zahl der gemessenen Reflexe		2069	I	3276	392	2201	I	1116	I	1092
Zahl der unabhängigen Reflexe		102	I	138	86	86	I	108	I	106
Rint		0.0815	I	0.0868	0.0200	0.1633	I	0.0392	I	0.0340
Korrekturen			Lore	ntz, Polarisation	, Absorption: M	ulti-Scan [41] ((CCD) bzw. nur	nerisch [42] (IP	DS)	
Struktur-Verfeinerung					SF	IELXL-97 [13]				
Zahl der freien Parameter		7	I	8	L	6	I	8	I	8
Goodness-of-fit on F^2		1.124	I	1.288	1.492	1.181	I	1.309	I	1.121
<i>R</i> -Werte (für Reflexe mit $I \ge 2\sigma(I)$)	R1	0.0383	EK [4]	0.0250	0.0217	0.0357	PD [2]	0.0217	EK [4]	0.0174
	wR2	0.0964	I	0.0551	0.0551	0.0866	I	0.0490	I	0.0418
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	R1	0.0400	I	0.0293	0.0256	0.0371	I	0.0228	I	0.0207
	wR2	0.0974	I	0.0564	0.0566	0.0877	I	0.0495	I	0.0431
Restelektronendichte $[e^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}]$		1.0/-0.6	I	0.8/-0.5	0.8/-1.1	0.9/-1.1	I	0.9/-0.9	I	0.8/-1.1
Lageparameter:										
A(1) auf 2b (0,0, $\frac{1}{4}$)	$U_{ m aqui.}$	397(13)	I	182(7)	111(6)	188(8)	I	127(4)	I	115(4)
M(1) auf $4f(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2})$	5	0.04444(19)	I	0.04651(8)	0.04447(10)	0.04214(16)		0.04407(9)	I	0.04382(8)
c c	$U_{ m \ddot{a}qui.}$	342(7)	I	158(3)	102(3)	196(6)	I	129(3)	ı	109(3)
ausgewählte Atomabstände [pm]:										
M(1)-M(1)	[A] (3×)	282.16(8)	291.9	285.6(1)	275.3(1)	265.02(7)	I	295.5(1)	298.3	292.1(1)
	[C] (1×)	309.9(3)	313.2	312.2(2)	308.4(2)	306.1(2)	ļ	330.8(2)	328.3	330.2(1)
A(1)-M(1)	(e×)	314.8(1)	323.0	317.6(1)	308.4(1)	299.7(1)	I	331.2(1)	332.6	328.1(1)
	(e×)	352.7(1)	364.5	358.1(1)	346.6(1)	335.7(1)	I	371.7(1)	374.2	368.5(1)
A(1)-A(1)	$(2\times)$	376.9(1)	387.0	383.6(1)	375.1(1)	368.2(1)	I	401.7(1)	401.8	400.3(1)

nde mit Arig2-Situkturtyp (Ca- und St	- verbindui	igen) (Literature	uaten: FD: Fulv	er, e n : einkn	stall).				ļ
		Ca-Verbi CaAl _{1.1} Ga _{0.9}	indungen CaAl _{0.6} Ga _{1.4}	SrAl _{1.3} Ga _{0.7}	$SrAl_2$	Sr-Verb SrAl _{1.53} In _{0.47}	indungen SrAl _{0.98} In _{1.02}	$ m SrAl_{0.53} In_{1.47}$	
Kristallsystem, Raumgruppe				ort	horhombise	ch, Imma, Nr. 74			1
Gitterkonstanten	а	475	454.5	475.5	480.1	487.3(4)	493.34(6)	497.36(8)	
[pm]	q	744.5	742.5	785.5	790.5	799.5(7)	802.10(9)	803.8(2)	
1	С	801	781.5	788	797.4	813.0(7)	827.96(9)	836.2(1)	
Volumen der EZ [10 ⁶ pm ³]		283.2	263.6	294.2	302.6	316.7(5)	327.63(6)	334.3(4)	
Z						4			
Dichte (röntgenogr.) [g/cm ³]		I	I	I	I	3.835	4.682	5.191	
Diffraktometer		I	I	I	I	Bru	ker AXS CCD bzw.	Stoe IPDS-2	
		I	ļ	I	I	$Mo-K_{lpha}$	-Strahlung, Graphit	monochromator	
		I	I	I	I	CCD	CCD	IPDS	
Absorptionskoeffizient $\mu_{M_0-K\alpha}$ [mm ⁻¹]		I	I	I	I	20.456	23.384	25.15	
θ -Bereich [°]		I	I	I	I	3.6 - 28.5	3.5 - 28.5	3.5 - 29.0	
Zahl der gemessenen Reflexe		I	I	I	I	1260	1313	3397	
Zahl der unabhängigen Reflexe		I	I	I	I	237	246	338	
Rint		I	I	I	I	0.0435	0.0444	0.2304	
Korrekturen		I	I	I	I	Lo	rentz, Polarisation,	Absorption:	
						Multi-Scan	[41] (CCD) bzw. nu	merisch [42] (IPDS)	
Strukturverfeinerung		I	I	I	I		SHELXL-97 [[13]	
Zahl der freien Parameter		I	I	I	I		13		
Goodness-of-fit on F^2		I	I	I	I	1.067	1.151	1.088	
<i>R</i> -Werte (für Reflexe mit $I \ge 2\sigma(I)$)	R1	PD [2]	PD [2]	PD [2]	EK [5]	0.0385	0.0236	0.0679	
	wR2	I	I	I	I	0.0951	0.0650	0.1543	
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	R1	I	I	I	I	0.0392	0.0248	0.0687	
	wR2	I	I	I	I	0.0953	0.0657	0.1540	
Restelektronendichte $[e^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}]$		I	I	I	I	1.3/-1.5	0.9/-1.0	4.0/-2.3	
Lageparameter:									
A(1) and $4e (0, \frac{1}{4}, z)$	2	I	I	I	I	0.54881(8)	0.54705(8)	0.54595(13)	
	$U_{ m \ddot{a}qui}$	I	I	I	I	118(4)	137(3)	227(5)	
M(1) auf $8h(0,y,z)$	y	I	I	I	I	0.06316(11)	0.06068(7)	0.05996(10)	
	2	I	I	I	I	0.16077(11)	0.16100(7)	0.16147(10)	
	$U_{ m äqui}$	I	I	I	I	124(5)	149(3)	234(4)	
ausgewählte Atomabstände [pm]:									
M(1)-M(1)	[A] (1×)	I	I	I	278.6	280.3(3)	283.8(1)	286.7(2)	
	[B] (2×)	I	I	I	279.9	283.6(2)	287.3(1)	289.4(1)	
	[C] (1×)	I	I	I	293.0	298.7(3)	303.7(1)	305.5(2)	
A(1)-M(1)	$(4\times)$	I	I	I	I	332.7(2)	337.0(1)	339.5(1)	
	$(2\times)$	I	I	I	I	344.1(2)	347.2(1)	349.2(1)	
	$(2\times)$	I	I	I	I	349.1(2)	353.9(1)	355.9(1)	
	$(4\times)$	I	I	I	I	361.(2)	363.1(1)	365.0(1)	

Tab. 4. Kristallographische Daten, Angal lide mit KHg2-Strukturtyp (Ba-Verbindu	ben zur Datei ingen) (Litera	nsammlung und Sti uturdaten: PD: Pulv	ukturverfeinerung, er, EK: Einkristall	Atomparame).	eter sowie ausgewä	hlte Abstände für die	e gemischten Ditrie-
				B	a-Verbindungen		
		$BaAl_{1.02}In_{0.98}$	$\operatorname{BaAl}_{0.51}\operatorname{In}_{1.49}$	$BaIn_2$	BaGa _{0.57} In _{1.43}	$BaGa_{1.01}In_{0.99}$	$BaAl_{0.49}Ga_{1.51}$
Kristallsystem, Raumgruppe				orthorhc	mbisch, Imma, Nr. 7.	-+	
Gitterkonstanten	а	508.1(4)	515.3(3)	522.0	513.8(1)	512.9(9)	488.5(3)
[bm]	p	843.9(5)	846.5(5)	850.4	842.6(1)	846(2)	820.0(5)
	С	820.6(5)	838.0(4)	852.0	835.4(2)	827(2)	775.9(5)
Volumen der EZ [10^6 pm^3]		351.9(5)	365.5(6)	378.2	361.6(1)	358.8(11)	310.8(3)
Z Dichte (röntgenogr.) [g/cm ³]		5.298	5.850	I	4 6.268	5.963	5.470
Diffraktometer			Bruker AXS CCD	bzw. Stoe IPD	S2, Mo- K_{α} -Strahlun	g, Graphitmonochromat	tor
		IPDS	IPDS	I	IPDS	CCD	IPDS
Absorptionskoeffizient $\mu_{M_0-K\alpha}$ [mm ⁻¹]		17.738	19.852	I	23.740	24.389	25.410
θ -Bereich [°]		3.5 - 29.4	3.4 - 29.2	I	3.4 - 29.2	3.5 - 27.9	3.6 - 29.0
Zahl der gemessenen Reflexe		1924	1509	I	2314	468	2262
Zahl der unabhängigen Reflexe		289	296	I	292	231	251
Rint		0.0400	0.0481	I	0.0525	0.0167	0.1218
Korrekturen		Ι	Jorentz, Polarisation,	Absorption: M	[ulti-Scan [41] (CCD)	bzw. numerisch [42] (IPDS)
Strukturverfeinerung				SI	HELXL-97 [13]		
Zahl der freien Parameter		13	13	I	13	13	13
Goodness-of-fit on F^2		1.161	1.090	I	1.297	1.157	1.151
<i>R</i> -Werte (für Reflexe mit $I \ge 2\sigma(I)$)	R1	0.0315	0.0313	EK [4]	0.0233	0.0388	0.0437
	wR2	0.0839	0.0799	I	0.0589	0.0946	0.1103
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	R1	0.0324	0.0319	I	0.0235	0.0401	0.0500
	wR2	0.0846	0.0806	I	0.0591	0.0949	0.1134
Restelektronendichte $[e^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}]$		1.3/-0.9	1.4/-1.0	I	1.1/-1.2	1.6/-2.8	1.5/-1.9
Lageparameter:							
A(1) auf $4e(0,\frac{1}{4},z)$	2	0.55608(7)	0.55283(8)	I	0.55219(8)	0.55445(12)	0.56157(12)
	$U_{ m äqui.}$	236(3)	234(3)	I	192(3)	173(4)	288(5)
M(1) auf $8h(0,y,z)$	у	0.07062(10)	0.06924(8)	I	0.06968(7)	0.07159(10)	0.07683(17)
	2	0.15946(10)	0.16026(8)	I	0.16034(7)	0.15965(12)	0.1591(2)
	$U_{ m \ddot{a}qui.}$	239(4)	232(3)	I	179(3)	164(5)	281(7)
ausgewählte Atomabstände [pm]:							
M(1)-M(1)	(\mathbf{A}) $(\mathbf{I} \times)$	28/.6(2)	293.06(13)	C.162	292.50(13)	(c)c.067	27/.1(3)
	[B] (2×)	294.31(9)	298.34(6)	302.0	297.38(7)	296.8(4)	282.1(2)
	[C] (1×)	302.8(2)	306.02(13)	309.6	303.85(12)	301.8(6)	284.0(3)
A(1)-M(1)	$(4\times)$	344.59(6)	348.83(5)	352.4	347.27(6)	346.3(4)	330.4(2)
	$(2\times)$	357.35(9)	361.71(8)	365.5	360.86(8)	359.7(6)	343.1(3)
	$(2\times)$	358.95(10)	362.82(9)	366.1	360.87(11)	360.4(5)	
	$(4\times)$	380.72(7)	384.08(5)	387.6	383.02(6)	383.8(5)	

			Sr-Verbin	dungen			Ba-Verbindungen	
		SrAl _{0.8} Ga _{1.2}	SrAl _{0.25} Ga _{1.75}	SrGa ₂	SrGa _{1.67} In _{0.33}	$BaAl_{0.24}Ga_{1.76}$	$BaGa_2$	BaGa _{1.72} In _{0.28}
Kristallsystem, Raumgruppe				he	xagonal, P6/mmm	ı, Nr. 191		
Gitterkonstanten	а	440.0	435.8(3)	435.1(2)	441.6(2)	443.8(2)	441.9(2)	450.6(1)
[bm]	c	475.5	475.1(3)	467.8(3)	468.1(3)	508.5(2)	507.2(7)	510.4(1)
Volumen der EZ [10 ⁶ pm ³]		79.7	78.2(6)	76.71(6)	79.04(7)	86.75(5)	85.75(1)	89.76(3)
					1			
Dichte (röntgenogr.) [g/cm ³]		I	4.597	4.915	5.718	5.102	5.360	5.354
Diffraktometer		I	Bri	uker AXS CCD	bzw. Stoe IPDS2,	Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung,	Graphitmonochroma	ator
		I	SDAI	IPDS	SDAI	IPDS	IPDS	CCD
Absorptionskoeffizient $\mu_{M0-K\alpha} [mm^{-1}]$		I		137.660	32.173	24.578	106.588	25.154
9-Bereich [°]		I	5.4 - 29.3	4.4 - 29.0	4.4 - 28.9	4.0 - 29.0	4.0 - 29.2	4.0 - 28.4
Zahl der gemessenen Reflexe		I	708	1411	520	836	898	712
Zahl der unabhängigen Reflexe		I	64	62	64	70	70	99
Rint		I	0.0742	0.0447	0.0423	0.0450	$0.0514 \ 0.0272$	
Korrekturen			Lorentz, Polari	sation, Absorptic	on: Multi-Scan [4	1] (CCD) bzw. num	erisch [42] (IPDS)	
Strukturverfeinerung					SHELXL-97 [13]		
Zahl der freien Parameter		I	7	9	9	7	9	7
Goodness-of-fit on F^2		I	1.225	0.923	1.207	1.077	0.744	1.225
R-Werte (für Reflexe mit $I \ge 2\sigma(I)$)	R1	PD [2]	0.0323	0.0270	0.0347	0.0093	0.0162	0.0163
	wR2	I	0.1074	0.0695	0.0914	0.0194	0.0466	0.0396
R-Werte (alle Daten)	R1	I	0.0327	0.0270	0.0360	0.0122	0.0167	0.0183
	wR2	I	0.1081	0.0695	0.0920	0.0200	0.0470	0.0405
Restelektronendichte $[e^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}]$		I	-0.9/0.7	1.1/-0.9	1.5/-1.3	0.6/-0.2	0.9/-0.4	0.6/-0.7
ageparameter:								
A(1) auf $1a (0,0,0)$	$U_{ m äqui.}$	I	328(9)	171(7)	217(8)	157(2)	175(4)	152(4)
M(1) auf $2d(\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2})$	$U_{ m äqui.}$	I	335(10)	167(7)	232(6)	161(3)	170(4)	162(4)
uusgewählte Atomabstände [pm]:								
M(1)-M(1)	$[A] (3 \times)$	254.0	251.6(2)	251.2(1)	254.9(1)	256.2(1)	255.1(1)	260.2(1)
	[C] (1×)	475.5	475.1(3)	467.8(3)	468.1(3)	508.5(2)	507.2(7)	510.4(1)
A(1)-M(1)	$(12\times)$	I	346 1(7)	343 2(1)	346 1/1)	361 0/1)	350 7/3)	364 4(1)

		С	a-Verbindun	gen	Sr/Ba-Ver	rbindungen
		CaAl _{0.8} Ga _{1.2}	CaAl ₂	CaAl _{1.84} In _{0.16}	HP-SrAl ₂	HP-BaAl ₂
Kristallsystem, Raumgruppe			k	ubisch, <i>Fd</i> 3m, Nr. 2	.27	
Gitterkonstante [pm]	а	802.5	804	810.3(1)	832.5	870.2
Volumen der EZ [10 ⁶ pm ³]		516.8	519.8	532.1	577.0	659.0
Ζ				8		
Dichte (röntgenogr.) [g/cm ³]		-	_	2.69	-	_
Diffraktometer				Bruker AXS CCD		
			Mo- K_{α} -St	rahlung, Graphitmor	nochromator	
Absorptionskoeffizient $\mu_{Mo-K\alpha} \text{ [mm}^{-1}\text{]}$		-	-	3.90	-	_
θ-Bereich [°]		-	_	4.4 - 28.7	-	_
Zahl der gemessenen Reflexe		_	_	1009	_	-
Zahl der unabhängigen Reflexe		_	_	48	_	-
R _{int}		-	-	0.0232	-	_
Korrekturen		Le	orentz, Polar	isation, Absorption:	Multi-Scan [41]	
Strukturverfeinerung				SHELXL-97 [13]		
Zahl der freien Parameter		_	-	5	_	-
Goodness-of-fit on F^2		_	_	1.003	_	-
<i>R</i> -Werte (für Reflexe mit $I \ge 2\sigma(I)$)	<i>R</i> 1	PD [2]	PD [2]	0.013	EK [21]	EK [6]
	wR2	_	_	0.0527	_	-
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1	_	_	0.0164	_	-
	wR2	-	-	0.0551	-	_
Restelektronendichte $[e^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}]$		-	-	0.2/-0.2	-	-
Lageparameter:						
A(1) auf 8b $(\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8})$	$U_{\rm \ddot{a}qui.}$	-	_	108(7)	-	_
M(1) auf 16c (0,0,0)	$U_{\rm äqui.}$	_	_	128(6)	_	-
ausgewählte Atomabstände [pm]:	•					
M(1)-M(1)	$[A](6\times)$	283.7	284.3	286.5(1)	294.3	307.7
A(1)-M(1)	(12×)	-	-	335.9(1)	-	-
A(1)-M(1)	(12×)	—	_	335.9(1)	-	-

Tab. 6. Kristallographische Daten, Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung, Atomparameter sowie ausgewählte Abstände für die gemischten Ditrielide mit MgCu₂-Strukturtyp (Literaturdaten: PD: Pulver, EK: Einkristall).



Abb. 1. Lagediagramme zur Stabilität der vier Strukturtypen CaIn₂, KHg₂, AlB₂ und MgCu₂ in gemischten Erdalkalimetalltrieliden $AM1_xM2_{2-x}$ der Erdalkalimetalle A = Ca(links), A = Sr (Mitte) und A =Ba (rechts).

Abschätzung der Ladungsverteilung zwischen den Atomen A und M [18]. Weitere Angaben zu den Details der Rechnungen und deren Ergebnisse sind in Tab. 7 zusammengestellt.

Ergebnisse und Diskussion

Phasenbreiten und Kristallstrukturen

Die Existenzbereiche der vier auftretenden Strukturtypen sind in Abb. 1 graphisch zusammengefasst. Symbole bezeichnen jeweils Zusammensetzungen, die anhand der in den Tab. 2 bis 6 genannten Einkristallstrukturanalysen ermittelt wurden. Breite Linien bezeichnen die dazwischen liegenden Phasenbreiten. Im folgenden werden, getrennt nach den vier unterschiedlichen Strukturtypen, diese Stabilitätsbereiche und die Kristallstrukturen mit ihren geometrische Details beschrieben.

Der CaIn₂-Strukturtyp, der mit einem *M*-Tetraeder-Netzwerk aus M^- als elektronenpräzise Zintl-Phase interpretiert werden kann, zeigt bei den Calcium-Ditrielieden ein weites Existenzgebiet: Er tritt über den gesamten Bereich CaGa₂ – CaIn₂ auf und ist auch bis CaAl_{0.6}Ga_{1.4} [2] und CaAl_{1.15}In_{0.85} stabil. In den Strontium-Systemen ist der Stabilitätsbereich dieses Strukturtyps dann auf den Bereich um SrIn₂ begrenzt, so dass nur noch eine geringe Substitution durch Al (x = 0.45) oder Ga (x = 0.62) möglich ist. In den



Abb. 2. Kristallstrukturen von CaIn₂ (a), BaIn₂ (KHg₂-Typ) (b), BaGa₂ (AlB₂-Typ) (c) und CaAl₂ (MgCu₂-Typ) (d) (M^{III} : schwarze Kugeln; A^{II} : hellgraue Kugeln [40]).

Barium-Systemen tritt der CaIn₂-Strukturtyp schließlich nicht mehr auf.

Im CaIn₂-Strukturtyp sind die *M*-Atome zu einem Tetraederraumnetz verknüpft, das der Struktur des hexagonalen Diamanten entspricht (s. Abb. 2(a)). Die gewellten In-Sechsringe mit Sesselkonformation (In-In-Abstände [A]) sind in Schichten angeordnet, die senkrecht [001] so übereinander gestapelt sind, dass zwischen ihnen (In-In-Abstände [C]) Sechsringe in Wannen-Konformation resultieren. Die Bindungswinkel ∠In-In-In am Indium variieren um den idealen Tetraederwinkel (s. u.). Die Ca-Kationen sind in die Lücken zwischen den Sechsringen der In-Schichten eingelagert und damit von 12 In- und zwei Ca-Atomen koordiniert.

Da die A-Kationen – im Unterschied zum KHg₂-Typ – in der *c*-Richtung direkt übereinander zu liegen kommen, ist die *M*-*M*-Bindung [C] bei relativ zu *M* großen A-Kationen stark aufgeweitet: Bei günstigstem, großem M: A-Verhältnis (d. h. bei relativ großem Triel M wie In und dem kleinsten A-Kation Ca) sind die Bindungen [C] lediglich 7 % länger als die Abstände [A], während dieser Unterschied bei den offensichtlich ungünstigen geometrischen Verhältnissen in SrGa_{0.62}In_{1.38} auf 11.5 % bzw. in CaGa₂ sogar auf 13.4 % ansteigt. Der Strukturwechsel von SrIn₂ (CaIn₂-Typ) zu BaIn₂ (KHg₂-Typ) lässt sich damit unmittelbar geometrisch erklären. Auch die Änderungen der Bindungslängen von SrIn₂ zu SrGa_{0.62}In_{1.38} stützen diese Interpretation: Während sich der Abstand [A] innerhalb der hexagonalen Schichten mit dem Ga-Gehalt wie erwartet von 298 auf 292 pm deutlich verkürzt, bleibt der Abstand [C] mit 328.3 bzw. 330.2 pm annähernd konstant; ein deutlicher Beleg, dass hier Sr-Sr-Kontakte den Existenzbereich des Strukturtyps limitieren. Damit wird verständlich, dass der CaIn₂-Typ nur mit dem kleineren Calcium über weite Bereiche stabil ist, mit dem größeren Strontium nur noch bei ebenfalls großem M auftritt und schließlich mit dem großen Erdalkalimetall-Partner Barium nicht mehr existiert. Wie die M-M-Abstände sind auch die Bindungswinkel im M-Raumnetz nicht einheitlich, die Sechsecknetze mit Sesselkonformation sind deutlich flacher als bei idealen Tetraederwinkeln zu erwarten und der Winkel α beträgt in allen Verbindungen *ca.* 114° , γ ist mit *ca.* 104° deutlich kleiner.

Der KHg₂-Strukturtyp, der häufig auch als CeCu₂-Typ bezeichnet wird, ist der dominierende Strukturtyp in polaren intermetallischen Phasen AM_2 mit niedrigeren Valenzelektronenkonzentrationen. Er tritt bei den binären Ditrieliden BaIn₂ und SrAl₂ auf. Ausgehend von diesen binären Phasen ist im ersteren Fall eine Substitution von In durch *ca.* 50 % Al oder Ga ohne generelle Strukturänderung möglich, für SrAl₂ gilt vergleichbares für einen Ga-Gehalt bis 40 % und einen In-Anteil bis 75 %. Überraschenderweise tritt dieser Strukturtyp auch in gemischten Trieliden CaAl_xGa_{2-x} (x = 0.6 - 1.1) [2] und BaAl_{0.49}Ga_{1.51} auf, obwohl die binären Randverbindungen AM_2 hier nicht isotyp sind.

Die orthorhombische KHg₂-Struktur enthält wie die CaIn₂-Struktur vierbindige *M*-Atome (s. Abb. 2(b)). In der *pseudo* hexagonalen (Basis *a c*) Elementarzelle sind die *M*-Schichten wie im schwarzen Phosphor gewellt, die Zick-Zack-Ketten verlaufen in *a*-Richtung. In [010]-Richtung sind diese Sechsringschichten (Abstände [A] und [B] innerhalb der Schichten) wie im CaIn₂-Typ identisch übereinander angeordnet. Durch die andere Wellung der Schichten entstehen zwischen den Sechsringschichten Vier- und Achtringe, wobei innerhalb der ersteren symmetriebedingt *M-M-M*-Bindungswinkel von 90° auftreten. Die *A*-Kationen zwischen den Schichten liegen nicht mehr – wie im CaIn₂-Typ – direkt übereinander. Ihre Koordinationszahl ist zudem gegenüber der im CaIn₂-Typ auf 12 *M*- und 4 *A*-Atome erhöht.

Der oben für das System $SrIn_2 - SrAl_2 (SrIn_{2-x}Al_x)$ beschriebene Strukturwechsel vom $CaIn_2$ - zum KHg₂-Typ bei x = 0.5 zeigt, dass der KHg₂-Typ bei relativ zu *A* kleinerem *M*-Partner günstig wird. Dass jedoch auch verringerte Valenzelektronenzahlen zur Ausbildung des KHg₂-Typs führen können, zeigen Untersuchungen anderer quasibinärer Schnitte [10, 19] sowie Hückel-Bandstrukturrechnungen [8].

Wie in den Verbindungen mit CaIn₂-Struktur sind auch in den Ditrieliden die M-M-Abstände [C] zwischen den Sechseckschichten stets etwas länger als die Abstände [A] und [B] innerhalb der Sechsringe. Die M-M-Abstände [B] innerhalb der Zick-Zack-Ketten sind nur unwesentlich kleiner als die Atomabstände [A], d.h. dass bei den Ditrieliden - im Unterschied zu den elektronenärmeren Übergangsmetall-Verbindungen dieses Strukturtyps [8] - nur geringe π - π -Wechselwirkungen zwischen den Kettenpaaren zweier Schichten bestehen. Auch mit der Variation des Triel-Elementes verändern sich die Bindungslängen-Verhältnisse zwischen [A], [B] und [C] nur unwesentlich, d. h. die elektronische Situation bleibt vergleichbar mit der der binären Randverbindungen dieses Typs, die weiter unten im Detail diskutiert wird.

Der Vergleich der *M-M*-Bindungslängen der bezüglich ihrer Zusammensetzung sehr nahe beieinander liegenden Verbindungen SrAl_{0.45}In_{1.55} (CaIn₂-Typ; $d_{M-M}^{[C]} = 295.5 \text{ pm} (3 \times)$, $d_{M-M}^{[A]} = 330.1 \text{ pm} (1 \times)$) und SrAl_{0.53}In_{1.47} (KHg₂-Typ); $d_{M-M}^{[C]} = 290.7 \text{ pm}$ $(1 \times)$, $d_{M-M}^{[B]} = 289.5 \text{ pm} (2 \times)$, $d_{M-M}^{[A]} = 306.0 \text{ pm}$ $(1 \times)$) zeigt, dass im KHg₂-Typ insgesamt deutlich geringere *M-M*-Abstände und damit stärkere Bindungen zwischen den Triel-Atomen vorliegen. Dagegen sind die Sr-Sr-Abstände (die aufgrund der Coulomb-Wechselwirkungen abstoßenden Wechselwirkungen entsprechen) im CaIn₂-Typ mit 401.7 pm (2 ×) deutlich kürzer als im KHg₂-Typ (410.8 und 424.3 pm, je 2×).

Der AlB₂-Strukturtyp (C32) ist bei den binären Verbindungen SrGa₂ und BaGa₂ stabil. Ausgehend von SrGa₂ lassen sich x = 0.8 Ga durch Al ersetzen, der Ersatz von Ga durch In ist nur zu einem geringen Anteil möglich. Auch in BaGa₂ ist nur eine geringe Albzw. In-Substitution ohne Strukturwechsel möglich.

Die Kristallstruktur des AlB₂-Typs enthält (wie CaIn₂ und KHg₂) identisch übereinander gestapelte M-Sechsringe, die hier jedoch (im Unterschied zu den genannten Strukturtypen) eben sind (Abb. 2(c)). Der Abstand zwischen den Schichten (entsprechend der Länge der c-Achse) ist mit 470 bis 510 pm außerhalb des Limits für bindende M-M-Wechselwirkungen. Dadurch hat hier auch die Größe der A-Kationen, die den Existenzbereich der idealen Zintl-Phase CaIn₂ begrenzt, keinen strukturbestimmenden Einfluss. Die Sr- bzw. Ba-Kationen sind – wie in CaIn₂ – von 12 M- und zwei weiteren A-Atomen koordiniert. Da jedoch keine Bindungen zwischen den Schichten vorliegen, ist der Strukturtyp gerade bei einem großen Radienverhältnis Kation/Anion (d. h. mit Sr und Ba als den größten der hier betrachteten Kationen und mit Ga als dem kleinsten Triel-Element) stabil. Zusätzlich ist offensichtlich die relativ große Elektronegativität des Galliums entscheidend für die Ausbildung des AlB₂-Typs.

Die Ga-Ga-Abstände [A] sind mit 251.2 pm (in SrGa₂) bzw. 255.1 pm (in BaGa₂) deutlich kürzer als in CaGa₂ (265.0 pm), ein Hinweis auf signifikante π - π -bindende Wechselwirkungen zwischen Ga-p-Zuständen (s. u.). Die Sr-Sr-Kontakte sind mit 435.1 pm (6×, innerhalb der hexagonalen Basis) bzw. 467.8 pm (2×, in *c*-Richtung) z. B. im Vergleich zu SrIn₂ (2× 401.8 pm) nicht kritisch.

Die kubische Laves-Phase (MgCu₂-Typ (C15)) ist nur in einem sehr kleinen Bereich um die binäre Verbindung CaAl₂ stabil. Neben einer geringen Gabzw. In-Substitution lässt sich auch Ca bis zu einem Anteil von 40 % durch Sr substituieren [20]. Da auch die Hochdruckmodifikationen von SrAl₂ [21] und BaAl₂ [6] diesen Strukturtyp ausbilden, ist davon auszugehen, dass sich unter Druck auch eine ganze Reihe der hier untersuchten gemischten Ditrielide in diesen Strukturtyp überführen lässt.

Der MgCu₂-Strukturtyp nimmt unter den vier auftretenden AM_2 -Strukturtypen insofern eine Sonderrolle ein, als er als einziger nicht dem Zintl-Konzept folgt, sondern den Frank-Kasper(FK)-Phasen mit besonders hoher Packungsdichte zugehört: Die Al-Atome sind sechsbindig gegen Al (CN 6+6, FK-Polyeder 12, verzerrtes Ikosaeder), und die Al-Kagoménetze (3.6.3.6.-Netze) sind nach | : ABC : | senkrecht zu den Raumdiagonalen der kubischen Elementarzelle angeordnet (Abb. 2(d)). Die A-Kationen sind – wie in den drei anderen Strukturen auch – von 12 *M*-Atomen koordiniert, ihre Koordinationssphäre wird durch vier weitere *A*-Atome zum FK-16-Polyeder (überkapptes gekapptes Tetraeder) ergänzt.

Sowohl die geometrischen als auch die elektronischen Kriterien für die Ausbildung der kubischen Laves-Phase MgCu₂ sind in der Literatur umfassend diskutiert: Ditrielide wie CaAl₂ bilden mit einer Valenzelektronenkonzentration von 2.67 den oberen Bereich der elektronischen Stabilität der kubischen Laves-Phase, der experimentell und theoretisch zu 2.2 bis 2.7 bestimmt wurde [22-24]. Auch bei Analysen der Packungen von Laves-Phasen auf der Basis von Radienverhältnissen und Diagrammen nächster Nachbarn [25] nehmen die Ditrielide eine Sonderstellung ein. Dies ist u.a. auf die gegenüber den typischen Laves-Phasen (z. B. mit Übergangsmetallen) deutliche Ladungsübertragung vom Erdalkalimetall A^{II} auf das Triel-Element M^{III} zurückzuführen, die zu ionischen Bindungsanteilen zwischen A^{II} und M^{III} und zu deutlich kovalenten Wechselwirkungen zwischen den Al-Atomen führt.

Da das Ausmaß der Elektronenübertragung zwischen Ca und Al dem der elektronenpräzisen Aluminide entspricht, sind die Al-Al-Bindungslängen mit 284.3 pm (6×, in CaAl₂) nur unwesentlich länger als die mittleren Al-Al-Abstände z. B. in der dem Zintl-Konzept folgenden Phase SrAl₂ (278.6 bis 293.0 pm, Mittelwert: 282.9 pm). Alle Al-Atome sind symmetriebedingt von sechs weiteren Al-Atomen koordiniert, die Winkel ∠Al-Al-Al betragen 60°.

Vergleich der Kristallstrukturen

In den vier Strukturtypen, die bei binären und gemischten Erdalkalimetall-Ditrieliden auftreten, sind die A-Kationen stets von 12 Triel-Atomen *M* umgeben. Die *M*-Koordination der Triele variiert dagegen von 3 (im AlB₂-Typ) über 4 (im CaIn₂- und im KHg₂-Typ) bis hin zu 6 (in den Laves-Phasen vom MgCu₂-Typ). Obwohl zwischen dem CaIn₂-, dem KHg₂- und dem AlB₂-Typ enge strukturelle Bezüge bestehen, die sich auch in Form von Gruppe-Untergruppe-Beziehungen beschreiben lassen [26], erfolgen mit der Variation des Triel-Elementes offensichtlich keine kontinuierlichen Übergänge zwischen diesen drei Strukturtypen. Im Unterschied zu den strukturchemischen Einflüssen geänderter Valenzelektronenzahlen in anderen intermetallischen Phasen mit KHg₂- [8, 10, 19] bzw.



Abb. 3. Strukturfelddiagramm der gemischten Erdalkalimetall-Ditrielide $AM1_xM2_{2-x}$: Darstellung existierender Verbindungen nach Strukturtypen bei Antragung der Radienverhältnisse r(M)/r(A) (s. Text) gegen die Elektronegativitätsdifferenz der Bindungspartner.

AlB₂-Strukturtyp [11], ändern sich bei den gemischten Trielen in einer Verbindungsreihe $A^{II}M1_xM2_{2-x}$ eines bestimmten Strukturtyps Gitterkonstanten, Zellvolumina, *M-M* Bindungslängen $(d_{M-M}^{[A],[B],[C]})$ und -winkel $(\angle M - M - M)$ kontinuierlich und einheitlich. Die Änderungen der Volumina sind innerhalb einer Serie in guter Übereinstimmung mit der Vegard'schen Regel. Aus den Volumina pro Formeleinheit, die in Abb. 4 in einer Projektion dargestellt sind, wird deutlich, dass die Laves-Phasen erwartungsgemäß die weitaus größten Packungsdichten aufweisen, während die Verbindungen mit AlB₂-Strukturtyp deutlich die größten Volumina zeigen. Beispielsweise ist die relativ große Differenz in den Molvolumina von BaAl_{0.49}Ga_{1.51} (KHg₂-Typ, $CN_M = 4$, $V/FE = 85.75 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$) und BaGa₂ $(AlB_2-Typ, CN_M = 3, V = 77.70 \cdot 10^6 \text{ pm}^3)$ tendenziell vergleichbar mit dem Unterschied zwischen Diamant $(CN_C = 4)$ und Graphit $(CN_C = 3)$ ($\Delta V = 1.55$). Die Packungsdichte im KHg2-Typ ist geringfügig höher als in Verbindungen, die im CaIn2-Typ kristallisieren.

Strukturfelddiagramm

Schon die Diskussion der Stabilität des $CaIn_2$ - und des KHg_2 -Typs zeigt, dass sich offensichtlich das Verhältnis der Größen von M zu A strukturbestimmend auswirkt. Aufgrund des deutlichen Elektronenübertrags von A^{II} auf M^{III} wurden für das Strukturfelddiagramm (s. Abb. 3) für die A-Atome die zuverlässig bekannten Ionenradien nach Shannon [27] mit der Koordinationszahl 12 verwendet (Ca²⁺: 134 pm,



Abb. 4. Volumina/Formeleinheit für gemischte Erdalkalimetall-Ditrielide $AM1_xM2_{2-x}$ in einer Projektion der Dreiecksdiagramme (s. links oben sowie Erläuterungen im Text).

Sr²⁺: 144 pm, Ba²⁺: 161 pm). Für die *M*-Atome wurden dagegen die metallischen Radien nach Gschneidner und Waber (ebenfalls für CN = 12: Al: 143.2 pm, Ga: 141.1 pm, In: 166.3 pm; Tl: 171.6 pm) verwendet, die zwar auf den neutralen Metallen basieren, sich jedoch für die Abschätzung der Größen der leicht negativ polarisierten M-Bindungspartner anbieten. Das Ausmaß der Elektronenübertragung von A auf M wird nach den Ergebnissen der Bandstrukturrechnungen (s. u.) und den kristallchemischen Betrachtungen zusätzlich von der Elektronegativitätsdifferenz der beiden Bindungspartner beeinflusst. Für das Strukturfelddiagramm wurden die Elektronegativitäten nach Allred [28] (Ca: 1.0; Sr: 0.95; Ba: 0.89; Al: 1.61, Ga: 2.01: In: 1.78; Tl: 1.82) verwendet, nach denen Aluminium von den vier schweren Trielen die geringste, Gallium dagegen die größte Elektronegativität aufweist. Mit diesen beiden Parametern lassen sich alle binären (gekennzeichnet durch Symbole, Tl-Verbindungen sind ebenfalls aufgenommen) sowie die im Rahmen dieser Arbeit strukturell aufgeklärten ternären Verbindungen und Phasenbreiten (breite Linien) in ein Strukturfelddiagramm einordnen (Abb. 3). (Die drei Dreiecke für die Ca-, Sr- und Ba-Ditrielide aus Abb. 1 bleiben hierbei erkennbar.)

Verbindung		CaIn ₂	CaGa ₂	SrAl ₂	BaIn ₂	BaGa ₂	CaAl ₂
Strukturtyp			CaIn ₂	KI	Hg ₂	AlB ₂	MgCu ₂
kristallogr. Daten		[4]	Tab. [2]	[5]	[4]	Tab. 5	-
$r_{\rm MT}$ (alle Atome)		2.4	2.3	2.3	2.4	2.3	2.3
$r_{\rm MT} \cdot k_{\rm max}$					8.0		
Zahl k-Punkte/IBZ			135	1	70	126	72
Monkhorst-Grid		15	$5 \times 15 \times 8$	10×1	0×10	$13 \times 13 \times 10$	$12 \times 12 \times 12$
Ladungsverteilung	А	+1.259	+1.236	+1.201	+1.076	+1.155	+1.197
nach Bader	Μ	-0.550	-0.682	-0.550	-0.494	-0.632	-0.604
$\rho_{\rm BCP} [e^- \cdot 10^{-6} {\rm pm}^{-3}]$	[A]	0.262	0.310 (265.0)	0.246 (278.6)	0.241 (297.5)	0.340 (255.7)	0.205 (284.3)
$d_{\rm M-M}$ [pm])	[B]	-	-	0.243 (279.9)	0.225 (302.0)	-	-
	[C]	0.208	0.202 (306.1)	0.222 (293.0)	0.215 (309.6)	0 (442.9)	_

Tab. 7. Angaben zu und Ergebnisse der Berechnungen der elektronischen Strukturen von CaIn₂, CaGa₂, SrAl₂, BaIn₂, BaGa₂ und CaAl₂ (r_{MT} : Muffin-Tin Radius; k_{max} : maximaler Wellenvektor für die Entwicklung der PW im Interstitium; IBZ: irreduzibler Teil der Brillouin-Zone).

Das Strukturfelddiagramm weist eine gute Trennung der Existenzbereiche für die vier Strukturtypen auf: Die Laves-Phase MgCu2 (Quadrate bzw. dunkel unterlegt) ist nur im engen Bereich um CaAl2, d. h. erwartungsgemäß bei der geringsten Elektronegativitäts-Differenz zwischen A und M stabil. Systematische Untersuchungen des binären Schnittes $Ca_xSr_{1-x}Al_2$ zeigen, dass in CaAl₂ ohne Strukturwechsel auch bis zu 42 % Ca durch Sr ersetzt werden können [20]. Bei größeren Werten für ΔEN sind die Strukturen stabil, die dem Zintl-Konzept folgen (vierbindige M^{-} -Atome); ob der CaIn₂- (Dreiecke bzw. hellgrau unterlegt) oder der KHg2-Typ (Kreise bzw. dunkelgrau unterlegt) bevorzugt ist, wird primär durch das Radienverhältnis r_A/r_M bestimmt. Bei den größten Elektronegativitätsdifferenzen und den größten A-Partnern im engen Bereich um die Gallide SrGa2 und BaGa2 kommt es mit dem AlB2-Typ (Sechsecke bzw. dunkel unterlegt) zur Ausbildung von M-Verbänden, die wie die leichten, elektronegativen Elemente der Gruppe zur Ausbildung von p_{π} - p_{π} -Doppelbindungen befähigt sind. Dieser Strukturtyp (mit großem Molvolumen) wird andererseits nur dann realisiert, wenn die M-Schichten durch die großen Erdalkalimetall-Kationen ausreichend voneinander separiert sind. Außerhalb der in Abb. 3 grau unterlegten Existenzbereiche der genannten vier Strukturtypen sind Verbindungen der Zusammensetzung AM_2 bei Normaldruck unbekannt. Im Bereich um BaAl2 sind bei geringer Substitution einerseits von Al durch Ga oder In und andererseits von Ba durch Ca oder Sr zahlreiche neue Verbindungen mit bekannten und neuen Strukturen stabil, die zwar Kagomé-Netze als wesentliche Bauelemente enthalten, jedoch eine von AM_2 leicht abweichende Zusammensetzung aufweisen [20].

Vergleich der elektronischen Strukturen

Für die sechs als repräsentative Vertreter der vier Strukturtypen ausgewählten Verbindungen CaGa₂/CaIn₂ (CaIn₂-Typ), SrAl₂/BaIn₂ (KHg₂-Typ), BaGa₂ (AlB₂-Typ) und CaAl₂ (MgCu₂-Typ) sind die Parameter und einige Ergebnisse der Bandstrukturrechnungen in Tab. 7 zusammengestellt.

In den Abb. 5(a) bis (d) sind oben die totalen Zustandsdichten (tDOS) mit den partiellen A-Zustandsdichten (pDOS) sowie unten die partiellen sund *p-M*^{III}-Zustandsdichten von CaIn₂, BaIn₂, BaGa₂ und CaAl2 wiedergegeben. Danach zeigen Verbindungen der ersten drei Strukturtypen, die nach dem Zintl-Konzept gemäß $AM_2 \longrightarrow A^{2+} + 2M^-$ Vierbindigkeit von M^- aufweisen (d. h. isoelektronisch zu Kohlenstoff sind), die für elektronenpräzise Trielide charakteristischen Minima bei der Fermienergie EF (pseudo-Bandlücken). Dagegen fällt die Fermienergie in CaAl₂ mit einer relativ großen tDOS zusammen. Bei allen Verbindungen liegt entsprechend der ausgedehnten M-Bauverbände eine mehr oder weniger ausgeprägte s/p-Mischung (Hybridisierung) der M-Zustände vor. Die in die DOS-Darstellungen eingetragenen partiellen A-Zustandsdichten (Abb. 5(a) bis (d) oben) zeigen, dass zwar in allen Verbindungen der Elektronenübertrag von den A-Kationen auf die Triel-Atome M relativ deutlich ist, der Anteil der A-Zustände unter $E_{\rm F}$, bei denen es sich vor allem um d- und s-Zustände handelt, jedoch von den Elektronegativitäten der beteiligten Elemente abhängig und damit - wie oben gezeigt - mit strukturbestimmend ist. Die Bader-Analysen [18] zeigen hierzu unabhängig vom Strukturtyp vergleichbare Werte für die Partialladungen der A- und M-Partner (s. Tab. 7): Für die Elemente M ist Ga entsprechend



Abb. 5. Totale und partielle A^{II} -DOS (oben) sowie partielle M-Zustandsdichten (unten) in den binären Erdalkalimetall-Ditrieliden CaIn₂, BaIn₂ (KHg₂-Typ), BaGa₂ (AlB₂-Typ) sowie CaAl₂ (MgCu₂-Typ).

der höchsten Elektronegativität unter den drei Trieliden deutlich höher geladen als Al und In. Auch bei den Erdalkalimetallen ergeben sich leichte Tendenzen, die den Gängen der Elektronegativitäten (Ca > Sr > Ba) folgen. Die berechneten Ladungsverteilungen in den Al-Verbindungen sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von LMTO-Rechnungen [29].

Die Analysen der Elektronendichten an den bindungskritischen Punkten ρ_{BCP} [18], die in allen Verbindungen auf den Mitten der in Abb. 2 eingezeichneten M-M-Bindungsstäbe liegen, sind für jedes Triel-Element mit den Bindungslängen konsistent: In den Phasen mit KHg₂-Struktur fällt ρ_{BCP} für die drei Bindungen [A], [B] und [C] von [A] nach [C], in Übereinstimmung hiermit steigen die Bindungslängen von [A] nach [C]. Die Gallide zeigen die höchsten Elektronendichten ρ_{BCP} , die Bindungslängen d_{M-M} und ρ_{BCP} sind auch zwischen den Strukturtypen einheitlich: Der kurzen Ga-Ga-Bindung in BaGa₂ ($d_{M-M}^{[A]} = 255.7$ pm) entspricht der größte Wert $\rho_{\rm BCP}$ von 0.340 e⁻ · 10⁻⁶ pm⁻³ (s. Tab. 7). Ein Vergleich von CaAl2 und SrAl2 zeigt, dass die Ladungsübertragung vom Erdalkalimetall auf Al ebenfalls vergleichbar, d. h. vom Strukturtyp unabhängig, ist. Die Elektronendichten an den bindungskritischen Punkten in CaAl2 sind jedoch allein aufgrund der größeren Zahl an Bindungen pro Al-Atom (6/2 gegenüber 4/2 in SrAl₂) mit 0.205 e⁻ \cdot 10⁻⁶ pm⁻³ geringer als in SrAl₂ ($\rho_{BCP} = 0.222 - 0.246 \text{ e}^{-} \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$) und die Al-Al-Abstände mit 284.3 pm entsprechend etwas größer als die Bindungen [A] und [B] in der elektronenpräzisen Phase SrAl₂ (278.6 und 279.9 pm). Ein Vergleich der Elektronenlokalisierung (ELF) in diesen beiden Aluminiden, dargestellt auf der Basis von LMTO-Rechnungen, findet sich bei Häussermann *et al.* [29, 30].

Die für die binären Verbindungen in den stabilen Strukturtypen berechneten Gesamtenergien sind stets geringer als die der hypothetischen anderen drei AM_2 -Strukturfamilien, die unter der Annahme gleicher Molvolumina berechnet wurden. So zeigt sich z. B. für CaGa₂ (CaIn₂-Typ; E_{rel} = 0), dass der KHg₂-Typ nur wenig energiereicher ist (E_{rel} = +0.090 eV), während der AlB₂- (E_{rel} = +0.306 eV) und der MgCu₂-Typ (E_{rel} = +0.423 eV) deutlich weniger stabil sind.

Die berechneten Bandstrukturen der für die vier Strukturtypen ausgewählten Ditrielide sind in Abb. 6 in M- $p_{[C]}$ - bzw. M-s- (für CaAl₂) fatband-Darstellungen entlang ausgezeichneter Richtungen im k-Raum dargestellt. In den Zintl-Phasen CaIn₂, BaIn₂ und BaGa₂ mit *pseudo*-Bandlücken sind diese Richtungen so gewählt, dass in den (*pseudo*-)hexagonalen Strukturen die Bandverläufe ganz links den Richtungen der Bindung [C] ((*pseudo*-)hexagonal [001]) entsprechen



Abb. 6. Vergleich der Bandstrukturen der binären Ditrielide BaGa₂ (a: AlB₂-Typ), CaIn₂ (b: CaGa₂-Typ) und BaIn₂ (c: KHg₂-Typ) (jeweils M-p[C]-Charakter der Bänder hervorgehoben, mit vergleichbaren k-Pfaden) sowie von CaAl₂ (d: MgCu₂-Typ) (*M*-s-Charakter der Bänder hervorgehoben). Die Energien sind in eV relativ zur Fermienergie E_F angegeben.

(Bandabschnitte (BA) 1–4) und auch die Richtungen innerhalb der (*pseudo*-)hexagonalen Basis vergleichbar sind (s. die k-Pfade in den Abb. 6a) und c), BA 5– 8, 9–12 und 13–16). Die M- $p_{[C]}$ -Orbitale senkrecht zu den sechsgliedrigen Ringen, deren Anteil jeweils als fatband-Banden hervorgehoben ist, bestimmen die Abstände $d_{M-M}^{[C]}$ über σ - und die Distanzen $d_{M-M}^{[A],[B]}$ über π -p-Wechselwirkungen. Durch die unvollständige Ladungsübertragung von A auf M enthalten einerseits die unmittelbar unter E_F liegenden, nach Zintl als reine M-Valenzzustände interpretierten Bänder si-

gnifikante A-Anteile. Andererseits kreuzen damit diese (bei Raumnetzen meist bindenden) sowie die darüberliegenden (meist antibindenden) Bänder die Fermienergie, einige der i. A. bindenden Zustände werden damit depopuliert, andere, i. A. antibindende dagegen populiert. Da der Charakter der Bänder um E_F gerade bei Raumnetzstrukturen durch die unterschiedlich ausgeprägte Mischung *s*- und *p-M*-artiger Zustände jedoch häufig komplex ist, können – für jeden Strukturtyp – nur nach genauen Analysen der Charakteristik dieser die Fermikante kreuzenden Bänder Vergleiche zu isostrukturellen/isoelektronischen Verbindungen/Elementen und Rückschlüsse auf die genauen Bindungsverhältnisse hergestellt werden. Sehr viel deutlicher sind die Einflüsse der unterschiedlichen Besetzung von Zuständen im Bereich der Fermi-Kante auf die chemische Bindung im *M*-Polyanion (z. B. die *M*-*M*-Abstände), wenn die Zahl der Valenzelektronen durch statistische chemische Substitution im *M*-Bauverband sukzessive erhöht (z. B. BaGa_{2-x}Si_x [31]) oder verringert (z. B. CaCd_xGa_{2-x} [10, 32]) wird.

Die Bandstruktur der strukturell einfachsten Verbindung BaGa₂ (als typischer Vertreter des AlB₂-Typs, s. Abb. 6a, Z = 1, in (001) 4 Bänder unter E_F) lässt sich direkt mit der von Graphit, MgB₂ [33] oder geordneter elektronenreicherer Varianten wie SrAlGe [34] oder CaAlSi [35] vergleichen: Zwischen A und Γ (d.h. senkrecht zu den Sechsecknetzen, Abstand [C]) verlaufen unterhalb EF zwei insgesamt nichtbindende Bänder (ca. -8.0 eV, von Γ steigend, σ Ga-s-artig (BA 1) und zwischen -3.0 und -0.5 eV von Γ fallend, π - p_{z} -artig (BA 2)). Während im Graphit und in CaAlSi in diesem Bereich auch die $p_{x,y}$ -Bänder unter E_F liegen, befinden sie sich in BaGa₂ (vergleichbar auch mit MgB₂) oberhalb der Fermienergie (BA 3), es gibt demnach keine bindenden Wechselwirkungen zwischen den Schichten. Für MgB2 wurde diese energetische Anhebung der $p_{x,y}$ -Zustände auf die Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem Polyanion und den Erdalkalimetall-Kationen zurückgeführt [33]. Im Bereich der Bindungsebene der Sechsecknetze ($\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$) liegen in BaGa₂ wie in Graphit drei quasi zwei-dimensionale (2D) Bänder mit $M-s/p_{x,y}$ -Hybrid-Charakter (Abb. 6a, BA 5-6-8, 9-11 und 13-15). Dagegen befinden sich diese Bänder in MgB2 partiell oberhalb EF und es resultieren vergleichsweise große B-B-Abstände. Auch im Verlauf der p_7 -artigen Bänder (BA 2,7,12,16), die in Abb. 6a als fatbands hervorgehoben sind, zeigt die Bandstruktur von BaGa2 deutliche Unterschiede zu MgB2: Im Borid verläuft dieses Band zwischen M und K (BA 12) über E_F, in BaGa₂ berührt es dagegen wie in Graphit als Valenzband bei K die Fermikante. Die Dispersion des p_z -Bands (BA: 7-12-16) ist vergleichbar mit der des entsprechenden Bands in SrAlGe und CaAl-Si, wo wegen der geordneten Elementverteilung die Entartung der π - und π^* -Bänder bei K aufgehoben ist. Sie ist allerdings sehr viel geringer als in Graphit und MgB₂, d. h. die p_{π} - p_{π} -bindenden Wechselwirkungen sind bei Ga, Al und Ge erwartungsgemäß

sehr viel weniger ausgeprägt als im Fall der leichteren Elemente.

Die Bandstruktur von CaGa₂ (als typischer Vertreter des Caln₂-Typs, s. Abb. 6b, Z = 2, 8 Bänder unter E_F), in dem dreidimensionale Netzwerke einfach negativ geladener, zu den Elementen der vierten Hauptgruppe isoelektronischer M^- -Polyanionen vorliegen, lässt sich mit der einfacher Elementhalbleiter oder anderer Zintl-Phasen wie NaIn [36] (NaTl-Typ, gestopfter kubischer Diamant) vergleichen. Wie in diesen Vergleichsverbindungen sind auch in CaGa2 s- und *p*-artige Zustände im Sinne einer sp^3 -Hybridisierung deutlich gemischt. In allen Richtungen des k-Raums verlaufen entsprechend des Raumnetzverbands mit Z = 2 je acht Bänder (4/2 pro *M*-Atom), von denen die beiden unteren hohe *M*-s-Anteile aufweisen (von Γ nach M steigende Bandcharakteristik, s. BA 5 und 13), während die oberen sechs M-p-Charakter zeigen und aufgrund ihres Bandverlaufs (von Γ nach M fallend, z. B. BA 6-8 und 14-16) der σ^{b} -*M*-*p*-Charakter überwiegt. Der Vergleich mit der Bandstruktur von BaGa2 ist zwar noch möglich (vgl. die Nummerierung vergleichbarer Bänder in Abb. 6a und 6b), es wird jedoch deutlich, dass die p_z -Zustände in diesem Fall mit den s- und $p_{x,y}$ -artigen Bändern so stark mischen, dass π -Anteile nicht mehr erkennbar sind. Die Bandstruktur zeigt große Ähnlichkeit mit der von III-V-Verbindungen mit Wurtzit-Struktur. Die sehr lange Bindung [C] (Richtung $A \rightarrow \Gamma$) kommt durch das nur halbbesetzte Band 4a mit starkem σ -bindenden M-s und geringem M- p_z -Charakter und die Depopulation der antibindenden Bänder 2b und 3b zustande, ist damit also letztlich wieder auf die unvollständige Ladungsübertragung zwischen Kationen und Polyanion zurückzuführen. Dieser Effekt wird schon bei sehr geringer Substitution von Ga (3 v.e.) durch Cd (2 v.e.) noch sehr viel deutlicher, bei der sich die Bindung [C] entsprechend der weiteren Depopulation des Bands 4a überproportional verlängert [10, 32]. In NaIn [36, 37] findet sich eine vergleichbare Unterbesetzung In-Inbindender (hier ebenfalls sp^3 -hybrid-artiger) Zustände nahe des Γ -Punkts, die hier isotrop zu relativ großen In-In-Abständen von 319 pm (vgl. d_{In-In} in BaIn₂ von 298 bis 309 pm) führt.

In den elektronischen Strukturen der Verbindungen des KHg_2 -Typs (z. B. BaIn₂, s. Abb. 6c Z = 4, *I*-zentriert, 8 Bändern unter E_F) sind die *M*-*s*- und *M*-*p*-artigen Bänder deutlich stärker voneinander separiert als im CaIn₂-Typ. Der k-Pfad ist (in der konven-

tionellen Aufstellung der BZ) so gewählt, dass trotz dieser Tatsache eine gewisse Vergleichbarkeit mit der Bindungssituation in den beiden Galliden erkennbar wird. Entsprechend der Bindungswinkel von 90° im M-Raumnetz, die Hinweise auf reine p-p-Bindungen geben, sind die vier energetisch tiefer liegenden Bänder fast reine M-s^b- (2×) und M-s^{ab}- (2×) Zustände (BA 1-5-9-13), d. h. s-Orbitale tragen im KHg₂-Typ kaum mehr zur Bindung bei. Allerdings zeigt das energetisch höchstliegende Band dieser Gruppe (BA 2b) noch einen signifikanten M-p-Anteil und damit zugleich das im Bereich um EF verlaufende neunte Band entsprechend deutliche s-Anteile (in Abb. 6c grau unterlegt). Zwischen -2.3 und -0.6 eV liegen insgesamt vier Bänder mit M- p_x -, - p_y - und - p_z -Charakter. Die p-Zustände mischen hier in komplexer Weise und bilden, wie auch die COOPs einfacher EH-Vergleichsrechnungen [38] zeigen, stark bindende Wechselwirkungen mit p- σ - und p- π -Charakter. Wegen der unvollständigen Ladungsübertragung $A \mapsto M$ kreuzen zwei dieser Bänder die BZ am Zonenrand (bei 0,1,0; im gewählten k-Pfad nicht enthalten). Entsprechend taucht ein zusätzliches Band, das im Bereich zwischen -0.3 und +0.6 eV um die Fermikante verläuft, im Bereich des Γ -Punkts in die BZ ein. Da es deutliche s-p-Mischung zeigt und seine Bandcharakteristik (von Γ steigend) antibindend ist, führt die Population zu einer Schwächung der M-M-Bindungen. Da dieses Band hauptsächlich im Bereich b^* (Bindung [C]) unter E_F verläuft, ist in allen A^{II} -Ditrieliden die M-M-Bindung [C] deutlich länger als die Bindungen [A] und [B] innerhalb der Sechsringe. Zugleich ist die Population dieses antibindenden Zustands als Grund für die Tatsache anzusehen, dass der KHg₂-Typ primär bei elektronenärmeren Verbindungen (≤ 29 v.e., gestrichelte Linie in Abb. 6c) auftritt und in Erdalkalimetallditrieliden mit einer v.e.-Zahl von 32 nur dann auftritt, wenn der CaIn₂-Typ aus sterischen Gründen (A-A-Kontakte, s. o.) nicht stabil ist. Auf Basis einfacher EH-Rechnungen einer idealen Modellstruktur von BaIn2 wurde von Evers und Hoffmann [8] auf die Bedeutung von Lage und Besetzung des p_v -Valenzbands (8. Band) für die Bindungslänge [C] (σ -bindend) und [B] (π -antibindend) hingewiesen. Allerdings sind die Bindungsverhältnisse offensichtlich deutlich komplexer als in dieser Arbeit dargestellt, was vor allem auf die Unterschätzung der *s*-*p*-Mischung und die Bedeutung des neunten, nach Zintl oberhalb von E_F liegenden Bands zurückzuführen ist.

Ähnlich dem KHg₂-Typ sind auch im MgCu₂-Typ (CaAl₂, s. Abb. 6d, Z = 8, F-zentriert, 8 Bänder unter E_F) die Al-s-Zustände an der Bindung im Al-Raumnetzverband nur wenig beteiligt, die unteren drei Bänder bis ca. -3 eV zeigen – bis auf geringe p_z -Anteile - praktisch reinen s-Charakter. An den Valenzbändern, die primär aus $p_{x,y}$ -Zuständen gebildet werden, sind bereits auch erheblich Anteile von Ca-Zuständen, vor allem Ca-d-Zustände beteiligt. Die Bandstrukturen vieler anderer, vor allem Übergangsmetall-haltiger Laves-Phasen sind gut untersucht, aber wegen der dort ausgeprägten d-Orbitalbeteiligung nur schwer zu interpretieren. Zu CaAl₂ sind die Ergebnisse von LMTO-Rechnungen sowie weitere Interpretationen der Details der Bandstruktur und der chemischen Bindung in der Literatur bereits ausführlich beschrieben [30, 39].

Wie für die drei obengenannten Strukturtypen lassen sich auch in den Laves-Phasen durch die Synthese und exakte Strukturbestimmung ternärer Varianten, die ausgehend von den in dieser Arbeit untersuchten Erdalkalimetall-Ditrieliden eine geringere (z. B. CaGa₂ - CaCd₂ - CaAg₂ [10, 32]) oder eine erhöhte (z. B. SrGa₂ - SrGaSi - SrSi₂ [31]) Valenzelektronenkonzentration aufweisen, nicht nur die elektronisch oder sterisch bedingten Strukturwechsel in einfachen polaren intermetallischen Phasen verfolgen. Vielmehr kann die detaillierte Analyse der Bindungsverhältnisse (z. B. der Bindungswinkel und M-M-Abstände) - noch wesentlich deutlicher als in den hier diskutierten Phasen gleicher v.e.-Zahl - zum Verständnis und zur experimentellen Verifizierung der berechneten elektronischen Strukturen maßgeblich beitragen.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Adolf-Messer-Stiftung für die großzügige finanzielle Unterstützung.

- W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley Interscience, 1972.
- [2] A. Iandelli, J. Less-Common Met. 1987, 135, 195– 198.
- [3] A. Iandelli, Z. Anorg. Allg. Chem. **1964**, 330, 221–232.
- [4] M. Wendorff, C. Röhr, Z. Anorg. Allg. Chem. 2005, 631, 338-349.

- [5] G. Nargorsen, H. Posch, H. Schäfer, A. Weiss, Z. Naturforsch. 1969, 24b, 1191.
- [6] G. Cordier, E. Czech, H. Schäfer, Z. Naturforsch. 1984, 39b, 421–423.
- [7] M. Pani, M. L. Fornasini, Z. Kristallogr. 1992, 198, 293–294.
- [8] G. Nuspl, K. Polborn, J. Evers, G. A. Landrum, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6922–6932.
- [9] G. A. Landrum, R. Hoffmann, J. Evers, H. Boysen, *Inorg. Chem.* 1998, 37, 5754–5763.
- [10] W. Harms, C. Röhr, Z. Kristallogr. Suppl. 2006, 23, 160.
- [11] C. Zheng, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 1989, 28, 1074– 1080.
- [12] B. Lorenz, J. Lenzi, J. Cmaidalka, R. L. Meng, Y. Y. Xue, C. W. Chu, *Physica C* **2002**, *383*, 191.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen (Germany) 1997.
- [14] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe. Gesellschaft für wissenschaftlichtechnische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 417206 (BaAl_{0.24}Ga_{1.76}), CSD 417207 (BaAl_{0.49}Ga_{1.51}), CSD 417208 (BaAl_{0.51}In_{1.49}), 417209 (BaAl_{1.02}Ga_{0.98}), CSD 417210 CSD $(BaGa_{0.57}In_{1.43}), CSD 417211 (BaGa_{1.01}In_{0.99}),$ 417212 (BaGa_{1.72}In_{0.29}), CSD CSD 417213 (BaGa₂), CSD 417214 (CaAl_{1.15}In_{0.85}), CSD 417215 (CaAl_{1.84}In_{0.16}), CSD 417216 (CaGa_{1.31}In_{0.69}), CSD 417217 (CaGa2), CSD 417218 (SrAl0.25Ga1.75), CSD 417219 (SrAl_{0.45}In_{1.55}), CSD 417220 (SrAl_{0.53}In_{1.47}), CSD 417221 $(SrAl_{0.98}In_{1.02}),$ CSD 417222 $(SrAl_{1.53}In_{0.47}),$ CSD 417223 $(SrGa_{0.62}Ga_{1.38})$ und CSD 417224 (SrGa₂) angefordert werden (E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de).
- [15] 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.
- [16] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865.
- [17] A. Kokalj, J. Mol. Graphics Modelling 1999, 17, 176– 178.
- [18] R. W. F. Bader, Atoms in Molecules. A Quantum Theory, International Series of Monographs on Chemistry, Clarendon Press, Oxford 1994.

- [19] F. Merlo, M. Pani, M. L. Fornasini, *Acta Crystallogr.* 2005, C 368.
- [20] M. Wendorff, C. Röhr, Z. Anorg. Allg. Chem. 2006, 632, 2164.
- [21] G. Cordier, E. Czech, H. Schäfer, Z. Naturforsch. 1982, 37b, 1442–1445.
- [22] R. L. Johnston, R. Hoffmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 1992, 616, 105 – 120.
- [23] R. Nesper, Angew. Chem. 1991, 103, 805-834.
- [24] U. Häussermann, R. Nesper, J. Alloys Comp. 1995, 218, 244–254.
- [25] A. Simon, Angew. Chem. 1983, 95, 94-113.
- [26] R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, Z. Kristallogr. 2001, 216, 127–145.
- [27] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. 1976, A32, 751-767.
- [28] A. L. Allred, J. Inorg. Nucl. Chem. 1961, 17, 215-221.
- [29] U. Häussermann, S. Wengert, R. Nesper, Angew. Chem. 1994, 106, 2150–2154.
- [30] U. Häussermann, S. Wengert, P. Hofmann, A. Savin, O. Jepsen, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2147 – 2150.
- [31] W. Harms, M. Wendorff, C. Röhr, in Vorbereitung.
- [32] W. Harms, C. Röhr, Z. Anorg. Allg. Chem. 2006, 632, 2146.
- [33] J. M. An, W. E. Pickett, Phys. Rev. Lett. 2001, 86, 4366-4369.
- [34] M. Rhode, M. Wendorff, C. Röhr, Z. Kristallogr. Suppl. 2006, 24, 172.
- [35] M. Giantomassi, L. Boeri, G. B. Bechelet, *Phys. Rev. B* 2005, 72, 224512.
- [36] E. Zintl, S. Neumayr, Z. Phys. Chem. B 1933, 20, 272– 275.
- [37] M. Wendorff, C. Röhr, In IXth European Conference on Solid State Chemistry, (Stuttgart). 2003 P 132, P 132.
- [38] G. Landrum, W. Glassey, YAeHMOP Yet another extended Hueckel Molecular Orbital Program, Cornell University, Ithaca NY, 1995.
- [39] J. Hafner, S. S. Jaswal, Phys. Rev. B 1988, 38, 7320-7332.
- [40] M. Kroeker, L. W. Finger, B. H. Toby, Program DRA-Wxtl, http://www.lwfinger.net/drawxtl.
- [41] Siemens Industrial Automation Inc. Madison WI, SA-DABS: Area-Detector Absorption Correction, 1996.
- [42] STOE & Cie, Darmstadt, Program X-SHAPE: Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction 1.01, 1996.