Ba₅Al₂Ge₇ und Ba₇Al₄Ge₉: Zwei neue intermetallische Phasen mit ungewöhnlichen Al-Ge-Anionen

Ba₅Al₂Ge₇ and Ba₇Al₄Ge₉: Two New Intermetallic Phases with Unusual Al-Ge Anions

Marco Wendorff und Caroline Röhr

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

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

Z. Naturforsch. 2007, 62b, 1059-1070; received December 28, 2006

In the ternary system Ba-Al-Ge new intermetallic compounds which are lying on or close to the binary section BaAl₂ – BaGe₂ were synthesized from the elements and characterized on the basis of X-ray single crystal data. The Al-content *x* in the compounds BaAl_xGe_{2-x} forming the AlB₂ structure type ranges from x = 1.4 [BaAl_{1.4}Ge_{0.6}: space group *P6/mmm*, a = 443.5(1), c = 512.4(1) pm, Z = 1, R1 = 0.0222] to the stoichiometric ordered compound BaAlGe [space group *P6m2*, a = 434.9(1), c = 513.6 pm, Z = 1, R1 = 0.0252]. In the two new Ge-rich barium intermetallics Ba₅Al₂Ge₇ [space group *C2/m*, a = 859.8(4), b = 1031.5(4), c = 1847.8(6) pm, $\beta = 103.23(3)^{\circ}$, Z = 4, R1 = 0.0553] and Ba₇Al₄Ge₉ [space group *Fmm2*, a = 1032.7(5), b = 2559(2), c = 862.1(4) pm, Z = 4, R1 = 0.1197] complex Al/Ge polyanions are present, which consist of (1) Al/Ge-ribbons of condensed planar six-membered rings comparable to the anions in Ba₃Al₂Ge₂ and (2) [Ge/Al]₅ clusters comparable to the anions in the tetrelides Ba₃M₅. The building units (1) and (2) are connected *via* Al-Ge bonds to form complex ribbons in the case of Ba₅Al₂Ge₇ and sheets in the case of Ba₇Al₄Ge₉. The electron count in the two compounds supports an interpretation of the structures according to the Zintl concept and the Wades rules. The small formal electron excess, caused by the incomplet transfer of charge from Ba towards the Al/Ge polyanions, decreases with the Ge content of the compound.

Key words: Barium, Aluminium, Germanium, Zintl Phases, Cluster Compounds

Einleitung

Die systematische Untersuchung der Verbindungsbildung und Strukturchemie von gemischten Erdalkalimetall-Trieliden $A^{II}M_{x}^{III}M_{2-x}^{III}$ ($A^{II} = Ca$, Sr, Ba und $M1/M2^{III}$ = Al, Ga, In) erlaubt exemplarisch die Bestimmung der Stabilitätsbereiche einfacher Strukturtypen intermetallischer Phasen (AlB₂-, CaIn₂-, KHg₂- und MgCu₂-Typ) [1]. Während diese Arbeiten den Einfluss der Elektronegativitätsdifferenzen und der Radienverhältnisse r_M/r_A auf die strukturellen Stabilitäten und Bindungsverhältnisse gezeigt haben, lassen sich mit der Untersuchung gemischter Triel/Tetrel-ide des Schnitts $A^{II}M_2^{III} - A^{II}M_2^{IV}$ (M^{IV} = Si, Ge, Sn, Pb) zusätzlich die Einflüsse geänderter Valenzelektronenzahlen strukturell und bindungstheoretisch systematisch erfassen. Erste Ergebnisse in den Systemen A^{II} -Al-Si (A^{II} = Ca, Sr, Ba [2-7]) und Sr-Al-Ge [8-10] haben gezeigt, dass auf diesen Schnitten sowohl Phasenbreiten des AlB₂-Strukturtyps als auch stöchiometrisch scharfe Phasen existieren.

Bei der Untersuchung des quasibinären Schnitts BaAl₂–BaGe₂ konnten nun (neben Vertretern des bekannten AlB₂-Strukturtyps auf der Aluminiumreichen Seite) auf der Germanium-reichen Seite zwei Phasen mit neuartigen Strukturen erhalten werden, die mit Gesamtzusammensetzungen von A: M wie 5:9 bzw. 7:13 annähernd auf diesem Schnitt liegen.

Experimenteller Teil

Synthesen

Die Titelverbindungen wurden durch Schmelzreaktionen aus den Elementen Barium (Metallhandelsgesellschaft Maassen, Bonn, 99%), Aluminium (ABCR Karlsruhe) und Germanium (ABCR Karlsruhe, 99.9%) dargestellt. Hierzu wurden *ca.* 1.5 g der Elemente unter Argonatmosphäre in Ta-Tiegel eingeschweißt, in Silitrohröfen auf 1470 K erhitzt, anschließend zuerst mit 5 K/h auf 1270 K und danach mit 20 bis 100 K/h auf Raumtemperatur abge-

0932-0776 / 07 / 0800-1059 \$ 06.00 © 2007 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

		BaAlGe	BaAl _{1.4} Ge _{0.6}	Ba ₅ Al ₂ Ge ₇	Ba7Al4Ge9				
Kristallsystem		hex	agonal	monoklin	orthorhombisch				
Raumgruppe		$P\bar{6}m2$	P6/mmm	C2/m	Fmm2				
		Nr. 187	Nr. 191	Nr. 12	Nr. 42				
Gitterkonstanten	а	434.9(1)	443.5(1)	859.8(4)	1032.7(5)				
[pm,°]	b	а	а	1031.5(4)	2559(2)				
	с	513.6(1)	512.4(1)	1847.8(6)	862.1(4)				
	β	90	90	103.23(3)	90				
Volumen der EZ [10 ⁶ pm ³]		84.1	87.27(3)	1595.3(11)	2278(2)				
Z			1	4	4				
Dichte (röntgenogr.) [g/cm ³]		4.68	4.15	5.20	5.02				
Diffraktometer			Stoe IPDS2						
			MoK_{α} -Strahlung, (Graphitmonochroma	tor				
Absorptionskoeffizient		20.5	16.4	25.2	23.7				
$\mu_{MoK\alpha}$ [mm ⁻¹]									
θ-Bereich [°]		4.0-29.0	4.0-29.1	2.3-29.2	3.2-26.0				
Zahl der gemessenen Reflexe		822	1691	14589	8198				
Zahl der unabhängigen Reflexe		116	71	2266	1209				
R _{int}		0.0563	0.0392	0.1920	0.1987				
Korrekturen			Lorentz, Polari	isation, Absorption					
				[31]					
Strukturbestimmung		-	_	SHEL	.xs-97 [12]				
x-Paramter (Flack)		0.4(1)	-	-	0.4(2)				
Verfeinerung			SHELX	KL-97 [13]					
Zahl der freien Parameter		10	7	78	54				
Goodness-of-fit on F^2		1.194	1.358	1.084	1.070				
<i>R</i> -Werte [für Reflexe mit $I \ge 2\sigma(I)$]	<i>R</i> 1	0.0252	0.0222	0.0553	0.1197				
	wR2	0.0650	0.0465	0.1413	0.2660				
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1	0.0252	0.0222	0.0688	0.1430				
	wR2	0.0650	0.0465	0.1481	0.2865				
Restelektronendichte $[e^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}]$		0.5/-0.8	0.5/-1.9	3.2/-3.7	7.3/-5.7				

Tab. 1. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von BaAlGe, BaAl $_{1.4}$ Ge $_{0.6}$, Ba $_{5}$ Al $_{2}$ Ge $_{7}$ und Ba $_{7}$ Al $_{4}$ Ge $_{9}$.

kühlt. Zur Charakterisierung wurden repräsentative Anteile der Proben unter Schutzgas fein gemörsert und mit einem Transmissions-Pulverdiffraktometersystem STADI P mit linearem PSD der Fa. Stoe & Cie., Darmstadt mit MoK_{α} -Strahlung Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Zur experimentellen Untersuchung der Phasenbreite x der Verbindungen BaAl_xGe_{2-x} mit AlB₂-Strukturtyp wurden Proben mit unterschiedlichem Al: Ge-Verhältnis präpariert. BaAlGe ist danach wie beschrieben phasenrein aus stöchiometrischen Proben [z. B. 576.9 mg (4.201 mmol) Ba, 113.7 mg (4.214 mmol) Al und 305.6 mg (4.210 mmol) Ge] erhältlich, höhere Germanium-Gehalte führen zu inhomogenen Proben, deren Pulverdiffraktogramme zusätzlich die Reflexe von Ba5Al2Ge7 und Ba7Al4Ge9 enthalten. Auf der Al-reichen Seite endet die Phasenbreite bei BaAl_{1.4}Ge_{0.6}. Proben mit höheren Aluminium-Gehalten [z.B. bereits BaAl_{1.5}Ge_{0.5}: 643.1 mg (4.683 mmol) Ba, 189.5 (7.023 mmol) Al und 168.4 mg (2.320 mmol) Ge] enthalten zusätzlich die binäre Randphase Ba₃Al₅ [11]. Ge-reiche Proben, z. B. der Gesamtzusammensetzung BaAl_{0.5}Ge_{1.5} [528.3 mg (3.847 mmol) Ba, 52.4 mg (1.342 mmol) Al und 418.6 (5.767 mmol) Ge], enthalten die beiden neuen Phasen Ba5Al2Ge7 und Ba7Al4Ge9 nebeneinander zu etwa gleichen Anteilen; die

Pulverdiffraktogramme ließen sich vollständig mit den kristallographischen Daten aus den Tab. 1 und 2 indizieren. Alle Versuche, durch geänderte Probenzusammensetzungen eine der beiden neuen Verbindungen phasenrein zu erhalten, waren nicht erfolgreich. Dies ist jedoch aufgrund der sehr nahe beieinander liegenden Elementverhältnisse naheliegend. Die neuen Verbindungen sind sämtlich von silberhellmetallischem Glanz und gegen feuchte Luft nicht beständig. Ba₅Al₂Ge₇ und Ba₇Al₄Ge₉ bilden extrem dünne und sehr spröde Plättchen.

Kristallstrukturbestimmungen

Die Bestimmung der Kristallstruktur von Ba₅Al₂Ge₇ erfolgte anhand eines silberhell metallisch glänzenden dünnen Kristallplättchens, das unter getrocknetem Paraffinöl in eine Kapillare (Durchmesser ≤ 0.1 mm) eingeschlossen wurde. Die auf einem Diffraktometer mit ortsempfindlichem Zähler gesammelten Reflexe ließen sich monoklin *C*-zentriert indizieren. Da weitere Auslöschungsbedingungen fehlten, kamen die Raumgruppen *C2/m*, *C2* und *Cm* in Frage. Die Lösung der Struktur gelang in der zentrosymmetrischen Raumgruppe mittels Direkter Methoden

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter [pm²] in den Kristallstrukturen von BaAlGe, BaAl_{1.4}Ge_{0.6}, Ba₅Al₂Ge₇ und Ba₇Al₄Ge₉.

Atom	Wyckoff-	x	у	z	U _{äquiv.}
	Lage				1
Ba	1 a	0	0	0	216(3)
Ge	1f	2/3	1/3	1/2	247(8)
Al	1 <i>d</i>	1/3	2/3	1/2	320(3)
Ba	1 a	0	0	0	136(5)
Ge/Al	2d	1/3	2/3	1/2	148(9)
Ba(1)	8 <i>j</i>	0.34658(8)	0.22410(6)	0.21043(4)	232(2)
Ba(2)	4h	0	0.29004(9)	1/2	224(2)
Ba(3)	4g	0	0.24936(9)	0	234(2)
Ba(4)	4 i	0.23871(12)	0	0.64456(5)	233(2)
Ge(1)	4 i	0.5864(2)	0	0.15381(10)	262(4)
Ge(2)	4 i	0.0615(2)	0	0.13147(10)	280(4)
Ge(3)	4 i	0.2963(2)	0	0.06713(10)	304(4)
Ge(4)	4 i	0.1799(2)	0	0.45367(9)	231(4)
Ge(5)	8 j	0.14792(17)	0.18692(11)	0.35769(7)	245(3)
Ge(6)	4 i	0.3635(2)	0	0.35599(10)	232(4)
Al(1)	4 i	0.7753(6)	0	0.0710(3)	252(10)
Al(2)	4 i	0.0742(6)	0	0.2664(3)	184(9)
Ba(1)	16 e	0.22765(14)	0.10265(6)	0.2942(2)	178(3)
Ba(2)	8 b	1/4	1/4	0.0468(4)	136(4)
Ba(3)	4 a	0	0	0.6270(4)	291(10)
Ge(1)	8 d	0.1919(5)	0	0.0186(6)	280(12)
Ge(2)	8 c	0	0.1532(2)	0.0380(6)	327(13)
Ge(3)	8 c	0	0.20179(17)	0.2989(8)	343(12)
Ge(4)	8 c	0	0.3528(3)	0.0534(7)	381(14)
Ge(5)	4 a	0	0	0.2405(9)	272(17)
Al(1)	8 c	0	0.0617(5)	-0.0010(15)	211(27)
Al(2)	8 c	0	0.2989(4)	0.2868(18)	176(22)

(Programm SHELXS-97 [12]) und lieferte alle Barium- und Germanium-Positionen. Die beiden fehlenden Aluminium-Lagen wurden einer Differenz-Fourier-Synthese (Programm SHELXL-97 [13]) entnommen. Da einige der Ge-Positionen [z. B. Ge(3)] leicht erhöhte Auslenkungsparameter aufwiesen und eine statistische Verteilung der *M*-Elemente in dieser Verbindungsklasse nicht auszuschließen war, wurden die entsprechenden Positionen zur statistischen Besetzung mit Al und Ge freigegeben. Die maximalen Al-Anteile auf den Ge-Positionen lagen dabei im Bereich des doppelten Least-Squares-Fehlers, so dass eine Al-Substitution dieser Lagen ausgeschlossen werden konnte. Nach der Standardisierung der Daten [14] wurden alle Lagen anisotrop im Least-Squares-Verfahren verfeinert, wobei der *R*1-Wert bei 5.3 % konvergierte.

Ein nur wenige μ m dünnes Plättchen von Ba₇Al₄Ge₉ wurde wie oben beschrieben präpariert. Die Beugungsbilder zeigten das Vorliegen eines orthorhombisch flächenzentrierten Gitters ohne weitere Auslöschungsbedingungen, so dass die Raumgruppen *Fmmm*, *Fmm*² und *F*222 für die Strukturbestimmung möglich waren. Die Struktur konnte in der azentrischen Raumgruppe *Fmm*² gelöst und anschließend wie oben für Ba₅Al₂Ge₇ beschrieben vervollständigt und verfeinert werden. Wie oben wurden die Ge-Positionen mit leicht erhöhten Auslenkungsparametern auf eine statistische Besetzung mit Al und Ge geprüft, was jedoch auch hier keine signifikanten Al-Anteile auf den Ge-Lagen ergab. In Anbetracht des wegen der extrem geringen Dicke des Kristalls auch sehr geringen Volumens waren die Daten hier jedoch so schwach, dass eine Verfeinerung nur auf einen abschließenden Richtigkeitswert R1 von 0.11 möglich war. Auch die relativ hohen Restelektronendichten, die sich jedoch in unmittelbarer Nähe der Ba-Atompositionen befinden, konnten nicht eliminiert werden. Trotzdem besteht, auch wegen der besonders schönen strukturellen Verwandtschaft dieser neuen Phase zu Ba₅Al₂Ge₇, keinerlei Zweifel an der grundsätzlichen Richtigkeit der Kristallstruktur.

Die Verbindungen BaAlGe und BaAl1.4Ge0.6 wurden als Randphasen des quasibinären Schnitts BaAl_xGe_{2-x} mit AlB₂-Strukturtyp auf Basis von Einkristalldaten untersucht. Hierzu wurden entsprechende Kristalle präpariert und auf dem Diffraktometer zentriert. In beiden Fällen zeigten die Beugungsbilder hexagonale Gitter hoher Laueklassen ohne Auslöschungsbedingungen, so dass die Raumgruppen P6/mmm, P6m2, P62m, P6mm und P622 möglich sind. Während sich bei der Verfeinerung der 1:1:1-Phase BaAl-Ge sehr deutlich der translationengleiche Symmetrieabbau von P6/mmm (AlB2-Strukturtyp) nach P6m2 (SrPtSb-Strukturtyp) [15], der mit einer Ausordnung der Al- und Ge-Positionen einhergeht, bemerkbar machte, konnte eine bevorzugte Besetzung einer der beiden Lagen in der Raumgruppe $P\bar{6}m^2$ mit Al und Al/Ge in der Al-reichen Verbindung BaAl1.4Ge0.6 nicht beobachtet werden, so dass diese letztlich in der höhersymmetrischen Raumgruppe P6/mmm mit statistischer Lagebesetzung verfeinert wurde.

Weitere Angaben zur Datensammlung, Strukturbestimmung und -verfeinerung aller Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die verfeinerten Lageparameter und die äquivalenten isotropen Verschiebungsparameter sind in Tab. 2, ausgewählte Atomabstände in den Tab. 3 und 4 enthalten (s. a. [16]).

Bandstrukturrechnungen

Für BaAlGe und Ba₃Al₂Ge₂ wurden Berechnungen der elektronischen Strukturen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) nach dem LAPW (Linear Augmented Plane Wave) Verfahren (Programm WIEN2K [17]) durchgeführt. Der Austausch-Korrelations-Term wurde dabei in der GGA-Näherung (Generalized Gradient Approximation) nach Perdew, Burke und Ernzerhof [18] beschrieben. Als Muffin-Tin-Radien $r_{\rm MT}$ wurden für alle Atome 121.7 pm (2.3 a. u.), gewählt. Weitere Angaben zu Parametern der Rechnungen (Zahl und Gitter der k-Punkte, Muffin-Tin-Radien, $k_{\rm max}$) sind in Tab. 5 gemeinsam mit ausgewählten Ergebnissen zusammengestellt. Die totalen und partiellen Zustandsdichten (tDOS, pDOS; s. Abb. 4) wurden per Integration über al-

Atome	Abst.	Hfk.									
Ba(1) - Ge(1)	341.7(2)		Ba(2) - Ge(5)	334.6(2)	$2 \times$	Ba(3) - Ge(2)	349.4(2)	$2 \times$	Ba(4) - Ge(5)	337.6(2)	$2 \times$
- Ge(5)	342.5(2)		- Ge(6)	342.3(2)	$2 \times$	- Ge(3)	350.5(2)	$2 \times$	- Ge(6)	342.3(3)	
- Ge(2)	344.1(2)		- Ge(4)	345.3(2)	$2 \times$	- Al(1)	354.8(3)	$2 \times$	- Ge(4)	344.7(2)	
- Ge(3)	346.7(2)		- Ge(5)	353.4(2)	$2 \times$	- Ge(3)	363.3(2)	$2 \times$	- Al(2)	346.0(5)	
- Al(2)	347.5(3)		- Ge(4)	356.1(2)	$2 \times$	- Al(1)	363.7(4)	$2 \times$	- Ge(4)	364.1(3)	
- Ge(6)	352.4(2)		- Ba(4)	421.8(2)	$2 \times$	- Ge(1)	378.8(2)	$2 \times$	- Ge(1)	368.5(2)	
- Ge(5)	354.9(2)		- Ba(2)	433.1(2)	$2 \times$	- Ba(3)	423.0(2)	$2 \times$	- Ge(5)	383.5(2)	
- Al(2)	360.6(4)		- Ba(2)	437.8(2)	$2 \times$	- Ba(1)	433.2(2)	$2 \times$	- Ge(5)	383.5(2)	
- Ge(1)	362.3(2)		- Ba(4)	442.9(2)	$2 \times$	- Ba(1)	439.1(2)	$2 \times$	- Ba(1)	408.9(1)	$2 \times$
- Al(1)	379.4(3)				10 + 8			12 + 6	- Ba(2)	421.8(2)	$2 \times$
- Ge(2)	385.7(2)								- Ba(2)	442.9(2)	$2 \times$
- Ba(4)	408.9(1)	$2 \times$							- Ba(1)	456.8(2)	$2 \times$
- Ba(3)	433.2(2)										9 + 8
- Ba(1)	433.2(2)	$2 \times$									
- Ba(3)	439.1(2)										
- Ba(4)	456.8(2)										
- Ba(1)	462.3(2)	11 + 8									
Ge(1) - Al(1)	247.4(6)		Ge(2) - Al(1)	245.9(5)		Ge(3) - Al(1)	248.4(5)		Ge(4) - Ge(5)	259.2(2)	$2 \times$
- Ge(3)	263.8(3)		- Al(2)	247.0(5)		- Ge(2)	256.7(3)		- Ge(6)	265.6(3)	,
- Ba(1)	341.7(2)	$2 \times$	- Ge(3)	256.6(3)		- Ge(1)	263.8(3)		- Ba(4)	344.7(2)	,
- Ba(1)	362.3(2)	$2 \times$	- Ba(1)	344.1(2)	$2 \times$	- Ba(1)	346.7(2)	$2 \times$	- Ba(2)	345.3(2)	$2 \times$
- Ba(4)	368.5(2)		- Ba(3)	349.4(2)	$2 \times$	- Ba(3)	350.5(2)	$2 \times$	- Ba(2)	356.1(2)	$2 \times$
- Ba(3)	378.8(2)	$2 \times$	- Ba(1)	385.7(2)	$2 \times$	- Ba(3)	363.3(2)	$2 \times$	- Ba(4)	364.1(3)	1
		2 + 7			3 + 6			3 + 6			3 + 6
Ge(5) - Al(2)	254.5(3)		Ge(6) - Al(2)	265.4(5)		Al(1) - Ge(2)	245.9(5)		Al(2) - Ge(2)	247.0(5)	ļ
- Ge(4)	259.2(2)		- Ge(4)	265.6(3)		- Ge(1)	247.4(6)		- Ge(5)	254.5(3)	$2 \times$
- Ge(6)	268.0(2)		- Ge(5)	268.0(2)	$2 \times$	- Ge(3)	248.4(5)		- Ge(6)	265.4(5)	,
- Ba(2)	334.6(2)		- Ba(4)	342.3(3)		- Ba(3)	354.8(3)	$2 \times$	- Ba(4)	346.0(5)	,
- Ba(4)	337.6(2)		- Ba(2)	342.3(2)	$2 \times$	- Ba(3)	363.7(4)	$2 \times$	- Ba(1)	347.5(3)	$2 \times$
- Ba(1)	342.5(2)		- Ba(1)	352.4(2)	$2 \times$	- Ba(1)	379.4(3)	$2 \times$	- Ba(1)	360.6(4)	$2 \times$
- Ba(2)	353.4(2)		()	. /	4 + 5			3 + 6			4 + 5
- Ba(1)	354.9(2)										
- Ba(4)	383 5(2)	3 ± 6									

Tab. 3. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung Ba₅Al₂Ge₇.

le k-Punkte der Brillouin-Zone mit der Tetraedermethode berechnet. Die Bandverläufe entlang ausgezeichneter Richtungen des k-Raums sind in Abb. 5 für BaAlGe im Vergleich zu BaGa₂ [1] wiedergegeben. Die Elektronendichten an den Sattelpunkten zwischen verknüpften *M*-Atomen (bond critical points), ρ_{BCP} , wurden mit dem Programm XCrySDen [19] ausgewertet. Die Analyse der Elektronendichten nach dem Bader-AIM-Formalismus erlaubt die Abschätzung der Ladungsverteilung zwischen den einzelnen Atomen [20].

Ergebnisse und Diskussion

Auf dem binären Schnitt $BaGe_2 - BaAl_2$ ist im Bereich zwischen $BaAl_{1.4}Ge_{0.6}$ und BaAlGe der AlB_2 -Typ bzw. die Ordnungsvariante SrPtSb stabil. Auf der Ge-reichen Seite liegen mit $Ba_5Al_2Ge_7$ (A: M = 5:9) und $Ba_7Al_4Ge_9$ (A: M = 7:13) zwei neue Phasen mit neuartigen Al-Ge-Anionen, deren Strukturen sich aus den Bauelementen der binären Randphasen Ba_3M_5 (M = Sn [21, 22]) und BaAlGe bzw. Ba₃Al₂Ge₂ [23] aufgebaut betrachten lassen.

Strukturbeschreibungen

$BaAl_xGe_{2-x}$ (AlB_2 - bzw. SrPtSb-Typ)

Obwohl eine Normaldruckphase von BaAl₂ aufgrund der Radienverhältnisse und der geringen Elektronegativität von Al nicht bekannt ist (s. hierzu [1]), ist in BaAl_xGe_{2-x} ab einem Al-Gehalt von x = 1.4der AlB₂-Typ stabil. Die planaren Sechsringnetze sind statistisch von Al und Ge besetzt. Der *M-M*-Abstand beträgt 256.1 pm, der Abstand zwischen den Schichten entspricht der Länge der *c*-Achse und beträgt 512.4 pm. Wie im System Sr-Al-Ge [9, 10] kommt es bei weiterer Erhöhung des Germanium-Gehalts bei x = 1, d. h. bei einer Zusammensetzung von BaAlGe, zu einer Ausordnung der Al- und Ge-Positionen. Die ebenen Sechsecknetze des AlB₂-Typs sind in diesem

Tab. 4. Ausgewählte interatomare	Abstände [pm] in der K	Kristallstruktur der V	Verbindung Ba7	Al₄Geo
				4 - 2

At	ome	Abstand	Hfk.	CN	At	ome	Abstand	Hfk.	CN	A	tome	Abstand	Hfk.	CN
Ba(1)	- Ge(1)	336.7(4)			Ba(2)	- Al(2)	354(1)	$2 \times$		Ba(3)	- Ge(1)	331.6(5)	$2 \times$	
	- Ge(4)	343.8(5)				- Ge(3)	357.1(5)	$2 \times$			- Ge(5)	333.2(9)		
	- Ge(3)	345.9(4)				- Ge(2)	357.9(4)	$2 \times$			- Al(1)	357(1)	$2 \times$	
	- Ge(2)	347.5(4)				- Ge(3)	359.4(5)	$2 \times$			- Ge(4)	382.0(7)	$2 \times$	
	- Al(1)	348.3(8)				- Al(2)	364(1)	$2 \times$			- Ge(1)	391.5(6)	$2 \times$	
	- Ge(5)	355.5(2)				- Ge(4)	368.6(5)	$2 \times$			- Ba(1)	410.9(3)	4x	
	- Ge(1)	356.1(4)				- Ba(2)	431.1(2)	$2 \times$			- Ba(1)	454.6(3)	4x	9 + 8
	- Al(1)	362(1)				- Ba(1)	433.8(3)	$2 \times$						
	- Ge(4)	367.7(5)				- Ba(1)	436.0(3)	$2 \times$	12 + 6					
	- Ge(2)	374.2(4)												
	- Al(2)	377.7(7)												
	- Ba(3)	410.9(3)			Ge(1)	- Al(1)	253.9(9)	$2 \times$		Ge(2)	- Al(1)	237(2)		
	- Ba(1)	433.5(2)	$2 \times$			- Ge(5)	275.5(7)				- Al(2)	249(2)		
	- Ba(2)	433.8(3)				- Ba(3)	331.6(5)				- Ge(3)	257.0(8)		
	- Ba(2)	436.0(3)				- Ba(1)	336.7(4)	$2 \times$			- Ba(1)	347.5(4)	$2 \times$	
	- Ba(3)	454.6(3)				- Ba(1)	356.1(4)	$2 \times$			- Ba(2)	357.9(4)	$2 \times$	
	- Ba(1)	470.2(4)		11 + 7		- Ba(3)	391.5(6)		3 + 6		- Ba(1)	374.2(4)	$2 \times$	3 + 6
Ge(3)	- Al(2)	249(1)			Ge(4)	- Al(2)	244(2)			Ge(5)	- Al(1)	261(1)	$2 \times$	
	- Ge(2)	257.0(8)				- Ge(3)	260.0(9)				- Ge(1)	275.5(7)	$2 \times$	
	- Ge(4)	260.0(9)				- Ba(1)	343.8(5)	$2 \times$			- Ba(3)	333.2(9)	1x	
	- Ba(1)	345.9(4)	$2 \times$			- Ba(1)	367.7(5)	$2 \times$			- Ba(1)	355.5(2)	4x	4 + 5
	- Ba(2)	357.1(5)	$2 \times$			- Ba(2)	368.6(5)	$2 \times$						
	- Ba(2)	359.4(5)	$2 \times$	3 + 6		- Ba(3)	382.0(7)		2 + 7					
Al(1)	- Ge(2)	237(2)			Al(2)	- Ge(4)	244(2)							
	- Ge(1)	253.9(9)	$2 \times$			- Ge(3)	249(1)							
	- Ge(5)	261.3(1)				- Ge(2)	249(2)							
	- Ba(1)	348.3(8)	$2 \times$			- Ba(2)	354(1)	$2 \times$						
	- Ba(3)	357(1)				- Ba(2)	364(1)	$2 \times$						
	- Ba(1)	362(1)	$2 \times$	4+5		- Ba(1)	377.7(7)	$2 \times$	3+6					
V					D-AIC		DeCe		D- ALC	— т	ah 5 4	ngahar		d E-
verbindung			G D(G)		BaGa ₂		Ba ₃ Al ₂ Ge ₂	- 1	au. J. A abniese	der Po	rachm	u Ef-		
Strukturtyp			SrPtSb		AIB ₂		Ca ₃ Al ₂ Ge ₂	ge a		tronicolor		migeli		
Kristal	logr. Date	n			Tab. I [1] [23]				d	uei elektronischen Struktu-				
$r_{\rm MT}$ (a	ne Atome	e)				4	2.3 a.u.; 12	1./ pm	1	re	a A C =	SaAlGe,		2 und
$r_{\rm MT} \cdot \kappa_{\rm max}$				120		8.0		170	В п	a3Al2Ge	2 ('MT:	wium	n-11n moler	

Zahl k-Punkte/IBZ 130 126 170 Monkhorst-Grid $11 \times 11 \times 8$ $13\times13\times10$ $10\times10\times10$ +1.21+1.08/+1.10 Ladungsverteilung Ba +1.12Al/Ga +0.29-0.61nach Bader -0.18-1.41Ge -1.52_ $\rho_{\rm BCP} \ [e^- \cdot 10^{-6} \ {\rm pm}^{-3}]$ Al-Ge 0.329 (251.1) 0.282 (266.4) 0.340 (255.7) (*d*_{M-M} [pm]) Al-Al/Ga-Ga 0.284 (266.0)

adius; k_{max}: maximaler Wellenvektor für die Entwicklung der PW im Interstitium; IBZ: irreduzibler Teil der Brillouin-Zone).

Fall alternierend so von Al und Ge besetzt, dass die Atome der gleichen Sorte jeweils direkt übereinander zu liegen kommen (SrPtSb-Typ). Der Al-Ge-Abstand verringert sich auf 251.1 pm, während die Distanz zwischen den Sechsecknetzen mit 513.6 pm nahezu unverändert bleibt. Die Ba-Atome sind in beiden Randphasen von $BaAl_xGe_{2-x}$ im Abstand von 359.2 bzw. 362.2 pm von 12 Al/Ge umgeben, die kürzesten Ba-Ba-Abstände entsprechen dem a-Parameter (435 bzw. 444 pm). Die Änderungen der Bindungsverhältnisse mit der Al/Ge-Substitution werden im Vergleich mit den Berechnungen der elektronischen Strukturen von BaAlGe und der isotypen elektronenpräzisen Phase BaGa₂ unten diskutiert. Für die Systeme SrAl_xSi_{2-x} und BaAl_xSi_{2-x} wurden bereits vor mehr als 30 Jahren vergleichbare Phasenbreiten (x = 0.3 - 1.0) ermittelt [2, 3].

$Ba_5Al_2Ge_7$

In der monoklinen Struktur von Ba5Al2Ge7, die einen neuen Strukturtyp bildet, liegen komplexe Bän-



Abb. 1. ORTEP-Darstellung [29] der Al/Ge-Bänder in der Kristallstruktur von Ba₅Al₂Ge₇ (Ellipsoide mit 95 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

der aus Aluminium und Germanium vor (Abb. 1), die entlang der a-Achse verlaufen (Abb. 2). Diese Bänder bestehen aus über gegenüberliegende Al/Ge-Kanten kondensierten planaren Al2Ge4-Sechsringen, die mit den Bändern in der ternären Phase Ba₃Al₂Ge₂ [23] vergleichbar sind. Alle Atome dieser Bänder [Al(1), Ge(1) bis Ge(3)] liegen auf einer Spiegelebene. Die Al-Ge-Abstände in den Sechsringen betragen zwischen 245.8 und 248.4 pm (s. Tab. 3), die Bindungswinkel am Al liegen mit 116.1 bis 126.3° im Bereich einer idealen trigonal-planaren Umgebung, wie sie auch in BaAlGe auftritt. Auch Ge(2) und Ge(3) sind annähernd trigonal planar von Al bzw. Ge umgeben. Die Umgebung der zweibindigen Ge(1)-Atome der Bänder zeigt dagegen mit einem Wert von nur 106.7° einen deutlich kleineren Bindungswinkel, was auf die Vergleichbarkeit der Bindungsverhältnisse mit denen in den Zintl-Phasen SrGe und BaGe [24] (CrB-Typ, ebene Ge-Zick-Zack-Ketten, $d_{Ge-Ge} = 263.4 \text{ pm}; \angle_{Ge-Ge-Ge} =$ 105.4°) hinweist. An jedem zweiten Sechsring sind über Ge(2)-Al(2)-Bindungen ($d_{\text{Ge}(2)-\text{Al}(2)} = 247 \text{ pm}$) je zwei quadratische Pyramiden [Ge₄Al] ankondensiert. Ähnliche Baugruppen finden sich – allerdings nur bei den Sn-Verbindungen - in binären intermetallischen Phasen wie Ba₃Sn₅ [21, 22]. Die Al-Geund Ge-Ge-Kontakte innerhalb dieser Cluster sind mit 254.5 bis 265.4 bzw. 265.6 bis 268.0 pm etwas länger als die entsprechenden Bindungen der ebenen Bänder.

Die Bänder mit ankondensierten Clustern sind in der Elementarzelle senkrecht zur monoklinen *b*-Achse so gestapelt, dass die Cluster sowohl in der Bandrichtung *a* als auch zwischen den Nachbarstapeln ineinander greifen und die Sechsecke der Bänder (wie in BaAlGe) direkt übereinander zu liegen kommen. Im Unterschied zu BaAlGe sind sie jedoch so gestapelt, dass Al jeweils über und unter Ge zu liegen kommt. Die Ba-Atome der kristallographischen Lage Ba(3) befinden sich zwischen den Sechsecknetzen zweier Bänder, ihre Umgebung besteht damit aus 12 Al/Ge- (349.4–378.8 pm) und sechs Ba-Atomen (423–439 pm). Die Ba-Atome der drei weiteren kristallographischen Lagen weisen vergleichbare Koordinationszahlen von 11 + 6, 10 + 8 bzw. 9 + 8 auf (s. auch Tab. 3).

Ba7Al4Ge9

Von der Zusammensetzung und der Strukturchemie her sehr nahe verwandt mit der oben beschriebenen Verbindung Ba₅Al₂Ge₇ liegt auch Ba₇Al₄Ge₉ mit einer Gesamtzusammensetzung von 7:13 sehr nahe am 1:2-Schnitt BaAl2-BaGe2 des Systems Ba-Al-Ge. Die Analogien zwischen den beiden Strukturen werden aus der Abb. 3, im direkten Vergleich mit der Abb. 2 von Ba5Al2Ge7, unmittelbar deutlich. Ebene Bänder aus über gegenüberliegende Kanten kondensierten Sechsringen sind wieder mit Clustern (hier [Al₂Ge₃]) über Al-Ge-Bindungen verbunden. Im Unterschied zu Ba5Al2Ge7 liegt hier jedoch eine über die Cluster verlaufende weitere Verknüpfung der Stränge zu Schichten vor. Die planaren Sechsring-Bänder selbst sind jedoch noch direkt vergleichbar: Sie bestehen in beiden Verbindungen aus Al- und Ge-Atomen im Verhältnis 1:3. Die Al(2)-Atome sind trigonal planar von Ge umgeben, auch Ge(2) und Ge(3) weisen eine verzerrt trigonal planare Umgebung auf. Wie in Ba₅Al₂Ge₇ die Atome Ge(1) sind in Ba₇Al₄Ge₉ die Atome der Lage Ge(4) nur zweibindig, der Winkel am Ge-Atom beträgt hier lediglich 113°. Während in der ersten Verbindung an jedem zweiten Sechsring zwei Cluster angeknüpft sind, trägt in Ba7Al4Ge9 jeder Sechsring jeweils einen Cluster. Die Ba-Koordinationszahlen von 11 + 7 für Ba(1), 12 + 6 für Ba(2) und 9 + 8 für Ba(3) sowie die Ba-Al/Ge-Abstände (Tab. 4) sind in guter Übereinstimmung mit denen in BaAlGe und Ba5Al2Ge7.

Da Berechnungen der elektronischen Strukturen der beiden Titelverbindungen wegen der Größe und der geringen Symmetrie der Elementarzellen nicht zuverlässig möglich sind, wird zur Interpretation der Bindungsverhältnisse (s. u.) das um die Wade-Regeln erweiterAI(3)

Ba(1)

a Ge(6)

Ge(5) Al(2)

Ge(2

AI(1)

C



te Zintl-Konzept herangezogen, wobei jedoch die berechneten Bandstrukturen der strukturell verwandten Phasen Ba₃Al₂Ge₂ (Ketten ebener Sechsringe) bzw. BaAlGe und $A_3^{II}M_5$ (M_5 -Cluster s. [25]) berücksichtigt werden.

Vergleich der Strukturen

Die Verbindungen BaAlGe, Ba₃Al₂Ge₂, und insbesondere Ba₅Al₂Ge₇ und Ba₇Al₄Ge₉, sind strukturell nahe verwandt, so dass sich eine Reihe direkter Analogien zwischen ihnen erkennen lässt. Alle vier Strukturen enthalten Al/Ge-Sechsringe, die in BaAlGe zu Schichten, in den drei anderen Verbindungen zu Bändern verknüpft sind. Mit der Ausnahme von Ba₃Al₂Ge₂, wo direkte Al-Al-Bindungen ($d_{Al-Al} =$ 266 pm) vorliegen, sind Al und Ge in den Sechsecknetzen alternierend angeordnet; in den Ge-reichen Ti-

Abb. 2. Kristallstruktur von $Ba_5Al_2Ge_7$ in einer Aufsicht auf die monokline *b*-Achse (oben) bzw. in perspektivischer Ansicht senkrecht zur kurzen *a*-Achse (unten); (Al: große schwarze Kugeln; Ge: große graue Kugeln; Ba: kleine hellgraue Kugeln [30]).

telverbindungen liegen zusätzlich zu Al-Ge (d_{Al-Ge} = 244-265 pm) auch Ge-Ge-Bindungen mit Längen zwischen 257 und 264 pm vor. Während die Winkel an den dreibindigen Al/Ge-Atomen dieser Netze/Bänder symmetriebedingt 120° (BaAlGe) bzw. im Bereich zwischen 116.1 bis 126.9° (übrige Verbindungen) liegen, sind die Winkel an den zweibindigen Ge-Atomen der Bänder in Ba3Al2Ge2, Ba5Al2Ge7 und Ba7Al4Ge9 im Bereich des Tetraederwinkels ($\angle_{M-Ge-M} = 106.7 -$ 109.1°) und entsprechen damit der Bindungssituation in SrGe bzw. BaGe (CrB-Typ, planare Ketten). Dies macht sich auch in einer deutlich sichtbaren Verzerrung der Sechsecke innerhalb der Bänder bemerkbar (s. Abb. 2 und 3). Bedingt durch die Ähnlichkeit der Bauelemente entspricht die Länge der a-Achse von Ba₅Al₂Ge₇ (859.8 pm, zwei Sechsringe) der c-Achse von Ba7Al4Ge9 (862.1 pm) und der doppelten a-Achse von Ba3Al2Ge2 (868 pm). In allen vier Verbindun-



Abb. 3. Kristallstruktur von Ba₇Al₄Ge₉ in einer Aufsicht auf die *b*-Achse (oben) bzw. in perspektivischer Ansicht senkrecht zur *a*-Richtung (unten); (Al: große schwarze Kugeln; Ge: große graue Kugeln; Ba: kleine hellgraue Kugeln [30]).

gen sind die Sechsringe der Netze/Bänder identisch übereinander angeordnet. In BaAlGe und Ba₃Al₂Ge₂ kommen dabei auch Al- und Ge-Atome jeweils übereinander zu liegen. In den Ge-reichen Titelverbindungen sind sie dagegen so gestapelt, dass die Al-Atome nicht direkt übereinander liegen. In der Stapelrichtung sind die Abstände in allen vier Verbindungen wieder vergleichbar: Der Abstand zwischen den Sechsringen entspricht in Ba₅Al₂Ge₇ der Länge der halben *b*-Achse (515.8 pm), in Ba₇Al₄Ge₉ der halben *a*-Achse (516.4 pm), in BaAlGe der *c*-Achse (513.6 pm) und in Ba₃Al₂Ge₂ der *c*-Achse (509 pm). Zwischen den Sechsringen sind in allen vier Verbindungen Ba-Atome eingelagert.

Elektronische Strukturen und Elektronenbilanzen

Für *BaAlGe* kann die elektronische Struktur wegen der geringen Größe der Elementarzelle zuverlässig be-

rechnet werden. Bereits die einfache Betrachtung nach dem Zintl-Konzept, das Auftreten einer Phasenbreite bzw. auch der Vergleich mit BaGa2, das ebenfalls im AlB₂-Typ kristallisiert, zeigen, dass keine elektronenpräzise Zintl-Phase vorliegt, sondern nach ionischer Zerlegung ein Überschuss von einem Elektron pro Formeleinheit auftritt. Während beim Gallid BaGa2 wegen der hohen Elektronegativität des Galliums der Ladungsübertrag vom Ba auf das Polyanion offenbar fast vollständig ist, bildet BaAl2 keine Verbindung dieses Typs [1]. Ab einem Ge-Gehalt von 30 % (8.6 Valenzelektronen/Formeleinheit, VE/FE) reicht dann offensichtlich die Elektronenzahl wieder aus, um das Polyanion mit Graphit-Struktur zu stabilisieren. Die für BaAlGe berechneten Zustandsdichten (Abb. 4 oben) und die Bandstruktur (Abb. 5, im Vergleich mit der elektronenpräzisen Phase BaGa₂) zeigen diese Abweichung vom Zintl-Konzept deutlich an: Die Fermi-



Abb. 4. Berechnete totale und partielle Ba (oben) bzw. partielle Al/Ge-Zustandsdichten in BaAlGe und Ba₃Al₂Ge₂ (Energien in eV relativ zur Fermi-Energie E_F).

Energie liegt bereits im Bereich antibindender Al-Ge-Zustände und das dem elektronenpräzisen Gallid (8 VE/FE) entsprechende Minimum der tDOS liegt mit *ca*. -0.9 eV deutlich unterhalb der Fermi-Energie. Die Bandstrukturen von BaAlGe und BaGa₂ sind selbstverständlich grundsätzlich vergleichbar, durch die Substitution von Ga durch die beiden unterschiedlichen Elemente Al und Ge ist die Entartung der Bänder bei K aufgehoben (vgl. den Unterschied zwischen Graphit und BN). Wegen der größeren Elektronegativität von Ge hat das Band im Bereich zwischen -10und -8 eV fast ausschließlich Ge-*s*-Charakter. Die nach dem Bader-AIM-Formalismus berechneten Ladungsverteilungen weisen für Ge entsprechend deutlich negativere Werte auf als für Al (s. Tab. 5). Die Bindung innerhalb der Sechsringnetze wird durch sp^2 -Hybridisierung zwischen Al-s-, Al- $p_{x,y}$ - und Ge- $p_{x,y}$ -Zuständen erreicht ($\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$). Die Valenzladungsdichten innerhalb der Sechsringebenen, die die deutliche Polarität der Al-Ge-Bindungen zeigen, sind in Abb. 6 links dargestellt. Die Elektronendichten an den bindungskritischen Punkten der starken Al-Ge-Bindungen sind mit $0.329 \,\mathrm{e}^{-10^{-6}} \,\mathrm{pm}^{-3}$ vergleichbar groß wie in BaGa₂ (Tab. 5). Senkrecht zu den Sechsecknetzen (A \rightarrow Γ) liegen in BaAlGe wie in CaAlSi [6] und in Graphit und im Unterschied zu BaGa2 und MgB₂ auch die $p_{x,y}$ -Bänder unterhalb von $E_{\rm F}$. Die in BaAlGe durch den Elektronenüberschuss gegenüber BaGa2 zusätzlich besetzten Bänder haben deutlichen Ba- ($\Gamma \rightarrow M$), Al/Ge-s- (A $\rightarrow \Gamma$) bzw. bei K vor allem Al- p_z -antibindenden Charakter. Eine genaue Analyse der Abstände bei der Al/Ge-Substitution in $BaAl_xGe_{2-x}$ (x = 1 und 1.4, d. h. 9 bzw. 8.6 VE/FE, s. Pfeile in Abb. 5), bei der die Radienänderung von Ge (136.9 pm) zu Al (143.2 pm) berücksichtigt werden muss, zeigt allerdings, dass sich die Bindungsverhältnisse innerhalb der Graphit-analogen Schichten in diesem Bereich kaum ändern (BaAl1.4Ge0.6: $d_{\text{Al-Ge}} = 256.1 \text{ pm}$; gewichtete Summe der *M*-Radien: 282.6 pm; BaAlGe: $d_{Al-Ge} = 251.1$ pm; gew. Summe: 280.1 pm). Auch im Abstand der Schichten zeigen sich nur sehr geringe Unterschiede (BaAl_{1.4}Ge_{0.6}: 512.4 pm; BaAlGe: 513.6 pm; BaGa₂ 507.2 pm). Bei dieser Betrachtung sollte jedoch berücksichtigt werden, dass die Auslenkungsparameter U_{33} (Hauptachsen der Ellipsoide senkrecht zur Schichtebene) in den Strukturanalysen aller Verbindungen (auch bereits bei der elektronenpräzisen Phase BaGa2) ca. doppelt so groß sind wie die U11-Parameter (Hauptachsen innerhalb der Schichten). Dies kann als Hinweis auf eine sehr geringe Wellung der Schichten angesehen werden, die letztlich zu einem elektronisch verursachten Übergang zu gewellten Sechsecknetzen (wie z.B. in der Zintl-Phase CaSi₂) führt. Röntgenographisch lässt sich diese Wellung, die mit einer entsprechenden Überstrukturbildung einhergehen würde, jedoch - im Unterschied zu den analogen Ga- und Sn-Verbindungen [26] – auch auf sehr lange belichteten Einkristall- und Pulver-Aufnahmen nicht nachweisen. Auch eine genaue Analyse der berechneten Elektronendichtekarten [27] zeigt für alle Verbindungen keine Andeutung einer Split-Position für die M-Lagen.



Abb. 5. Vergleich der Bandstrukturen von BaGa₂ (AlB₂-Typ, links) und BaAlGe (SrPtSb-Typ, rechts) (jeweils Ga/Al- p_z -Charakter der Bänder hervorgehoben; Energien in eV relativ zur Fermi-Energie E_F).

Abb. 6. Valenzladungsdichteverteilungen ρ_{val} in BaAlGe (links) und Ba₃Al₂Ge₂ (rechts) (Schnitte auf Höhe der Sechseckmaschen). Dargestellt sind Werte im Bereich zwischen 0.0 und 0.4 e⁻¹⁰⁻⁶ pm⁻³ mit Konturlinien $n \times 0.05$ e⁻¹⁰⁻⁶ pm⁻³. Angabe der Höhenlinien in Einheiten von 0.1 e⁻¹⁰⁻⁶ pm⁻³.

Zum Vergleich der chemischen Bindung in den Sechseck-Bändern der beiden komplexen Ge-reichen Phasen Ba₅Al₂Ge₇ und Ba₇Al₄Ge₉ wurde die elektronische Struktur der einfacheren Verbindung Ba₃Al₂Ge₂ [23] berechnet. In Abb. 4 unten sind hierzu die totale und die partiellen Al- und Ge-Zustandsdichten dargestellt, die Valenzladungsdichten innerhalb der Bandebene sind zum Vergleich mit BaAlGe in Abb. 6 rechts dargestellt. Wie in BaAlGe (Abb. 4 oben) liegen die Ge-*s*-artigen Bänder bei *ca*. –8 eV, die Bindung innerhalb der Bänder wird wesentlich durch bindende Al-*s*- und Al/Ge-*p*-Zustände bewirkt. Ebenfalls vergleichbar zu BaAlGe und zu einer Reihe von Sr-Al/Ge-Verbindungen [9] führen p_{π} - p_{π} -Wechselwirkungen zu kurzen Al-Ge- und Al-Al-Kontakten mit entsprechend hohen Elektronendichten an den bindungskritischen Punkten (s. Tab. 5). Im Unterschied zu BaAlGe kann Ba₃Al₂Ge₂ als Zintl-Phase interpretiert werden: Gemäß ionischer Zerlegung in Ge^{2–} (zweibindig, isoelektronisch zu S und Ge^{2–} in BaGe) und Al[–] (planar dreibindig, isoelektronisch zu C in Graphit und Ga[–] in BaGa₂) kann die Bindigkeit im Anionenverband direkt erklärt werden. Entsprechend zeigt die totale Zustandsdichte (Abb. 4 unten), dass die Fermi-Energie innerhalb (bzw. wegen der partiellen Besetzung von Ba-Zuständen leicht unterhalb) einer Pseudobandlücke liegt. Eine sehr ähnliche elektronische Situation wie in BaAlGe, d. h. ein geringer formaler Elektronen-Überschuss relativ zu den Ergebnissen der Elektronenbilanzen nach Zintl, zeigt sich auch bei den beiden neuen ternären Ge-reichen Verbindungen.

Die Elektronenbilanzen für die planaren Sechsringbänder lassen sich jeweils an die der Bänder in der elektronenpräzisen Phase Ba₃Al₂Ge₂ (s.o.) anschließen. Für die Cluster [AlGe4] (Ba5Al2Ge7) bzw. [Al₂Ge₃] (Ba₇Al₄Ge₉) bietet sich der Vergleich mit den binären Stanniden Ba₃Sn₅ oder der ternären Verbindung Ba₃Ge_{2.8}Sn_{2.2} [21] (Pu₃Pd₅-Typ) an, in denen die vergleichbaren Cluster voneinander isoliert sind. Reine binäre Germanide der Zusammensetzung A3Ge5 sind unbekannt, hier ist für A = Ba statt dessen die 3 : 4-Phase A₃Ge₄ stabil [21]. Der elektronische Stabilitätsbereich des Pu₃Pd₅-Strukturtyps erstreckt sich insgesamt von 26 VE/ M_5 (z. B. in Ba₃Sn₅) bis 24 VE/ M_5 (z. B. in La₃In₅) und liegt damit (bei formaler Rechnung des Anionenbauverbands als isolierte Cluster nach Wade) zwischen der arachno- (26 VE/M₅) und der nido- (24 VE/M₅) Form. EH- [21, 22] und LMTO-Rechnungen [21] der Erdalkalimetall-Stannide sowie die FP-LAPW-Rechnung von Ba₃Pb₅ [25] zeigen jedoch, dass die (Pseudo)-Bandlücke nicht bei 26 VE/M5 liegt, sondern in diesem Fall bereits antibindende Zustände besetzt sind.

Im Fall von Ba₅Al₂Ge₇ bestehen die Sechsringbänder aus einem Al- (dreibindig, Al⁻, vgl. BaAlGe) einem Ge- (zweibindig, Ge²⁻, vgl. BaGe) sowie zwei weiteren Ge⁰-Atomen/FE (trigonal planar, vgl. Graphit bzw. BaGa₂). Die M_5 -Cluster bestehen aus vier Ge- und einem Al-Atom. Da sie über eine Ecke weiter

verknüpft und nicht wie in Ba₃Sn₅ isoliert vorliegen, berechnet sich ihre Ladung (in Anlehnung an Ba₃Sn₅) formal zu [AlGe₄]⁶⁻. Daraus folgt, dass auf fünf Ba-Kationen (d. h. 10 positive Ladungen) nach Zintl/Wade insgesamt neun negative Ladungen des Anions kommen. Damit ergibt sich für Ba₅Al₂Ge₇ wie für BaAlGe ein ähnlicher leichter formaler Überschuss an Elektronen, der auch hier wiederum einerseits auf die partielle Besetzung von Ba-Zuständen, andererseits aber auch auf die leichte Population antibindender Zustände im Al/Ge-Teilverband zurückgeführt werden kann.

Die analoge Betrachtung von Ba₇Al₄Ge₉ führt auf Cluster $[Al_2Ge_3]^{6-}$ (zweifach verknüpft) und wiederum auf Bänder $[Al_2^-Ge_2^{2-}Ge_4^0]^{6-}$. Damit stehen hier den 14 positiven Ladungen der sieben Ba-Kationen formal 12 negative Ladungen des Polyanions gegenüber, und es entsteht wiederum ein geringer Elektronenüberschuss von 3.3 % (berechnet nach Zintl/Wade: 43 VE/FE, beobachtet: 44 VE/FE).

Die Ladungsdifferenz zu elektronenpräzisen Bindungsverhältnissen nach dem um die Wade-Regeln erweiterten Zintl-Konzept nimmt erwartungsgemäß insgesamt in der Reihe der Verbindungen Ba(Al/Ge)₂ bzw. benachbarter Phasen mit dem Ge-Gehalt kontinuierlich von BaAlGe (12.5 %, 9 statt nach Zintl 8 VE/FE) über Ba₇Al₄Ge₉ (3.3 %) und Ba₅Al₂Ge₇ (2.3 %, 62 statt 60 VE/FE) bis zur elektronenpräzisen Zintl-Phase (BaGe₂: 0 % [28]) ab.

Dank

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

- W. Harms, M. Wendorff, C. Röhr, Z. Naturforsch. 2007, 62b, 177.
- [2] I. N. Ganiyev, A. V. Vakhobov, T. D. Dzhurayev, *Russi-an Metallurgy Moskva* 1977, 175.
- [3] I. N. Ganiyev, A. V. Vakhobov, T. D. Dzhurayev, *Russi-an Metallurgy Moskva* 1978, 183.
- [4] B. Lorenz, J. Lenzi, J. Cmaidalka, R. L. Meng, Y. Y. Xue, C. W. Chu, *Physica C* **2002**, *383*, 191.
- [5] P. Adelmann, T. Wolf, R. Müller, G. Roth, Z. Kristallogr. 2005, Suppl. 22, 75.
- [6] M. Giantomassi, L. Boeri, G. B. Bechelet, *Phys. Rev. B* 2005, 72, 224512.
- [7] T. Björling, D. Noreus, K. Kansson, M. Andersson,

E. Leonova, M. Eden, U. Halenius, U. Häussermann, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7435.

- [8] N. L. Kutsenok, T. I. Yanson, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Metally* **1987**, 2, 204.
- [9] B. Eisenmann, M. Wendorff, M. Rhode, C. Röhr, Z. Anorg. Allg. Chem., in Vorbereitung.
- [10] M. Rhode, M. Wendorff, C. Röhr, Z. Kristallogr. 2006, Suppl. 24, 172.
- [11] M. L. Fornasini, Acta Crystallogr. 1975, C44, 1355.
- [12] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen (Göttingen), Germany 1997.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refi-

nement of Crystal Structures, University of Göttingen (Göttingen), Germany **1997**.

- [14] E. Gelato, E. Parthe, STRUCTURE TIDY, Program to standardize structure data, University Geneva, Geneva, Switzerland 1986.
- [15] R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, Z. Kristallogr. 2001, 216, 127.
- [16] 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 417662 (BaAlGe), 417661 (BaAl_{1.41}Ge_{0.59}), 417659 (Ba₅Al₂Ge₇) und 417660 (Ba₇Al₄Ge₉) angefordert werden (E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de).
- [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, (ISBN 3-9501031-1-2), TU Wien, Wien, Austria 2001.
- [18] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865.
- [19] A. Kokalj, J. Mol. Graphics Modelling 1999, 17, 176.
- [20] R. W. F. Bader, Atoms in Molecules. A Quantum Theory, Clarendon Press, Oxford 1994.
- [21] F. Zuercher, R. Nesper, S. Hoffmann, T. Fässler, Z. Anorg. Allg. Chem. 2001, 627, 2211.

- [22] M. T. Klem, J. T. Vaughey, J. G. Harp, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 2001, 40, 7020.
- [23] A. Widera, B. Eisenmann, H. Schäfer, K. Turban, *Z. Naturforsch.* **1977**, *32b*, 1592.
- [24] A. Betz, H. Schäfer, A. Weiss, Z. Naturforsch. 1967, 22b, 103.
- [25] M. Rhode, M. Wendorff, C. Röhr, Z. Anorg. Allg. Chem. 2006, 632, 1195.
- [26] A. Czybulka, B. Pinger, H.-U. Schuster, Z. Anorg. Allg. Chem. 1989, 579, 151.
- [27] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus JANA 2000, The crystallographic computing system, Institute of Physics, Praha, Czech Republic 2000.
- [28] A. Betz, H. Schäfer, A. Weiss, R. Wulf, Z. Naturforsch. 1968, 23b, 878.
- [29] M. N. Burnett, C. K. Johnson, ORTEP-III, ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1996.
- [30] M. Kroeker, L. W. Finger, B. H. Toby, DRAWXTL, An Open-Source Computer Program to Produce Crystal Structure Drawings, J. Appl. Crystallogr. 2007, 40, 188.
- [31] X-SHAPE (ver. 1.01), Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction 1.01, STOE & Cie, Darmstadt, Germany 1996.