$Sr_3Al_2Ge_4$, $Ca_{10}Al_6Ge_9$ und $Ca_{20}Al_6Ge_{13}$. Neue Aluminium-Germanide

$Sr_3Al_2Ge_4$, $Ca_{10}Al_6Ge_9$ and $Ca_{20}Al_6Ge_{13}$. New Aluminium Germanides

Marco Wendorff und Caroline Röhr

Institut für Anorg. und Analyt. Chemie, Univ. 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,* 1071 – 1082; received February 24, 2007

In the ternary systems Ca-Al-Ge and Sr-Al-Ge three germanides with new structure types have been synthesized from stoichiometric ratios of the elements. Their crystal structures were determined using single crystal X-ray data. In the structure of $Sr_3Al_2Ge_4$ (monoclinic, space group $C2/m$, a = 1267.6(4), b = 416.2(2), c = 887.4(3) pm, β = 110.37(2)°, Z = 2, $R1$ = 0.0354) Al-Ge sheets with Al in tetrahedral (*i. e.* Al^-) and Ge in threefold ψ-tetrahedral (*i. e.* Ge^-) coordination against Ge are present. Thus, the compound can be classified as an electron precise Zintl phase. This finding is verified by the result of a band structure calculation (within the FP-LAPW approach), that shows a distinct minimum of the total density of states at the Fermi level. The structure of $Ca_{10}Al_6Ge_9$ (trigonal, space group $R\bar{3}m$, a = 1398.45(14), c = 2107.4(3) pm, Z = 6, $R1$ = 0.0613) contains complicated sheets of trigonal planar building units $[AlGe_3]$ and $[AlGe_4]$ tetrahedra. The compound $Ca_{20}[Al_3Ge_6]_2[Ge]$ (hexagonal, space group $P6_3/m$, a = 1600.9(2), c = 458.48(7) pm, Z = 1, $R1$ = 0.0282) shows two planar trimers of $[AlGe_3]$ triangles of formula $[Al_3Ge_6]$ besides isolated Ge atoms (*i. e.* Ge^{4-}). The overall electron count of the latter compounds, that contain trigonal planar coordinated Al atoms and considerable multiple bond character of the Al-Ge bonds, shows a very small deviation from the Zintl concept, comparable to the one observed in other aluminium-germanides like SrAlGe.

Key words: Aluminium, Germanium, Zintl Phases

Einleitung

Die Strukturen der bekannten Aluminium-Germanide der Erdalkalimetalle (A^{II} = Ca, Sr, Ba) lassen sich zum großen Teil mit einfachen Elektronenzählregeln, d. h. mit dem Zintl-Konzept bzw. den Wade-Regeln erklären: $CaAl_2Ge_2$ ($CaAl_2Si_2$-Typ [1]) und die Normaltemperaturform von $BaAl_2Ge_2$ [2] (α-$BaCu_2S_2$-Typ) sind elektronenpräzise Zintl-Phasen mit Al^- und Ge^0 in tetraedrischer Koordination. Die Hochtemperaturform von $BaAl_2Ge_2$ ($BaZn_2P_2$-Typ, Al/Ge-Schichten [2]) enthält Polyanionen ähnlich denen in $BaAl_4$ ($ThCr_2Si_2$-Typ, Al/Ge-Raumnetz), die mit den erweiterten Wade-Regeln interpretiert werden können [3]. Die nicht elektronenpräzisen Phasen $A^{II}AlGe$ (A^{II} = Ca, Sr, Ba [4, 5]) kristallisieren mit geordneter AlB_2-Struktur (SrPtSb-Typ), wobei jedoch deutliche Phasenbreiten hin zu Al-reicheren Zusammensetzungen bestehen. Auf der Ge-reichen Seite des Schnitts $BaAl_2$ – $BaGe_2$ konnten kürzlich mit $Ba_5Al_2Ge_7$ und $Ba_7Al_4Ge_9$ zwei neuartige Phasen erhalten werden, in denen Strukturelemente des AlB_2-Typs bzw. die Ketten kantenverknüpfter Al/Ge-Sechsringe von $A^{II}_3Al_2Ge_2$ (geordneter Ta_3B_4-Typ [6, 7]) mit quadratisch-pyramidalen Clustern vergleichbar denen in Ba_3Sn_5 [8] zu komplizierten Bändern bzw. Schichten verknüpft sind [9]. Das Polyanion der Ca-reicheren Phase $Ca_3Al_2Ge_3$ [7] ist ein Raumnetz aus $[AlGe_4]$-Tetraedern, in dem Germanium als Ge^- sowohl in ψ-tetraedrischer als auch in planarer 3-facher Koordination sowie als zweibindiges Ge^{2-} vorliegt. Ebenfalls singulär ist die Phase $Ba_{10}Al_3Ge_7$ [10] mit isolierten, propellerförmigen Anionen.

Im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen zur Stabilität intermetallischer Phasen $A^{II}M_2$ [11] und $A^{II}M$ (M = Tetrel, Triel) konnten in den Systemen Ca/Sr-Al-Ge auf der Ge-reichen Seite dieser Schnitte drei weitere Phasen mit Strukturen neuen Typs dargestellt, strukturell charakterisiert und mit den o. g. bekannten Al-Germaniden hinsichtlich Struktur und Bindung vergleichend interpretiert werden.

Experimenteller Teil

Synthesen

Die Titelverbindungen wurden in Schmelzreaktionen aus den Elementen Calcium bzw. Strontium (Metallhandels-

0932–0776 / 07 / 0800–1071 $ 06.00 © 2007 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 1. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von $Sr_3Al_2Ge_4$, $Ca_{10}Al_6Ge_9$ und $Ca_{20}Al_6Ge_{13}$.

		$Sr_3Al_2Ge_4$	$Ca_{10}Al_6Ge_9$	$Ca_{20}Al_6Ge_{13}$
Kristallsystem		monoklin	trigonal	hexagonal
Raumgruppe		$C2/m$	$R\bar{3}m$	$P6_3/m$
		Nr. 12	Nr. 166	Nr. 176
Gitterkonstanten	a	1267.6(4)	1398.45(14)	1600.9(2)
[pm, °]	b	416.2(2)	a	a
	c	887.4(3)	2107.4(3)	458.48(7)
	β	110.37(2)	90	90
Volumen der EZ [10^6 pm^3]		438.9(3)	3569.2(7)	1017.6(2)
Z		2	6	1
Dichte (röntgenogr.) [g cm^{-3}]		4.60	3.39	3.15
Diffraktometer		Stoe IPDS-II		
		MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator		
Absorptionskoeffizient $\mu_{\mathrm{Mo}K\alpha}$ [mm^{-1}]		31.7	13.6	12.2
θ-Bereich [°]		2.5 – 29.2	1.9 – 29.2	2.5 – 29.3
Zahl der gemessenen Reflexe		1930	16244	13959
Zahl der unabhängigen Reflexe		646	1203	1027
R_{int}		0.0964	0.1301	0.0947
Korrekturen		Lorentz, Polarisation, Absorption [28]		
Strukturbestimmung		SHELXS-97 [12]		
Verfeinerung		SHELXL-97 [14]		
Zahl der freien Parameter		30	54	42
Goodness-of-fit an F^2		1.051	1.051	0.897
R-Werte [für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$]	$R1$	0.0354	0.0613	0.0282
	$wR2$	0.0841	0.1487	0.0497
R-Werte (alle Daten)	$R1$	0.0424	0.0771	0.0489
	$wR2$	0.0866	0.1564	0.0532
Restelektronendichte [e$^-$ 10^{-6} pm^{-3}]		1.2/−1.2	6.4/−2.3	0.8/−0.7

gesellschaft Maassen, Bonn, 99 %), Aluminium (ABCR Karlsruhe) und Germanium (ABCR Karlsruhe, 99.9 %) dargestellt. Hierzu wurden *ca.* 1.5 g der Elemente unter Argonatmosphäre in Tantal-Tiegel eingeschweißt, in Silitrohröfen auf 1475 K erhitzt und mit unterschiedlichen Abkühlprogrammen (s. u.) wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Charakterisierung wurden repräsentative Anteile der Proben unter Schutzgas fein gemörsert, in Kapillaren eingeschlossen und mit einem Transmissions-Pulverdiffraktometer-System (STADI P mit linearem PSD der Fa. Stoe & Cie., Darmstadt mit MoK_α-Strahlung) Pulverdiffraktogramme aufgenommen.

Zur Darstellung von $Sr_3Al_2Ge_4$ wurden 416.5 mg (4.754 mmol) Sr mit 64.3 mg (2.383 mmol) Al und 517.2 mg (7.125 mmol) Ge mit 200 K auf 1475 K erhitzt, zunächst mit 50 K/h auf 1375 K und anschließend langsam mit 5 K/h auf 1225 K, ab dieser Temperatur wieder mit einer größeren Kühlrate von 20 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Entsprechende Proben bestehen aus silber-metallischen Reguli, die unregelmäßig geformten Kristallbruchstücke zeigen rauhe, matte Oberflächen. Das Pulverdiffraktogramm des Probenquerschnitts lässt sich vollständig mit den in den Tab. 1 und 2 zusammengestellten kristallographischen Daten indizieren.

Die Synthese von $Ca_{10}Al_6Ge_9$ gelingt aus den der Zusammensetzung entsprechenden Anteilen der Elemente [z. B. 336.4 mg (8.393 mmol) Sr, 146.7 mg (5.437 mmol) Al, 517.0 mg (7.122 mmol) Ge] auch beim einfachen Abkühlen der Proben mit 20/K von 1475 K auf Raumtemperatur. Die metallisch hellglänzenden Proben enthalten $Ca_{10}Al_6Ge_9$ röntgenographisch phasenrein.

Auch die Darstellung von $Ca_{20}Al_6Ge_{13}$ gelingt phasenrein aus stöchiometrischen Proben z. B. bei Einwaage von 417.7 mg (10.422 mmol) Ca, 83.7 mg (3.102 mmol) Al und 496.3 mg (6.837 mmol) Ge mit dem für $Ca_{10}Al_6Ge_9$ beschriebenen Temperaturprogramm.

Kristallstrukturbestimmungen

Die Bestimmung der Kristallstruktur von $Sr_3Al_2Ge_4$ erfolgte an einem mattgrau glänzenden Kristallbruchstück, das unter getrocknetem Paraffinöl in eine Lindemann-Kapillare eingeschlossen wurde. Die auf einem Image-Plate Diffraktometer 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 (Programm SHELXS-97 [12]) und lieferte unmittelbar alle Atompositionen. Nach der Standardisierung der Daten [13] wurden alle Lagen mit anisotropen Auslenkungsparametern im Least-Squares-Verfahren verfeinert (Programm SHELXL-97 [14]). Der $R1$-Wert konvergiert dabei bei 3.54 %, die ermittelten kristallo-

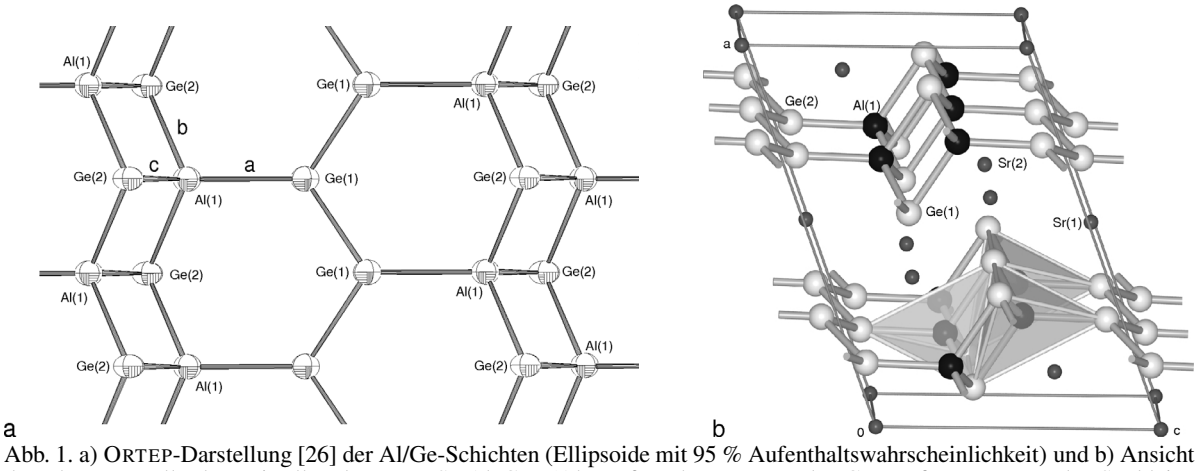

Abb. 1. a) ORTEP-Darstellung [26] der Al/Ge-Schichten (Ellipsoide mit 95 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) und b) Ansicht der Elementarzelle der Kristallstruktur von $Sr_3Al_2Ge_4$ (Al: große schwarze Kugeln; Ge: große graue Kugeln; Sr: kleine hellgraue Kugeln [27]).

Table 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [pm^2] in der Kristallstruktur von $Sr_3Al_2Ge_4$.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	$U_{äquiv.}$
Sr(1)	2a	0	0	0	152(3)
Sr(2)	4i	0.39452(6)	0	0.31336(9)	126(2)
Al(1)	4i	0.2953(2)	0	0.6509(3)	125(5)
Ge(1)	4i	0.71176(7)	0	0.05538(11)	123(2)
Ge(2)	4i	0.10664(7)	0	0.39132(11)	123(2)

graphischen Daten und Atomparameter sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt [15].

Die Beugungsbilder eines wie oben beschrieben präparierten Kristalls von $Ca_{10}Al_6Ge_9$ zeigten ein trigonal-rhomboedrisches Gitter hoher Laue-Klasse ohne weitere Auslöschungen. Damit kamen als Raumgruppen nur noch $R\bar{3}m$, $R3m$ und $R32$ in Betracht. In der zentrosymmetrischen Raumgruppe konnte die Struktur wiederum mit Direkten Methoden gelöst und anschließend wie oben für die Sr-Verbindung beschrieben standardisiert und verfeinert werden. Die Tab. 1 und 4 enthalten die verfeinerten Parameter (s. a. [15]).

Die Reflexe eines silberhell glänzenden Kristalls von $Ca_{20}Al_6Ge_{13}$ ließen sich mit einem hexagonalen Gitter niedriger Laue-Klasse indizieren. Aufgrund der Auslöschungsbedingung Reflexe 000l nur vorhanden für $l = 2n$ verblieben als mögliche Raumgruppen lediglich $P6_3/m$ und $P6_3$. Die Lösung der Struktur gelang in der Raumgruppe $P6_3/m$ wie für die beiden anderen Verbindungen beschrieben. Nach Verfeinerung der Positionen der Ca-, Al- und Ge(1/2)-Atome zeigten die Differenzelektronendichtekarten (wie in der isotypen Struktur von $K_{20}Ga_6As_{12.66}$ [16]) in den durch Ca(4) gebildeten Kanälen entlang 0,0,z erhebliche Restelektronendichte. Eine genaue Analyse dieser Differenzelektronendichte (Programm JANA [17]) zeigt, dass sie deutliche Maxima bei $0,0,\frac{1}{4}$ aufweist (*ca.* 25 $e^- \cdot 10^{-6}$ pm^{-3}), die jedoch entlang c so elongiert sind, dass auch zwischen ihnen bei $0,0,\frac{1}{2}$ noch eine Elektronendichte von 11 $e^- \cdot 10^{-6}$ pm^{-3} verbleibt. Der Abstand der Maxima beträgt $c/2 = 229.3$ pm, die über eine Elementarzelle, d. h. einen Kanal/FE aufsummierte Elektronenzahl entspricht exakt einem Ge-Atom. Da der Kanal von $Ca(4)^{2+}$-Kationen begrenzt wird, ist die statistische Besetzung der Maxima mit Ge (1 Ge/FE entsprechend 1/2 Ge/Kanal/EZ) kristallchemisch unmittelbar folgerichtig. Die resultierenden Atomabstände Ca-Ge (282.7 und 364.0 pm) und die Ge-Koordinationszahl von 9 sind im für die Verbindungsklasse zu erwartenden Bereich. Der etwas kurze Ca-Ge-Abstand, der *ca.* 15 pm kleiner ist als in verwandten Strukturen, wird offensichtlich durch eine geringe Modulation der Ca(4)-Position ausgeglichen, die sich in den leicht von isotroper Form abweichenden anisotropen Auslenkungsparameter dieser Lage widerspiegelt (s. Abb. 3a). Die statistische Kanalbesetzung folgt auch aus der Tatsache, dass die Kanalinhalte allein aufgrund des großen Abstands der Kanäle voneinander (Länge der a-Achse: 1600 pm) nicht miteinander ‚kommunizieren' können. Die Kanalfüllung ist kommensurabel mit dem Wirtsgitter; sehr lange belichtete Beugungsbilder zeigen weder Satelliten noch diffuse Streifen entlang c^*. Die abschließende Verfeinerung, bei der alle Atomparameter anisotrop behandelt wurden, konvergierte bei einem $R1$-Wert von 0.028, die Restelektronendichten sind kleiner als 1 $e^- \cdot 10^{-6}$ pm^{-3} (kristallographische Daten und Atomparameter s. Tab. 1 und 6 sowie [15]).

Bandstrukturrechnungen

Für $Sr_3Al_2Ge_4$ wurde die elektronische Struktur auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) nach dem LAPW (Line-

Tab. 3. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung $Sr_3Al_2Ge_4$ (Nr. vgl. Abb. 1a).

Atome		Abstand	Nr.	Hfk.	CN	Atome		Abstand	Nr.	Hfk.	CN
Sr(1)	– Ge(2)	325.8(2)		2×		Sr(2)	– Ge(1)	307.5(2)			
	– Ge(1)	329.5(1)		4×			– Ge(2)	327.8(1)		2×	
	– Ge(1)	385.3(1)		2×			– Al(1)	327.9(2)		2×	
	– Al(1)	388.2(2)		4×	12		– Ge(2)	335.1(1)		4×	9
Al(1)	– Ge(2)	251.8(2)	b	2×		Ge(1)	– Ge(1)	262.7(1)	c	2×	
	– Ge(1)	263.9(3)	a				– Al(1)	263.9(3)	a		
	– Ge(2)	268.1(3)	c				– Sr(2)	307.5(2)			
	– Sr(2)	327.9(2)		2×			– Sr(1)	329.5(1)		2×	
	– Sr(2)	383.4(3)					– Sr(2)	335.4(1)		2×	
	– Sr(1)	388.2(2)		2×	4+5		– Sr(1)	385.3(1)			3+6
Ge(2)	– Al(1)	251.8(2)	b	2×							
	– Al(1)	268.1(3)	c								
	– Sr(1)	325.8(2)									
	– Sr(2)	327.8(1)		2×							
	– Sr(2)	335.1(1)		2×	3+5						

ar Augmented Plane Wave) Verfahren (Programm WIEN2K [18]) berechnet. Der Austausch-Korrelations-Term wurde dabei in der GGA-Näherung (Generalized Gradient Approximation) nach Perdew, Burke und Ernzerhof [19] beschrieben (Muffin-Tin-Radien r_{MT} für alle Atome: 121.7 pm (2.3 a. u.); 234 k-Punkte/IBZ; Monkhorst-Pack Gitter: $12 \times 6 \times 12$; $r_{MT}k_{max} = 8.0$). Die totalen und partiellen Al- und Ge-Zustandsdichten, die per Integration über alle k-Punkte mit der Tetraedermethode berechnet wurden, sind in Abb. 4 dargestellt. Zur Analyse der Elektronendichten und Ladungsverteilung wurde der Bader-AIM-Formalismus [20] verwendet. Aufgrund der Komplexität der Strukturen bzw. der kristallographischen Fehlordnung ist für die beiden Ca-Verbindungen eine entsprechende Rechnung nicht möglich.

Ergebnisse und Diskussion

Strukturbeschreibungen

$Sr_3Al_2Ge_4$

Die Struktur von $Sr_3Al_2Ge_4$, die einen neuen Strukturtyp darstellt, enthält Al/Ge-Schichten $[Al_2Ge_4]^{6-}$, die in Abb. 1a in ORTEP-Darstellung und in (b) in ihrer Anordnung in der monoklinen Elementarzelle wiedergegeben sind. Die Al-Atome sind gemäß ionischer Zerlegung (s. u. zur Bindungssituation) als Al^- isoelektronisch zu Si oder Ge tetraedrisch von einem Ge(1)- und drei Ge(2)-Atomen koordiniert. Die Al-Ge-Abstände betragen zwischen 251.8 (Bezeichnung b in Abb. 1) und 268.1 (Bdg. c) pm, die Winkel am Al zwischen 102.1 und 121.5° (s. Tab. 3). Die Atome der beiden kristallographisch unterschiedlichen Ge-Positionen sind jeweils dreibindig, entsprechend einer Ladung von Ge^- und damit isoster zu den Elementen der V. Hauptgruppe: Ge(1) ist von zwei Ge(1)- und einem Al(1)-Atom koordiniert, die Bindungswinkel betragen zwischen 104.8 ($\angle_{Ge-Ge-Ge}$) und 120.9° ($\angle_{Al-Ge-Al}$), d. h. die Koordination liegt zwischen einer trigonal-planaren und einer flachen ψ-tetraedrischen Anordnung. Ge(2) ist ebenfalls dreifach koordiniert, die Winkel zu den drei Al-Nachbarn betragen 111.5 (1×) und 77.8° (2×), letztere sind dabei ungewöhnlich klein. Dies folgt jedoch unmittelbar aus der Anordnung der $[AlGe_4]$-Tetraeder, die – wie die Polyederdarstellung in Abb. 1b deutlich macht – so über gemeinsame Kanten zu Ketten verknüpft sind, dass Ge(2) je drei solchen Tetraedern gemeinsam angehört (Niggli-Formel: $Ge(1)AlGe(2)_{3/3}$). Diese Ketten verlaufen entlang der monoklinen b-Achse und sind so zueinander angeordnet, dass die Ge(1)-Atome untereinander ebenfalls Ketten ausbilden, die denen in SrGe [21] vergleichbar sind. Die Al(1)/Ge(2)-Ketten zeigen mit Vierringen ebenfalls ähnliche strukturelle Analogien zur binären Randphase $SrAl_2$ (KHg_2-Strukturtyp), in der gefaltete Leitern aus Al-Vierringen vorliegen. Zwischen diesen Al/Ge-Schichten befinden sich die Sr-Kationen, deren Koordinationszahlen 9 (Sr(2)) bzw. 12 (Sr(1)) betragen (Tab. 3) und damit, wie auch die Sr-Al/Ge-Abstände mit 307.5 bis 388.2 pm, im Rahmen derer entsprechender binärer Sr-Germanide bzw. ternärer -Al-Germanide liegen.

$Ca_{10}Al_6Ge_9$

Ebenfalls in einem neuen Strukturtyp kristallisiert die Erdalkalimetall-reichere Verbindung $Ca_{10}Al_6Ge_9$. In der rhomboedrischen Struktur liegen komplexe Al/Ge-Schichten vor: In Abb. 2c ist ein Ausschnitt aus einer der Schichten dargestellt, der die wesentlichen Strukturelemente zeigt: Al(1) ist wie die Al-Atome in $Sr_3Al_2Ge_4$ vierfach von Ge koordiniert.

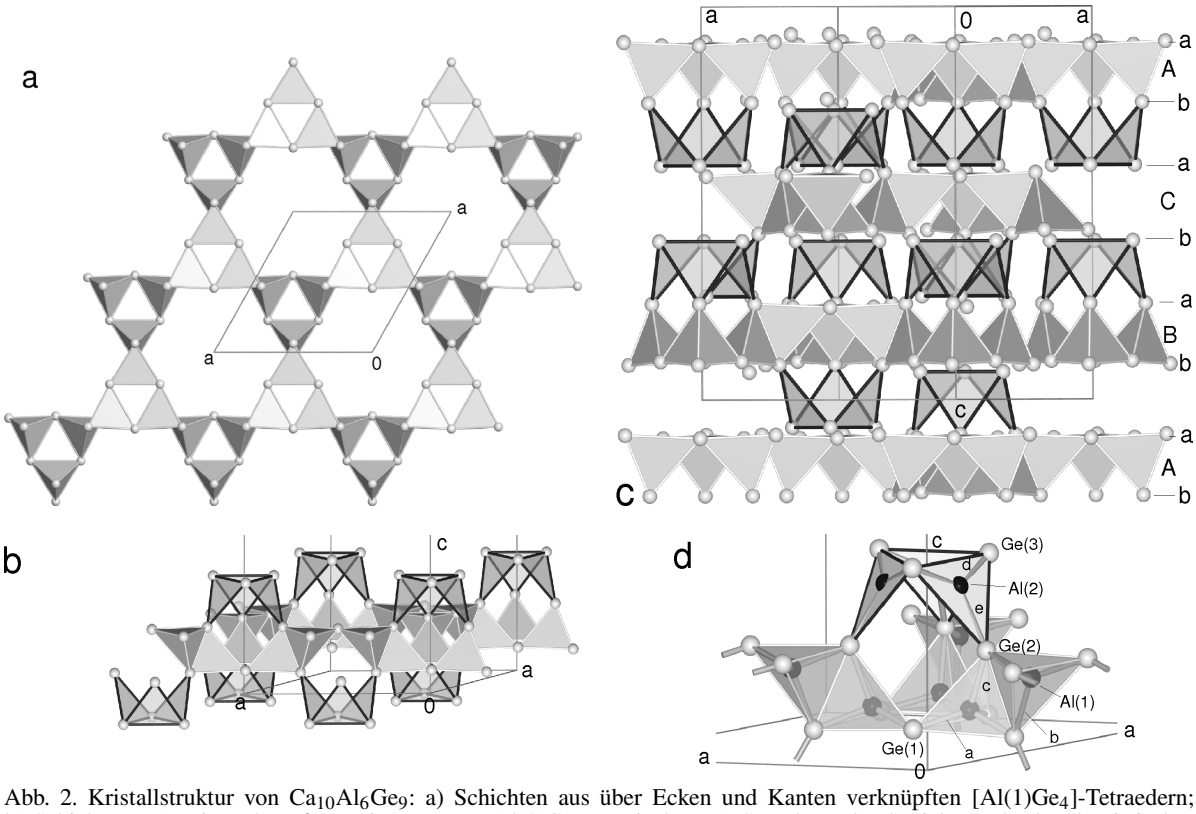

Abb. 2. Kristallstruktur von $Ca_{10}Al_6Ge_9$: a) Schichten aus über Ecken und Kanten verknüpften [Al(1)Ge_4]-Tetraedern; b) Schicht aus a) mit verknüpften Trimeren aus [Al(2)Ge_3]-Dreiecken; c) Stapelung der Schichten; d) charakteristisches Bauelement als Ausschnitt aus der Schicht (Al: große schwarze Kugeln; Ge: große graue Kugeln; transparente Dreiecke mit schwarzen Kanten: [Al(2)Ge_3]; Tetraeder mit hellen Kanten: [Al(1)Ge_4] [27]).

Die Al-Ge-Abstände sind mit 253.6 (Bdg. a) bzw. 265.2 pm (Bdg. c) vergleichbar (vgl. Tab. 5 und Abb. 2), die Koordination weicht mit Winkeln zwischen 86.9 und 123.1° noch stärker vom Tetraeder ab als in $Sr_3Al_2Ge_4$. Die Al(2)-Atome sind dagegen wie z.B. auch in SrAlGe [5] trigonal-planar von Germanium-Atomen umgeben (d_{Al-Ge} = 252.4 (Bdg. d) – 282.2 pm (Bdg. e); $\angle_{Ge-Al-Ge}$ = 114.9 bzw. 129.6°). Sowohl die Tetraeder um Al(1) als auch die Dreiecke um Al(2) sind über (damit zweibindige) Ge(1)- bzw. Ge(3)-Atome zu Dreiringen verknüpft. Diese beiden Dreiringe sind weiter über gemeinsame Ge(2)-Atome zu hexameren Baugruppen (doppelte Trimere aus je einem Tetraeder- und einem Dreieck-Dreiring) verknüpft. Diese Baugruppen sind über gemeinsame Tetraeder-Kanten weiter zu Schichten kondensiert (s. Abb. 2b). Alternativ lassen sich diese Schichten auch über die Verknüpfung der verzerrten [Al(1)Ge_4]-Tetraeder über Ecken (innerhalb der oben beschriebenen Trimere) und über gemeinsame Kanten zu den in Abb. 2a einzeln dargestellten Schichten beschreiben. An die Spitzen der Tetraeder, die alternierend auf die Ober- und Unterseite der Schicht weisen, sind dann die Dreiringe aus trigonal planar koordinierten [Al(2)Ge_3]-Dreiecken ankondensiert. Diese komplexen Schichten (Abb. 2b) sind entlang [001] in rhom-

Table 4. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [pm^2] in der Kristallstruktur von $Ca_{10}Al_6Ge_9$.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	$U_{äquiv.}$
Ca(1)	3*a*	0	0	0	183(11)
Ca(2)	3*b*	0	0	1/2	291(15)
Ca(3)	18*f*	0.29035(18)	0	0	179(5)
Ca(4)	18*h*	0.56998(12)	$-x$	0.08577(12)	213(5)
Ca(5)	18*g*	0.2947(2)	0	1/2	210(5)
Al(1)	18*h*	0.76310(14)	$-x$	0.20691(16)	137(7)
Al(2)	18*h*	0.4058(2)	$-x$	0.3098(2)	323(11)
Ge(1)	18*h*	0.56040(5)	$-x$	0.23547(6)	148(3)
Ge(2)	18*h*	0.46855(5)	$-x$	0.42257(5)	127(3)
Ge(3)	18*h*	0.44220(6)	$-x$	0.07016(8)	288(4)

Tab. 5. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung $Ca_{10}Al_6Ge_9$ (Nr. vgl. Abb. 2).

Atome		Abstand	Nr.	Hfk.	CN	Atome		Abstand	Nr.	Hfk.	CN
Ca(1) –	Ge(1)	329.8(1)		6×		Ca(2) –	Ge(3)	333.0(2)		6×	
–	Al(1)	354.3(3)		6×	12	–	Al(2)	348.9(4)		6×	12
Ca(3) –	Ge(1)	304.4(2)		2×		Ca(4) –	Ge(2)	292.4(1)		2×	
–	Ge(2)	305.0(1)		2×		–	Ge(3)	311.3(3)			
–	Al(2)	349.6(4)		2×		–	Al(2)	312.5(5)		2×	
–	Al(1)	355.2(3)		2×		–	Ge(1)	316.3(3)			
–	Ge(3)	357.0(2)		2×	10	–	Ge(3)	329.9(3)			
						–	Al(1)	346.2(4)		2×	9
Ca(5) –	Ge(3)	304.2(2)		2×		Al(1) –	Ge(1)	253.6(2)	a	2×	
–	Ge(1)	317.4(1)		2×		–	Ge(2)	258.5(4)	b		
–	Ge(2)	338.9(2)		2×		–	Ge(2)	265.2(4)	c		
–	Al(1)	344.3(3)		2×	8	–	Ca(5)	344.3(3)		2×	
						–	Ca(4)	346.2(4)		2×	
						–	Ca(1)	354.3(3)			
						–	Ca(3)	355.2(3)		2×	4+7
Al(2) –	Ge(3)	252.4(2)	d	2×		Ge(1) –	Al(1)	253.6(2)	a	2×	
–	Ge(2)	282.2(4)	e			–	Ca(3)	304.4(2)		2×	
–	Ca(4)	312.5(5)		2×		–	Ca(4)	316.3(3)			
–	Ca(2)	348.9(4)				–	Ca(5)	317.4(1)		2×	
–	Ca(3)	349.6(4)		2×	3+5	–	Ca(1)	329.8(1)			2+6
Ge(2) –	Al(1)	258.5(4)	b			Ge(3) –	Al(2)	252.4(2)	d	2×	
–	Al(1)	265.2(4)	c			–	Ca(5)	304.2(2)		2×	
–	Al(2)	282.2(4)	e			–	Ca(4)	311.3(3)			
–	Ca(4)	292.4(1)		2×		–	Ca(4)	329.9(3)			
–	Ca(3)	305.0(1)		2×		–	Ca(2)	333.0(2)			
–	Ca(5)	338.9(3)		2×	3+6	–	Ca(3)	357.0(2)		2×	2+7

boedrischer Stapelfolge | :A-B-C: | auf den Höhen $z \approx \frac{1}{6}$, $\frac{1}{2}$ und $\frac{5}{6}$ so angeordnet, dass die Dreiringe aus [Al(2)Ge_3]-Baugruppen jeweils in die Lücken der benachbarten Schichten hinein weisen. Insgesamt ergibt sich dadurch eine nur wenig verzerrte hexagonal dichte Packung der Ge-Atome, in der jede Schicht jeweils aus neun Ge/Elementarzelle aller drei kristallographischen Lagen besteht. Sechs dieser Ge_9-Schichten sind auf den Höhen $z \approx \frac{n}{12}$ (n = 1, 3, 5, 7, 9, 11) in hexagonaler Stapelfolge angeordnet (kleine Buchstaben in Abb. 2c).

Die Ca-Gegenionen, die in fünf unterschiedlichen kristallographischen Lagen zwischen die Ge/Al-Polyanionen-Schichten eingelagert sind, weisen Abstände zu den Polyanionen von 292.4 bis 357.0 pm und Koordinationszahlen zwischen 8 [für Ca(5)] und 12 [für Ca(2)] auf. Diese Werte sind konsistent mit den Abständen und Koordinationszahlen in anderen Ca-Germaniden (z.B. 303 pm in $CaGe_2$ [22]).

Die doppelten Trimere (Tetraeder- und Dreieck-Dreiring) lassen sich bei Berücksichtigung ihrer weiteren Verknüpfung über Ge-Kanten zu Schichten vollständig durch die Summenformel [(Al(1)$_3$Ge(1)$_3$-Ge(2)$_{3/2}$][Al(2)$_3$Ge(3)$_3$Ge(2)$_{3/2}$] beschreiben. Daraus folgt bei kovalenter Beschreibung des Al/Ge-Teilverbands für die Schicht pro Formeleinheit eine negative Ladung von 18 (3 $^{4b}Al^-$; 3 $^{3b}Al^-$; 3 $^{2b}Ge^{2-}$, 3 $^{2b}Ge^-$ und 3 $^{3b}Ge^-$). $Ca_{10}Al_6Ge_9$ ist also nicht exakt elektronenpräzise, da insgesamt zehn Calcium-Gegenionen pro Formeleinheit vorhanden sind. Eine entsprechende Abweichung zeigt auch die alternative Beschreibung (s. u. zur elektronischen Struktur) durch Zerlegung der Formeln in Sr^{2+} und Al^{3+} Kationen und dann isolierte Ge^{4-} Anionen. Diese Abweichung von der nach Zintl ermittelten Elektronenbilanz ist jedoch (im Sinne eines geringen formalen Elektronenüberschusses) nur gering und etwa vergleichbar mit derjenigen in anderen intermetallischen Phasen der Systeme A^{II}-Al-Ge (s. Diskussion und Tab. 8).

$Ca_{20}Al_6Ge_{13}$

$Ca_{20}Al_6Ge_{13}$ kristallisiert isotyp zu $K_{20}Ga_6As_{12.66}$ und $K_{20}Ga_6Sb_{12.66}$ [16]. In der flachen hexagonalen Elementarzelle befinden sich auf den Höhen $z = \frac{1}{4}$ (bei $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, z) bzw. $\frac{3}{4}$ (bei $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, z) isolierte planare Anionen, die denen in Boraten $B_3O_6^{3-}$ entsprechen, d. h. aus drei über gemeinsame Ge(1)-Ecken verknüpften Dreiecken [Al(1)Ge(1)$_2$Ge(2)] bestehen. In Abb. 3a sind diese Anionen (mit der Koordination ausgewählter Al/Ge-

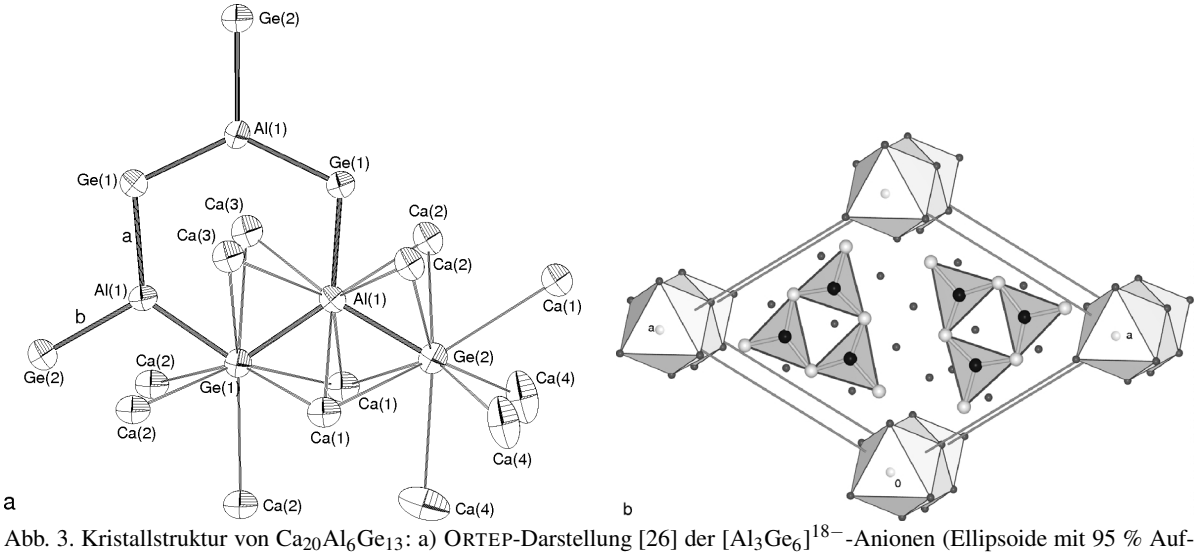

Abb. 3. Kristallstruktur von $Ca_{20}Al_6Ge_{13}$: a) ORTEP-Darstellung [26] der $[Al_3Ge_6]^{18-}$-Anionen (Ellipsoide mit 95 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit der Ca-Koordination eines Al(1)-, Ge(1)- und Ge(2)-Atoms; b) Ansicht der Elementarzelle (Al: große schwarze Kugeln; Ge: große graue Kugeln; Ca: kleine hellgraue Kugeln; transparente Dreiecke mit schwarzen Kanten: $[AlGe_3]$; hellgraue Ketten trigonaler Antiprismen: $[GeCa_6]$ [27]).

Atome durch Ca) in ORTEP-Darstellung gezeigt. Der Al-Ge-Abstand innerhalb des Sechsrings (Bdg. a) beträgt 249.4 pm (Tab. 7) und ist damit fast ebenso kurz wie der Wert in SrAlGe (248 pm). Die terminalen Al(1)-Ge(2)-Bindungen sind mit 252.2 pm nur wenig länger. Die weitere Koordination der Al- und Ge-Atome besteht aus sechs bzw. sieben Ca-Kationen mit Abständen Ca-*M* von 307.7 bis 346.2 pm. Wie in den isotypen Verbindungen $K_{20}Ga_6As_{12.66}$ verlaufen um die hexagonale *c*-Achse Kanäle, die aus über Flächen verknüpften flachen Ca_6-Antiprismen (gestauchten Oktaedern) bestehen. Die genaue Analyse der summierten Gesamtelektronenzahl und der Form der Elektronendichte (s. Experimenteller Teil) sowie die für die Struktur resultierenden Ge-Ca-Abstände von 283 pm (3×, nur wenig kleiner als in anderen Germaniden) und 364 pm (6×, nur wenig größer als in anderen Germaniden) zeigen, dass die Kanäle statistisch mit einem isolierten Ge-Atom pro Elementarzelle besetzt sind, im Mittel kommt innerhalb aller Kanäle auf zwei Elementarzellen ein Ge-Atom, und als Summenformel folgt damit $Ca_{20}[Al_6Ge_6]_2[Ge]$. Selbstverständlich kann aufgrund der Fehlordnung innerhalb der hexagonalen Kanäle eine möglicherweise vorliegende geringe Abweichung von dieser Stöchiometrie nicht ausgeschlossen werden. Nach ionischer Zerlegung in Ca-Kationen und isolierte Ge^{4-}-Anionen verbleibt für die planaren trimeren Anionen $[Al_3Ge_6]$,

Tab. 6. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [pm^2] in der Kristallstruktur von $Ca_{20}Al_6Ge_{13}$ (*: Besetzungsfaktor 1/2).

Atom	Wyckoff-Lage	*x*	*y*	*z*	$U_{äquiv.}$
Ca(1)	6*h*	0.39191(6)	0.26278(6)	1/4	162(2)
Ca(2)	6*h*	0.45159(7)	0.06493(7)	1/4	161(2)
Ca(3)	2*d*	2/3	1/3	1/4	166(3)
Ca(4)	6*h*	0.00200(7)	0.17758(9)	1/4	284(3)
Al(1)	6*h*	0.28254(9)	0.49939(10)	1/4	165(3)
Ge(1)	6*h*	0.15082(3)	0.53951(3)	1/4	149(1)
Ge(2)	6*h*	0.22781(3)	0.32177(3)	1/4	150(1)
Ge(3)*	2*a*	0	0	1/4	1310(2)

die als Ausschnitt der Struktur von SrAlGe angesehen werden können, eine negative Ladung von 18. Da diese komplexen Al-Ge-Anionen bei kovalenter Bindungsbetrachtung aus drei dreibindigen $^{3b}Al^-$-, drei zweibindigen $^{2b}Ge^{2-}$- und drei terminalen $^{1b}Ge^{3-}$-Atomen bestehen (insgesamt 15-), liegt hier wiederum ein formaler Elektronenüberschuss vor, der jedoch dem in SrAlGe, das mit trigonal planar koordiniertem Al vergleichbare Strukturelemente aufweist, entspricht.

Elektronische Struktur von $Sr_3Al_2Ge_4$

Die Ergebnisse der Bandstrukturrechnung von $Sr_3Al_2Ge_4$ zeigen die für Zintl-Phasen typische Pseudo-Bandlücke, ein deutliches Minimum der totalen Zustandsdichte (tDOS) bei der Fermi-Energie E_F (s. Abb. 4). Die partiellen Zustandsdichten (pDOS)

Tab. 7. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung $Ca_{20}Al_6Ge_{13}$ (*: aufgrund der Halbbesetzung der Position Ge(3) nicht relevant; **: Nr. vgl. Abb. 3).

Atome			Abstand	Nr.**	Hfk.	CN	Atome			Abstand	Nr.**	Hfk.	CN
Ca(1)	–	Al(1)	316.6(1)		2×		Ca(2)	–	Ge(1)	307.7(1)			
	–	Ge(1)	318.4(1)		2×			–	Al(1)	314.6(2)		2×	
	–	Ge(2)	320.5(1)					–	Ge(1)	318.9(1)		2×	
	–	Ge(2)	328.4(1)		2×	7		–	Ge(2)	328.0(1)		2×	7
Ca(3)	–	Al(1)	330.3(1)		6×		Ca(4)	–	Ge(3)	282.7(1)			
	–	Ge(1)	346.2(1)		6×	12		–	Ge(2)	308.2(1)		2×	
								–	Ge(2)	317.1(1)			
								–	Ge(3)	364.0(1)		2×	6
Al(1)	–	Ge(1)	249.4(1)	a	2×		Ge(1)	–	Al(1)	249.4(1)	a	2×	
	–	Ge(2)	252.2(2)	b				–	Ca(2)	307.7(1)			
	–	Ca(2)	314.6(1)		2×			–	Ca(1)	318.4(1)		4×	
	–	Ca(1)	316.6(1)		2×			–	Ca(3)	346.2(1)		2×	2+7
	–	Ca(3)	330.3(1)		2×	3+6							
Ge(2)	–	Al(1)	252.2(2)	b			Ge(3)	–	Ge(3)*	229.2(1)		2×	
	–	Ca(4)	308.2(1)		2×			–	Ca(4)	282.7(1)		3×	
	–	Ca(2)	328.0(1)		2×			–	Ca(4)	364.0(1)		6×	9
	–	Ca(1)	328.4(1)		2×	1+6							

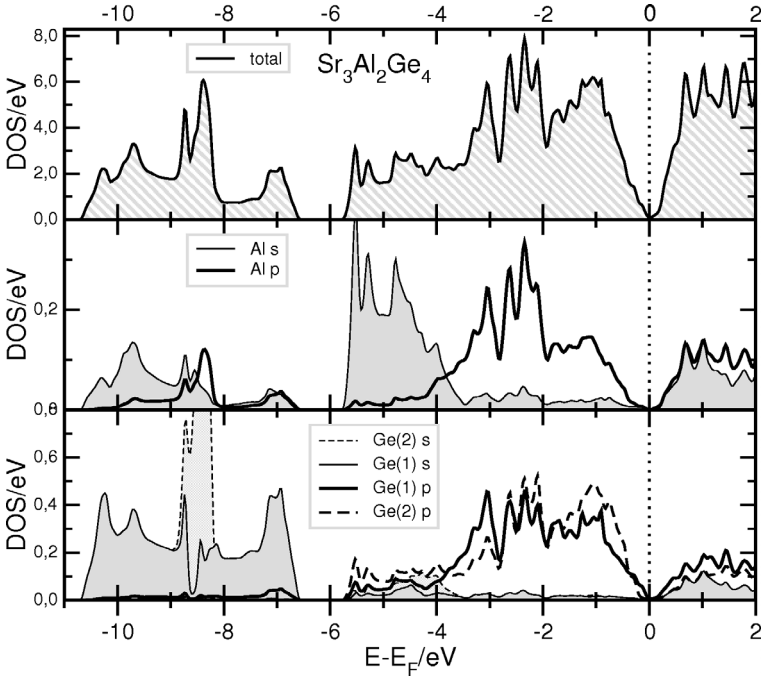

Abb. 4. Berechnete totale (oben) bzw. partielle Al- (Mitte) und Ge- (unten) Zustandsdichten in $Sr_3Al_2Ge_4$ (Energien in eV relativ zur Fermienergie E_F).

von Al und Ge zeigen, vergleichbar mit den Ergebnissen von Rechnungen an anderen Al-Germaniden wie z. B. $A^{II}AlGe$ und $A_3^{II}Al_2Ge_2$ [5, 9], für Ge eine weitgehende Separation der *s*- und *p*-artigen Zustände, während die Bindung von Al durch deutliche *sp*-Hybridisierung bestimmt wird. Die nichtbindenden *s*-Zustände von Ge(2), das keine Kontakte zu weiteren Ge-Atomen aufweist, liegen 8 bis 9 eV unterhalb E_F. Da die Ge(1)-Atome innerhalb der Kette direkt miteinander verknüpft sind, spalten die *s*-Zustände hier zu Bändern mittlerer Dispersion auf, die bindenden Zustände liegen zwischen −10.7 und −8.6, die antibindenden zwischen −8.6 und −6.6 eV. Den Valenzbandbereich (−5.8 . . . 0 eV) mit primär σ-bindenden Wechselwirkungen bilden die Al-*s*- (VB-Unterkante) sowie Ge- und Al-*p*-Zustände. Obwohl die Winkel an den beiden kristallographisch verschiedenen Ge-Atomen sehr unterschiedlich sind, ist sowohl die Ladung nach Zintl von −1 als auch die tDOS unmittelbar vergleichbar. Die nach dem Bader-Formalismus

[20] ermittelten Sr-Partialladungen sind mit *ca.* +1.3 typisch für die Werte in polaren elektronenpräzisen intermetallischen Phasen. Aufgrund der durch die große Elektronegativitäts-Differenz zwischen Al und Ge (Ge hat in der Tetrel-Reihe ebenso wie Ga in der Triel-Reihe eine ungewöhnlich hohe Elektronegativität) hervorgerufene Polarität der Al-Ge-Bindungen liegen die bindungskritischen Punkte jedoch sehr nahe beim Al und damit erhält Al, mit *ca. +1.5* ebenfalls eine deutlich positive formale Bader-Ladung. Die Lage auf den Al-Ge-Verbindungslinien und die hohe Elektronendichte dieser bindungskritischen Punkte zeigt jedoch – zusammen mit den erheblichen Al-Zustandsdichten unter E_F und der Überlappung der besetzen Al- und Ge-Zustände bzw. den gemischten Bandcharakteren – den deutlich kovalenten Charakter der Al-Ge-Bindung. Damit erscheint die für alle drei Titelverbindungen gewählte kovalente Beschreibung des gesamten Al-Ge-Polyanions nach Zintl angemessener als die alternative ionische Zerlegung in Sr- und Al-Kationen und Ge-Polyanionen (z. B. für $Sr_3Al_2Ge_4$ als Germanido-Aluminat(III) mit isolierten $[Ge(2)]^{4-}$-Anionen und einem Ketten-Anion $[Ge_{2/2}]^{2-}$). Für die zahlreichen bei gemeinsamer Betrachtung des Al-Ge-Teilverbands nach Zintl nicht mehr exakt elektronenpräzisen Verbindungen (s. Diskussion), ergeben sich selbstverständlich auch bei dieser alternativen Zerlegung in Sr/Al-Kationen und Germanid-Anionen identische Differenzen zwischen der Summe der Kationen- und Anionen-Ladungen. Der Bindungscharakter (Elektronegativitäts-Differenz und -Summe) in diesen Triel/Tetrel-Phasen ist insgesamt recht gut vergleichbar mit der Situation in den III-V-Halbleitern wie z. B. GaAs, das zwar i. a. als Galliumarsenid ionisch bezeichnet wird, bzgl. seiner elektrischen Eigenschaften, der geometrischen und elektronischen Struktur und den Bindigkeiten von Ga und As jedoch dem Silicium angeschlossen werden kann.

Vergleich der Erdalkalimetall-Aluminium-Germanide

Die drei neuen Verbindungen lassen sich in die Vielzahl bereits bekannter Aluminium-Germanide mit zum Teil sehr ungewöhnlichen Strukturen und komplizierten Bindungsverhältnissen einordnen. Hierzu sind in Tab. 8 alle bekannten Verbindungen, geordnet nach Al/Ge : *A*-Verhältnis, zusammengestellt. Die Elektronenbilanzen sind weitgehend konsistent, wenn sowohl den vierfach als auch den (ausschließlich trigonal planar) dreifach von Al/Ge koordinierten Al-Atomen eine

Tab. 8. Übersicht über intermetallische Phasen der Systeme (Ca/Sr/Ba)-Al-Ge mit Elektronenbilanzen nach Zintl/Wade (s. Text; * = diese Arbeit; [1] nach Wade in Analogie zu $BaAl_4$; [2] inkl. 6 der Cluster $[AlGe_4]^{6-}$; [3] inkl. 6 der Cluster $[Al_2Ge_3]^{6-}$).

allgem. Formel	(Al/Ge): *A*	Ge:Al	Verbindung	Struktur-Typ	beobachtet VE /FE	Ldg. Kat-ionen	Al 4b tet. -1	Al 3b tri. -1	0b -4	1b -3/-2	berechnet Germanium 2b -2/-1	3b tri. -1/0	3b ψ t. -1	4b 0	Ldg. An-ionen	VE /FE	Δ VE /FE
AAl_2Ge_2	4	1	$CaAl_2Ge_2$ [1]	$CaAl_2Si_2$	16	2	2	–	–	–	–	–	–	2	2	16	0 %
			$SrAl_2Ge_2$	$CaAl_2Si_2$	16	2	2	–	–	–	–	–	–	2	2	16	0 %
			RT-$BaAl_2Ge_2$ [2]	α-$BaCu_2S_2$	16	2	2	–	–	–	–	–	–	1	2	16	0 %
			HT-$BaAl_2Ge_2$ [2]	$BaZn_2P_2$	16	2									2^1	16	0 %
AAlGe	2	1	A = Ca, Sr, Ba	SrPtSb	9	2	–	1	–	–	–	1(0)	–	–	1	8	12.5 %
$Sr_3Al_2Ge_4$	2	1.5	$Sr_3Al_2Ge_4$*	eigener	28	6	2	–	–	–	–	–	4	–	6	28	0 %
$A_5Al_2Ge_7$	1.8	3.5	$Ba_5Al_2Ge_7$ [9]	eigener	44	10	–	1	–	–	1(-2)	2(0)	–	–	9^2	43	2.3 %
$A_7Al_4Ge_9$	1.86	2.25	$Ba_7Al_4Ge_9$ [9]	eigener	62	14	–	2	–	–	2(-2)	4(0)	–	–	12^3	60	3.3 %
$A_3Al_2Ge_3$	1.67	1.5	$Ca_3Al_2Ge_3$ [7]	eigener	24	6	2	–	–	–	1(-2)	2(-1)	–	–	6	24	0 %
$Ca_{10}Al_6Ge_9$	1.5	1.5	$Ca_{10}Al_6Ge_9$*	eigener	74	20	3	3	–	–	3(-2)+3(-1)	3(-1)	–	–	18	72	2.8 %
$A_3^{II}Al_2Ge_2$	1.33	1	A = Ca, Sr, Ba [6]	geo. Ta_3B_4	20	6	–	2	–	–	2(-2)	–	–	–	6	20	0%
$A_{10}Al_3Ge_7$	1	2.33	$Ba_{10}Al_3Ge_7$ [10]	eigener	57	20	–	3	–	3(-3)+3(-2)	–	1(-1)	–	–	19	56	1.8 %
$A_{20}Al_6Ge_{13}$	0.95	4.33	$Ca_{20}[Al_3Ge_6]_2[Ge]$*	eigener	110	40	–	6	1	6(-3)	6(-1)	–	–	–	34	104	5.8 %

einfach negative Ladung zugeordnet wird. Während dies für die tetraedrische Viererkoordination naheliegend ist, setzt diese Zuordnung bei der trigonal-planaren Umgebung die Bildung von *sp*-Hybriden und entsprechend Doppelbindungsanteile zu den Bindungspartnern voraus. Bei den Phasen $A_3Al_2Ge_2$ und AAlGe wird dies strukturell an den kurzen Al-Al- bzw. Al-Ge-Abständen sichtbar und ist durch die Ergebnisse theoretischer Rechnungen belegt [5]. Für die Verbindungen AAl_xGe_{2-x} mit erheblicher Phasenbreite x zeigen entsprechende Bandstrukturrechnungen, dass der gegenüber der Interpretation nach Zintl vorliegende Elektronenüberschuss primär mit der Besetzung von Zuständen der trigonal-planar koordinierten Al-Atome einhergeht [9] und diese damit formal auch höhere Ladungen als -1 annehmen können. Für die ein- bis dreibindigen Germanium-Atome hängt die Formalladung damit von den Al-Bindungspartnern ab: Werden Mehrfachbindungsanteile zu trigonal-planar koordinierten Al^--Nachbarn beobachtet, so erniedrigt sich die Ladung gegenüber der klassischen Rechnung nach Zintl um eins.

AM_4: Zweifelsfrei elektronenpräzise Zintl-Phasen sind die Normaltemperaturformen der A-armen Verbindungen AAl_2Ge_2 (A = Ca, Sr: $CaAl_2Si_2$-Typ [1]; A = Ba: α-$BaCu_2S_2$-Typ [2]), in denen Al ($^{4b}Al^-$) und Ge ($^{4b}Ge^0$) tetraedrisch koordiniert sind. LMTO-Rechnungen zeigen ausgeprägte Pseudo-Bandlücken, die elektronischen Leitfähigkeiten sind schlecht, aber von für Metalle typischer Temperaturcharakteristik. Die Hochtemperaturform von $BaAl_2Ge_2$ ($BaZn_2P_2$-Typ, Al/Ge-Schichten) enthält dagegen Polyanionen ähnlich denen in $BaAl_4$ ($ThCr_2Si_2$-Typ, Al/Ge-Raumnetz), die – wie in $BaAl_4$ [3] und bei vielen anderen elektronenarmen intermetallischen Phasen – nur mit dem um die Wade-Regeln erweiterten Zintl-Konzept interpretiert werden können. Entsprechend zeigen die Rechnungen auch hier eine Pseudo-Bandlücke, die Leitfähigkeit ist jedoch gegenüber der der RT-Form deutlich erhöht.

AM_2: Auch die im Rahmen dieser Arbeit dargestellte Ge-reiche Verbindung $Sr_3Al_2Ge_4$ ist mit tetraedrisch koordiniertem Al ($^{4b}Al^-$) und einem sehr ‚flach' (Ge(2)) und einem sehr ‚spitz' (Ge(1)) koordinierten Ge ($^{3b}Ge^-$) als einfache Zintl-Phase interpretierbar. Die mit FP-LAPW-Methoden bestimmte elektronische Struktur zeigt eine sehr ausgeprägte Pseudo-Bandlücke. Auch strukturell bestehen (gemäß $Sr_3Al_2Ge_4 = 2 * SrGe_2 + SrAl_2$) unmittelbar sichtbare Analogien zu den elektronenpräzisen binären Randverbindungen $SrGe_2$ und $SrAl_2$.

Dagegen sind die Phasen A^{II}AlGe [4, 5] (geordneter AlB_2-Typ), wie leicht am Vergleich mit der Zintl-Phase $BaGa_2$ [11] erkennbar wird, auch dann nicht elektronenpräzise, wenn der Doppelbindungsanteil der Al-Ge-Bindung, der auch strukturell an den sehr kurzen Al-Ge-Abständen (z. B. SrAlGe: d_{Al-Ge} = 247.9 pm) deutlich wird, berücksichtigt wird. Es bestehen ausgeprägte Phasenbreiten hin zu Al-reicheren Zusammensetzungen, d. h. geringeren Valenzelektronenzahlen. Bandstrukturrechnungen zu SrAlGe [5] und BaAlGe [9] sowie zu den entsprechenden Siliciden zeigen, dass bereits A- sowie auch Al-antibindende Zustände unter E_F liegen. Aus dieser partiellen Besetzung antibindender Zustände folgen die derzeit bei den entsprechenden Si-Verbindungen intensiv untersuchten interessanten physikalischen Eigenschaften wie z. B. die Supraleitfähigkeit [23].

Auf der Ge-reichen Seite des Schnitts $BaAl_2$ – $BaGe_2$ konnten mit $Ba_5Al_2Ge_7$ und $Ba_7Al_4Ge_9$ zwei neuartige Verbindungen erhalten werden, in denen die trigonal-planare Al/Ge-Koordination des AlB_2-Typs bzw. die Bauelemente von $A_3^{II}Al_2Ge_2$ mit Clustern analog denen in Ba_3Sn_5 zu komplizierten Bändern bzw. Schichten verknüpft sind [9]. Die Elektronenbilanzen dieser komplizierten Verbindungen zeigen nur sehr geringe Abweichungen von einer Rechnung nach Zintl und Wade (2.3 bzw. 3.3 %, s. Tab. 8), die hier (d. h. bei geringerem Al-Gehalt) deutlich geringer ausfallen als in den Al-reicheren Verbindungen SrAlGe und BaAlGe.

A_3M_5: Die Struktur der noch A-reicheren singulären Phase $Ca_3Al_2Ge_3$ [7] enthält ein Raumnetz aus [$AlGe_4$]-Tetraedern, dreibindige Ge-Atome sowohl in ψ-tetraedrischer als auch in trigonal planarer Koordination und zweibindige Ge-Atome. Da keine trigonal-planar koordinierten Al^--Atome vorliegen, zeigt eine klassische Ladungsbilanz, bei der auch das trigonal-planar koordinierte ^{3b}Ge als Ge^- berechnet wird, die vollständige Übereinstimmung der Zusammensetzung der Verbindung mit dem Zintl-Konzept. $Ca_{10}Al_6Ge_9$ ist nur wenig Ca-reicher und enthält die oben beschriebenen komplizierten Schichten und eine trigonal-planar koordinierte Al-Lage (Al(2)). Da keine Al-Al-Mehrfachbindungen (wie z. B. in $Sr_3Al_2Ge_2$) ausgebildet werden können, sind hier offensichtlich die benachbarten Ge(3)-Atome ($d_{Al(2)-Ge(3)}$ = 252.4 pm) mit Mehrfachbindungsanteilen, d. h. mit einer niedrigeren

Formalladung von −1 (statt −2 für einfache Zweibindigkeit), zu berücksichtigen. Die Elektronenbilanz zeigt damit eine minimale Abweichung von 2.8 % vom Zintl-Konzept.

A_3M_4: Noch elektronenreichere Anionen zeigen die Verbindungen $A_3^{II}Al_2Ge_2$ [6, 7], die für alle schweren Erdalkalimetalle (A^{II} = Ca, Sr, Ba) und auch mit Si [24] und Sn [25] als Tetrel bekannt sind. Die Strukturen enthalten ebene Bänder kantenverknüpfter $^1_\infty[Al_{2/2}Ge_2Al_{2/2}]$-Sechsringe. Die trigonal-planar koordinierten $^{3b}Al^-$ sind direkt miteinander über eine sehr kurze Al-Al-Bindung mit Doppelbindungscharakter verknüpft, so dass für die ^{2b}Ge-Brücken keine Mehrfachbindungsanteile mehr zu berücksichtigen sind; auch diese Verbindungen, die allerdings ebenfalls geringe Phasenbreiten zeigen [5], sind damit elektronenpräzise (2 Al^- und 2 Ge^{2-} auf 3 A^{2+}-Kationen).

Nahe bzw. bei der Zusammensetzung *AM* enthält die ungewöhnliche Verbindung $Ba_{10}Al_3Ge_7$ [10] isolierte, propellerförmige Anionen $Ge(AlGe_2)_3$ mit zentralem, trigonal planar koordiniertem Ge und drei ebenfalls trigonal-planar von Ge umgebenen $^{3b}Al^-$-Atomen. Da hier die Dreiecksebenen um das zentrale Ge-Atom und die Ebenen um die drei Al-Atome um 90° gegeneinander verdreht sind, sind Doppelbindungsanteile zum zentralen Ge ausgeschlossen, die Al-Ge-Bindung ist mit 266 pm auch ungewöhnlich lang. Daraus folgt jedoch, dass die drei Al-Atome zur Hälfte der sechs terminalen Ge-Atome Al-Ge-Mehrfachbindungen ausbilden (d_{Al-Ge} = 250 pm). Insgesamt ergibt sich damit gemäß $[Ge^-(Al^-Ge^{2-}Ge^{3-})_3]$ eine Gesamtladung für das Anion von 19-, was – verglichen mit der Ladung der 10 Ba-Kationen pro Formeleinheit – wiederum nur eine sehr geringe Abweichung vom Zintl-Konzept bedeutet, die im Bereich der Phasenbreiten z. B. von $Sr_3Al_2Ge_2$ liegt.

Ebenfalls trigonal planar koordiniertes Al, aber zusätzlich isolierte Zintl-Anionen Ge^{4-} liegen in der Struktur des neuen Germanids $Ca_{20}[Al_3Ge_6]_2[Ge]$ nebeneinander vor. Die Anionen $[Al_3Ge_6]^{18-}$ bilden einen direkten Ausschnitt aus der geordneten planaren Schicht z. B. in SrAlGe. Auch der Elektronenüberschuss gegenüber einem Sechsring mit konjugierten Doppelbindungen (Ladung: 15-), der sich in den kurzen Al-Ge-Abständen von 249.4 innerhalb der Sechsringe strukturell widerspiegelt, entspricht der Elektronendifferenz zwischen elektronenpräzisen Phasen wie $SrGa_2$ und der elektronenreicheren Verbindung SrAlGe.

Die Ladungsdifferenz korrespondiert damit nicht nur in diesen beiden Fällen, sondern auch für $Ba_5Al_2Ge_7$ und $Ba_7Al_4Ge_9$ mit dem Anteil an trigonal-planar koordiniertem Al in der Struktur. Im Fall der einfacheren Verbindungen wie SrAlGe und BaAlGe zeigen die Ergebnisse von Bandstrukturrechnungen in Übereinstimmung hiermit, dass vor allem antibindende Zustände mit Al-Charakter populiert sind, die Minima der totalen Zustandsdichten unter der Fermikante liegen, keine (Pseudo-)Bandlücken auftreten und damit die exakte Gültigkeit des Zintl-Konzeptes (auch bei Einbezug von Mehrfachbindungsanteilen) nicht erwartet werden kann.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Adolf-Messer-Stiftung für die großzügige finanzielle Unterstützung. Frau Prof. Dr. B. Eisenmann (TU Darmstadt) danken wir für die sehr anregende Diskussion und die kritische Durchsicht des Manuskripts.

[1] C. Kranenberg, D. Johrendt, A. Mewis, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 261.
[2] S. Leoni, W. Carrillo-Cabrera, W. Schnelle, Y. Grin, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 139.
[3] C. Zheng, R. Hoffmann, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41b*, 292.
[4] N. L. Kutsenok, T. I. Yanson, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Metally* **1987**, *2*, 204.
[5] B. Eisenmann, M. Wendorff, M. Rhode, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (in Vorbereitung).
[6] A. Widera, B. Eisenmann, H. Schäfer, K. Turban, *Z. Naturforsch.* **1977**, *32b*, 1592.
[7] G. Cordier, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *490*, 136.
[8] F. Zuercher, R. Nesper, S. Hoffmann, T. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2211.
[9] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 1059.
[10] A. Widera, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1977**, *32b*, 619.
[11] W. Harms, M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 177.
[12] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
[13] E. Gelato, E. Parthé, STRUCTURE TIDY, Program to standardize structure data, University of Geneva, Geneva (Switzerland) **1986**.
[14] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refi-

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

[15] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 417968 ($Sr_3Al_2Ge_4$), 417966 ($Ca_{10}Al_6Ge_9$) und 417967 ($Ca_{20}Al_6Ge_{13}$) angefordert werden (E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de).

[16] G. Cordier, H. Ochmann, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45b*, 277.

[17] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, JANA2000, The crystallographic computing system, Institute of Physics, Praha (Czech Republic) **2000**.

[18] 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, (ISBN3-9501031-1-2), TU Wien, Wien (Austria) **2001**.

[19] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.

[20] R. W. F. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, **1994**.

[21] A. Betz, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **1967**, *22b*, 103.

[22] H. J. Wallbaum, *Naturwissenschaften* **1944**, *32*, 76.

[23] P. Adelmann, T. Wolf, R. Müller, G. Roth, *Z. Krist. Suppl.* **2005**, *22*, 75.

[24] A. Widera, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1977**, *32b*, 1349.

[25] A. Widera, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1979**, *34b*, 1769.

[26] M. N. Burnett, C. K. Johnson, ORTEP-III, ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (USA) **1996**.

[27] L. W. Finger, M. Kroeker, B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 188.

[28] X-SHAPE (ver. 1.01), Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction 1.01, STOE & Cie, Darmstadt (Germany) **1996**.