

Neue gemischte Sr/Ba-Trielide $A^{\text{II}}\text{In}_xM_{1-x}^{\text{III}}$ ($M = \text{Ga}, \text{Al}$)

New Mixed Sr/Ba Trielides $A^{\text{II}}\text{In}_xM_{1-x}^{\text{III}}$ ($M = \text{Ga}, \text{Al}$)

Marco Wendorff und Caroline Röhr

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

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

Z. Naturforsch. **2008**, *63b*, 804–818; received March 2, 2008

A series of new ternary mixed Sr and Ba trielides of overall composition 1 : 1 was synthesized from stoichiometric quantities of the elements. The structures of the new compounds were determined using single crystal X-ray data. In the case of the Sr compounds, commensurately modulated new superstructures of the CrB type are formed in the In-rich part of the ternary system SrAl – SrGa – SrIn: The gallides, $\text{SrIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0.30$, orthorhombic, space group *Ima2*, $a = 1954.2(7)$, $b = 1305.6(4)$, $c = 1272.6(3)$ pm, $Z = 48$, $R1 = 0.0848$) are formed in the composition range $x = 0.20$ to 0.30 . The closely related aluminide $\text{SrIn}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0.04$, orthorhombic, space group *Pnna*, $a = 1280.1(7)$, $b = 1482.0(5)$, $c = 1308.7(5)$ pm, $Z = 36$, $R1 = 0.1164$) and the isotypic Zn compound $\text{SrIn}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}$ ($a = 1277.7(4)$, $b = 1489.9(3)$, $c = 1301.3(4)$ pm, $R1 = 0.0629$) also contain mainly In as the triele element. The structures, similar to CrB, contain zig-zag chains of two-bonded In-Ga/Al, in which the ordering of the trieles results in a strong wavelike form of the originally planar zig-zag chains. In contrast, no corresponding Ba compounds were formed. Instead, $\text{BaIn}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}$ (triclinic, space group $P\bar{1}$, $a = 661.1(3)$, $b = 679.4(2)$, $c = 712.4(3)$ pm, $\alpha = 69.13(3)$, $\beta = 77.14(3)$, $\gamma = 84.27(3)^\circ$, $Z = 2$, $R1 = 0.0557$) crystallizes with a new structure type and exhibits a planar rhomb-like anion with both two- and three-bonded In/Ga atoms. Attempts to obtain 1 : 1 compounds in-between BaAl and BaIn resulted in the formation of the 5 : 6 phases $\text{Ba}_5\text{In}_{6-x}\text{Al}_x$ ($x = 4.1/5.1$, hexagonal, space group *P6m2*, $a = 612.2(4)/608.6(1)$, $c = 1124.6(10)/1116.80(6)$ pm, $Z = 1$, $R1 = 0.0608/0.0147$) which are isotypic to $\text{Ba}_5M_5^{\text{III}}M^{\text{IV}}$ ($M^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ge}$; $M^{\text{IV}} = \text{Sn}, \text{Pb}$). Their structures contain isolated In anions (coordinated by 11 Ba atoms) and sheets of 3- and 4-bonded Al/In atoms similar to those known from the structures of Ba aluminides like Ba_3Al_5 .

Key words: Indium, Gallium, Aluminium, Trielides

Einleitung

Strukturchemie und chemische Bindung von polaren intermetallischen Phasen der schweren Erdalkalimetalle Ca, Sr und Ba (A^{II}) mit den Trielen Al, Ga und In (M^{III}) folgen nur in wenigen Fällen dem einfachen Zintl-Konzept. Ausgehend von den binären Di-trieliden $A^{\text{II}}M_2^{\text{III}}$, deren Strukturen von noch elektronenpräzisen Zintl-Phasen wie CaIn_2 [1, 2] (gestopfter hexagonaler Diamant), über den KHg_2 -Typ [3] (mit ebenfalls noch vierbindigen M^- -Anionen) und den AlB_2 -Strukturtyp (mit Graphit-analogen M -Netzen) bis hin zur kubischen Laves-Phase MgCu_2 (z. B. in CaAl_2 [4]) reichen, ermöglicht die systematische experimentelle Untersuchung von Phasenbreiten gemischter Trielide $A^{\text{II}}M_{1-x}^{\text{III}}M_x^{\text{III}}$ unter Einbezug der berechneten elektronischen Strukturen der Randphasen Einblicke in die für Stabilität und chemische Bindung ver-

gleichsweise einfacher polarer intermetallischer Phasen relevanten Parameter [5]. Entsprechende Untersuchungen der Monotrielide des Calciums CaM zeigten, dass auf dem Schnitt $\text{CaGa} - \text{CaIn}$, bei dem als Randverbindungen sowohl das Gallid CaGa (CrB-Typ [6–9]) als auch das Indid CaIn (eigener Strukturtyp [2]) bekannt sind, mit $\text{CaGa}_{0.84}\text{In}_{0.16}$ und $\text{CaGa}_{0.55}\text{In}_{0.45}$ komplizierte monokline Phasen mit nur sehr geringen Phasenbreiten auftreten, deren Strukturen – bedingt durch die partielle Ausordnung von Ga und In innerhalb der Zick-Zack-Ketten – kommensurabel modulierte Varianten des CrB-Typs von CaGa darstellen. Eine vergleichbare, ebenfalls monokline Phase tritt auch im System $\text{CaGa}_{1-x}\text{Al}_x$ für $x = 0.67$ auf [9].

Für die schwereren Erdalkalimetalle Strontium und Barium sind als 1 : 1-Verbindungen nur die Indide SrIn und BaIn bekannt [2], die aufgrund der Dreibindigkeit

Tab. 1. Einwaagen, Temperaturprogramme und im Pulverdiffraktogramm (PD) erkennbare Fremdphasen für ausgewählten Proben.

| Verbindung | A:In:M | A | | In | | M | | T _{max} [K] | Fremdphase nach PD |
|---|-----------------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------------------------|---|
| | | [mg] | [mmol] | [mg] | [mmol] | [mg] | [mmol] | | |
| SrIn _{0,70} Ga _{0,30} | 1 : 0.51 : 0.50 | 388.3 | 4.4305 | 254.6 | 2.2174 | 157.9 | 2.2648 | 1375 | SrGa ₂ |
| SrIn _{0,80} Ga _{0,20} | 1 : 0.10 : 0.90 | 442.2 | 5.0468 | 521.8 | 4.5445 | 35.5 | 0.5092 | 1375 | – |
| SrIn _{0,90} Zn _{0,10} | 1 : 0.68 : 0.32 | 705.3 | 8.0495 | 624.7 | 5.4407 | 170.6 | 2.6095 | 1125/1075 | Cr ₅ B ₃ -Typ |
| SrIn _{0,96} Al _{0,04} | 1 : 0.75 : 0.25 | 484.8 | 5.5330 | 477.3 | 4.1569 | 37.9 | 1.4046 | 1275 | Ca ₃ Ga ₅ -Typ |
| BaIn _{0,46} Ga _{0,54} | 1 : 0.67 : 0.34 | 618.7 | 4.5052 | 173.8 | 1.5137 | 210.6 | 3.0207 | 1175 | Ba ₅ Ga ₆ |
| BaIn _{0,60} Ga _{0,40} | 1 : 0.44 : 0.44 | 631.2 | 4.5962 | 230.5 | 2.0075 | 139.6 | 2.0023 | 1275 | – |
| Ba ₅ In _{1,9} Al _{4,1} | 1 : 0.51 : 0.50 | 660.7 | 4.8110 | 65.5 | 2.4275 | 277.5 | 2.4168 | 1375 | BaIn |
| Ba ₅ In _{1,9} Al _{4,1} | 1 : 0.20 : 1.01 | 733.0 | 5.3375 | 121.8 | 1.0608 | 144.8 | 5.3665 | 1375 | – |
| Ba ₅ In _{0,9} Al _{5,1} | 1 : 0.13 : 1.06 | 757.2 | 5.5137 | 83.1 | 0.7237 | 157.5 | 5.8372 | 1375 | Ba ₃ Al _{4,7} In _{0,3} |

von Indium formal noch den Zintl-Phasen zuzurechnen sind. Bei den leichteren Trieliden liegen nahe der 1 : 1-Zusammensetzung lediglich die 8 : 7-Aluminide und -Gallide (Sr/Ba)₈M₇^{III} vor [10].

Die in systematischen Untersuchungen der Schnitte SrIn – SrAl und SrIn – SrGa erhaltenen neuen Sr-Trielide SrIn_{1–x}(Ga/Al)_x liegen mit einem Ga-Gehalt von 20 bis 30 % bzw. einem Al-Gehalt von nur 4 % nahe der reinen In-Verbindung SrIn und zeigen, wie die o. g. gemischten Ca-Phasen, enge Verwandtschaft zum CrB-Typ einerseits, sind andererseits jedoch auch mit SrIn strukturell verwandt. In den Ba-Systemen werden bei entsprechenden Untersuchungen dagegen Phasen mit neuen bzw. bereits von gemischten Triel-/Tetreliden bekannten Polyanionen gebildet.

Experimenteller Teil

Synthesen

Die Titelverbindungen wurden in direkten Schmelzreaktionen aus den Elementen Barium oder Strontium (Metallhandels-gesellschaft Maassen, Bonn, 99 %) sowie Aluminium bzw. Gallium und Indium (ABCR Karlsruhe) erhalten. Jeweils insgesamt ca. 1.5 g der Elemente wurden dazu unter Argonatmosphäre in Tantal-Tiegel eingeschweißt, in Siltroröhröfen mit 200 K/h auf die in Tabelle 1 angegebenen Maximaltemperaturen erhitzt und ohne Haltezeit mit einer Abkühlrate von 20 K/h wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. In orientierenden Experimenten wurden zunächst jeweils Proben bei Trielverhältnissen von 1/3 und 2/3 auf den sechs binären Randschnitten der in Abb. 1 dargestellten ternären Systeme SrAl – SrGa – SrIn und BaAl – BaGa – BaIn angefertigt. Nach Kenntnis der Zusammensetzungen der vier neuen Indide wurden die jeweiligen Phasenbreiten mittels weiterer Proben eingegrenzt. Ausgewählte Probenzusammensetzungen sind zusammen mit den Ergebnissen der Phasenbestimmung durch Pulverdiffraktometrie (Transmissions-Pulverdiffraktometer-System STADI P mit linearem PSD der Fa. Stoe & Cie., Darmstadt mit MoK_α-

Strahlung) in Tabelle 1 zusammengestellt. Neben den unten ausführlich diskutierten Indiden zeigten die Untersuchungen des Schnitts SrAl – SrGa, dass über den gesamten Al/Ga-Bereich die 8 : 7-Verbindungen mit Ba₈Ga₇-Struktur auftreten, in denen eine röntgenographisch mittels Einkristalldaten ermittelte gleichmäßige Verteilung von Al und Ga auf der Tetraeder- und der Dreiring-Position vorliegt. Ausgehend von der Randphase Ba₈Ga₇ [10] reicht die Phasenbreite bei den Ba-Trieliden dagegen nur bis zu einem Al-Gehalt von ca. 20 %. Alle Proben bestehen aus silber-metallischen spröden homogenen Reguli, aus denen sich plättchenförmige (Sr-Verbindungen) bzw. unregelmäßig geformte (Ba-Phasen) Kristalle mit silberhell glänzenden Oberflächen präparieren lassen.

Kristallstrukturbestimmungen

Die Bestimmung der Kristallstrukturen der beiden Sr-Verbindungen SrIn_{1–x}(Ga/Al)_x erfolgte an metallisch glänzenden plättchenförmigen Kristallbruchstücken, die unter getrocknetem Paraffinöl in Kapillaren eingeschlossen wurden. Die auf einem Image-Plate Diffraktometer Stoe IPDS-II gesammelten und sorgfältig mit kleiner Intensitätsschwelle ausgelesenen Reflexe ließen sich in beiden Fällen mit großen orthorhombischen Zellen indizieren, die sich jeweils durch deutlich intensitätsschwächere Überstrukturreflexe aus der Elementarzelle des CrB-Strukturtyps ableiten lassen. Die Verhältnisse sind damit vergleichbar mit denen in den gemischten Ca-Trieliden, die ebenfalls in – hier allerdings monoklinen – Überstrukturvarianten des CrB-Typs kristallisieren [9].

Die Reflexstatistiken der orthorhombisch innenzentriert kristallisierenden Gallium-Verbindung zeigten eine zusätzliche zonale Auslöschungsbedingung, die die möglichen Raumgruppen auf *Imma* und *Ima2* einschränkten. Die Lösung der Struktur gelang in der azentrischen Raumgruppe mittels Direkter Methoden (Programm SHELXS-97 [11]) und lieferte unmittelbar alle acht Sr- und acht In-Positionen. Nach der Standardisierung der Daten (Programm STRUCTURE TIDY [12]) wurden diejenigen M-Atompositionen, bei

Tab. 2. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung der Titelverbindungen.

| Verbindung | $\text{SrIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ | $\text{SrIn}_{1-x}\text{Al}_x$ | $\text{SrIn}_{1-x}\text{Zn}_x$ | $\text{BaIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ | $\text{Ba}_5\text{In}_{6-x}\text{Al}_x$ | |
|---|--------------------------------|--------------------------------|--|--------------------------------|---|------------|
| x | 0.30(2) | 0.04(1) | 0.10(2) | 0.54(2) | 4.1(1) | 5.1(1) |
| Kristallsystem | orthorhombisch | | | triklin | hexagonal | |
| Raumgruppe | $Ima2$ | $Pnna$ | | $P\bar{1}$ | $P\bar{6}m2$ | |
| | Nr. 46 | Nr. 52 | | Nr. 2 | Nr. 187 | |
| Gitterkonstanten [pm, °] | | | | | | |
| a | 1954.2(7) | 1280.1(7) | 1277.7(4) | 661.1(3) | 612.2(4) | 608.6(1) |
| b | 1305.6(4) | 1482.0(5) | 1489.9(3) | 679.4(2) | – | – |
| c | 1272.6(3) | 1308.7(5) | 1301.3(4) | 712.4(3) | 1124.6(10) | 1116.8(1) |
| α | – | – | – | 69.13(3) | – | – |
| β | – | – | – | 77.14(3) | – | – |
| γ | – | – | – | 84.27(3) | – | – |
| Volumen der EZ [10^6 pm^3] | 3247(2) | 2483(2) | 2477.2(12) | 291.4(2) | 365.0(5) | 358.2(1) |
| Z | 48 | 36 | 36 | 2 | 1 | |
| Dichte (röntgenogr.) [gcm^{-3}] | 4.70 | 4.80 | 4.77 | 5.20 | 4.62 | 4.30 |
| Diffraktometer | | | Stoe IPDS-2 | | | Bruker CCD |
| | | | MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator | | | |
| Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm^{-1}] | 28.19 | 27.02 | 27.40 | 21.69 | 16.41 | 15.21 |
| θ -Bereich [°] | 1.9–29.3 | 2.1–25.0 | 2.1–29.4 | 3.1–30.0 | 1.8–29.3 | 1.8–35.6 |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 15283 | 14830 | 22740 | 6049 | 3694 | 12481 |
| Zahl der unabhängigen Reflexe | 4056 | 2190 | 3420 | 1692 | 447 | 701 |
| R_{int} | 0.195 | 0.312 | 0.180 | 0.090 | 0.212 | 0.044 |
| Korrekturen | | | Lorentz, Polarisation, Absorption (Multi-Scan) | | | |
| Strukturbestimmung | | | SHELXS-97 [11] | | | |
| Strukturverfeinerung | | | SHELXL-97 [13] | | | |
| Zahl der freien Parameter | 126 | 87 | 88 | 39 | | 20 |
| Goodness-of-fit on F^2 | 0.867 | 0.917 | 0.676 | 1.056 | 1.008 | 1.114 |
| $R1$ [für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$] | 0.085 | 0.116 | 0.063 | 0.056 | 0.061 | 0.015 |
| $wR2$ [für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$] | 0.212 | 0.186 | 0.162 | 0.116 | 0.141 | 0.030 |
| $R1$ (alle Daten) | 0.225 | 0.277 | 0.238 | 0.077 | 0.082 | 0.016 |
| $wR2$ (alle Daten) | 0.275 | 0.248 | 0.223 | 0.123 | 0.148 | 0.030 |
| Restelektronendichte [$\text{e}^- 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$] | 2.1/–3.9 | 3.2/–3.2 | 2.7/–1.9 | 1.3/–3.2 | 3.4/–1.7 | 0.9/–0.9 |

denen ungewöhnlich große Auslenkungsparameter auf eine Mischbesetzung mit In und Ga hinwiesen, zur statistischen Besetzung mit diesen beiden Elementen freigegeben, wobei die Atompositionen sowie die anisotropen Auslenkungsparameter gemeinsam verfeinert wurden (Programm SHELXL-97 [13]). Der $R1$ -Wert konvergierte bei 8.5 %, was in Anbetracht der zahlreichen intensitätsschwachen Überstrukturreflexe als noch sehr zufriedenstellend angesehen werden kann.

Die Al-Verbindung, die mit *ca.* 5 % nur sehr geringe Anteile an Aluminium enthält, sowie die Zn-Verbindung $\text{SrIn}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}$ zeigten eine gegenüber dem CrB-Typ verneunfachte orthorhombische, in diesem Fall allerdings primitive, Überstrukturzelle. Die drei weiteren zonalen Auslöschungsbedingungen (Reflexe $0kl$ nur vorhanden für $k+l=2n$, $h0l$ nur vorhanden für $h+l=2n$ und $hk0$ nur vorhanden für $h=2n$) wiesen eindeutig auf die Raumgruppe $Pnna$. Die Lösung, Standardisierung und Verfeinerung der Strukturen gelang wie oben für die Ga-Phase beschrieben. Im Fall der Al-Verbindung zeigen dabei nur die Lagen $M(2A)$ und $M(3B)$ signifikante Al-Gehalte, im Fall der Zn-Verbindung sind die Lagen $M(2A)$, $M(1B)$ und $M(2B)$ statistisch durch Zn und In besetzt. Wie in der Ga-Verbindung sind die R -Werte durch die Überstrukturproblematik beeinflusst.

Die Phasen im Zusammensetzungsbereich von $\text{BaIn}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}$ bis $\text{BaIn}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}$ zeigten ein triklinen Gitter. Die Lösung der Struktur gelang in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ wiederum durch Direkte Methoden. Bei der Verfeinerung der Parameter zeigten die beiden Anionen M im Fall einer In-Besetzung ungewöhnlich große, bei reiner Ga-Besetzung dagegen zu kleine Auslenkungsparameter, so dass auch hier eine statistische Besetzung beider Lagen vorliegt. Nach der Berücksichtigung dieser Ga/In-Mischbesetzung konvergierte der $R1$ -Wert bei 0.056 (für $\text{BaIn}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}$). Die Einkristalluntersuchungen weiterer Kristalle aus Ga- bzw. In-reicheren Proben zeigten stets sehr vergleichbare Ga/In-Verteilungen. In die Tabellen 2 und 3 sind exemplarisch die Parameter von $\text{BaIn}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}$ aufgenommen.

Alle phasenrein aus stöchiometrischen Proben erhältlichen silberhell glänzenden Kristalle der Phasen $\text{Ba}_5\text{In}_{6-x}\text{Al}_x$ zeigten hexagonale Beugungsmuster hoher Laue-Klasse ohne weitere Auslöschungsbedingungen. Die Abmessungen der Gitterkonstanten und die möglichen Raumgruppen wiesen auf Isotypie zu den kürzlich charakterisierten Barium-Al/Ga-Stanniden und -Plumbiden $\text{Ba}_5(\text{Al/Ga})_5(\text{Sn/Pb})$ [14]. Ausgehend von den entsprechenden Lageparametern konnten die Strukturen dreier

Tab. 3. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [pm^2] in der Kristallstruktur von $\text{SrIn}_{0.70}\text{Ga}_{0.30}$, $\text{SrIn}_{0.96}\text{Al}_{0.04}/\text{SrIn}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}$, $\text{BaIn}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}$ und $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Al}_{4.1}/\text{Ba}_5\text{In}_{0.9}\text{Al}_{5.1}$.

| Atom | In-Geh. [%] | Wyckoff-Lage | x | y | z | $U_{\text{äquiv.}}$ |
|--------|-------------|--------------|------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| Sr(1) | | 8c | 0.1131(3) | 0.1663(4) | 0.0857(5) | 457(13) |
| Sr(2) | | 8c | 0.1256(3) | 0.4892(3) | 0.0730(4) | 372(11) |
| Sr(3) | | 8c | 0.5123(2) | 0.3358(5) | 0.2829(5) | 455(13) |
| Sr(4) | | 8c | 0.6358(2) | 0.1595(5) | 0.0780(5) | 469(14) |
| Sr(5) | | 4b | 1/4 | 0.0188(7) | 0.2908(7) | 520(24) |
| Sr(6) | | 4b | 1/4 | 0.3288(7) | 0.2699(7) | 590(27) |
| Sr(7) | | 4b | 1/4 | 0.6578(6) | 0.2898(6) | 427(17) |
| Sr(8) | | 4a | 0 | 0 | 0.2896(8) | 550(22) |
| In(1A) | | 4b | 1/4 | 0.0282(5) | 0.0014(6) | 427(13) |
| In(2A) | | 4a | 0 | 0 | 0.0018(8) | 830(33) |
| M(3A) | 46(3) | 8c | 0.1246(2) | 0.4703(3) | 0.3613(3) | 351(12) |
| In(1B) | | 8c | 0.50580(18) | 0.3272(4) | 0.0005(4) | 547(13) |
| M(2B) | 60(6) | 4b | 1/4 | 0.3023(5) | 0.0025(7) | 370(28) |
| M(3B) | 67(5) | 8c | 0.1193(2) | 0.1888(5) | 0.3625(4) | 592(19) |
| M(4B) | 58(6) | 4b | 1/4 | 0.6625(4) | −0.0006(8) | 363(19) |
| M(5B) | 52(5) | 8c | 0.6307(2) | 0.1619(5) | 0.3629(5) | 590(24) |
| Sr(1) | | 8e | 0.3999(6)/0.3999(3) | 0.2685(4)/0.2659(2) | 0.5896(5)/0.5860(2) | 338(15)/425(7) |
| Sr(2) | | 8e | 0.6046(4)/0.6066(2) | 0.0720(5)/0.0748(2) | 0.0951(4)/0.0924(2) | 271(12)/433(6) |
| Sr(3) | | 8e | 0.1113(5)/0.1057(2) | 0.0873(6)/0.0844(2) | 0.2655(4)/0.2601(2) | 380(15)/447(7) |
| Sr(4) | | 8e | 0.0893(3)/0.0917(2) | 0.0946(5)/0.0925(2) | 0.5811(4)/0.5807(2) | 295(13)/444(6) |
| Sr(5) | | 4d | 0.3915(5)/0.3913(5) | 1/4 | 1/4 | 171(16)/493(13) |
| In(1A) | | 8e | 0.3212(3)/0.3205(2) | 0.0828(3)/0.0841(2) | 0.7157(2)/0.7219(1) | 284(9)/459(5) |
| M(2A) | 93(3)/79(4) | 4d | 0.6806(8)/0.6809(5) | 1/4 | 1/4 | 540(33)/620(17) |
| M(1B) | 100/85(2) | 8e | 0.3193(3)/0.3190(2) | 0.0770(3)/0.0804(2) | 0.0898(3)/0.0899(2) | 317(9)/455(7) |
| M(2B) | 100/82(2) | 8e | 0.3187(3)/0.3190(2) | 0.4114(3)/0.4138(2) | 0.0525(2)/0.0556(1) | 293(9)/456(7) |
| M(3B) | 88(3)/100 | 8e | 0.1798(6)/0.1804(3) | 0.2411(4)/0.2432(1) | 0.0741(4)/0.0809(2) | 442(21)/522(6) |
| Ba(1) | | 2i | 0.33541(13) | 0.22559(14) | 0.63750(12) | 446(2) |
| Ba(2) | | 2i | 0.23448(13) | 0.65760(13) | 0.04970(14) | 469(2) |
| M(1) | 46(1) | 2i | 0.21577(18) | 0.10824(18) | 0.18921(16) | 413(4) |
| M(2) | 47(2) | 2i | 0.1167(2) | 0.7712(2) | 0.55153(18) | 529(5) |
| Ba(1) | | 2g | 0 | 0 | 0.3337(3)/0.33067(2) | 292(6)/148(1) |
| Ba(2) | | 2i | 2/3 | 1/3 | 0.1996(2)/0.20255(3) | 417(7)/232(1) |
| Ba(3) | | 1c | 1/3 | 2/3 | 0 | 425(12)/215(1) |
| Al(1) | | 3k | 0.5128(10)/0.51248(16) | −x | 1/2 | 288(18)/185(3) |
| M(1) | 44(2)/0 | 2h | 1/3 | 2/3 | 0.3157(6)/0.3235(2) | 380(2)/176(2) |
| M(2) | 100/88(1) | 1a | 0 | 0 | 0 | 617(17)/265(2) |

Verbindungen mit $x = 4.1$, 4.4 und 5.1 direkt verfeinert werden, wobei die Sn/Pb-Position mit Indium besetzt wurde. Bei den In-reichen Phasen wiesen die Auslenkungsparameter der Al(2)-Atomlage (Pyramidenspitzen) unphysikalisch kleine Werte auf, die sich bei statistischer Besetzung dieser Lage mit In und Al normalisierten. Andererseits ist in der In-ärmsten Verbindung die isolierte In-Position zu geringen Anteilen statistisch mit Al besetzt. Insgesamt reicht die Phasenbreite damit von $\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Al}_{4.1}$ bis $\text{Ba}_5\text{In}_{0.9}\text{Al}_{5.1}$. Bei Untersuchungen im Al-reichen Gebiet des ternären Systems Ba-Al-In wurde zusätzlich die Bildung einer ternären Variante des Ba_3Al_5 -Typs [15, 16] beobachtet ($\text{Ba}_3\text{Al}_{4.7}\text{In}_{0.3}$: hexagonal, Raumgruppe $P6_3/mmc$, $a = 607.3(1)$, $c = 1467.6(3)$ pm, $R1 = 0.0413$), bei der ebenfalls die Pyramidenspitzen ober- und unterhalb der Al-Kagomé-Netze zu geringen Anteilen durch In substituiert sind.

Die kristallographischen Daten aller Verbindungen sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt (s. a. [17]).

Bandstrukturrechnungen

Die Berechnungen der elektronischen Bandstruktur und der Zustandsdichten (DOS) wurden für $\text{Ba}_5\text{Al}_5\text{In}$ und BaIn (als Modellsystem für die Struktur der gemischten Indide/Gallide $\text{BaIn}_{1-x}\text{Ga}_x$) mit der FP-LAPW-Methode (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) und mit der GGA-Näherung (Generalized Gradient Approximation) nach Perdew, Burke und Ernzerhof [18] mit dem Programm WIEN2K [19] durchgeführt. Die gewählten Muffin-Tin-Radien, die Zahl der k -Punkte sowie die ‚Cut-off‘-Energien sind zusammen mit ausgewählten Ergebnissen der Rechnungen in Tabelle 7 zusammengestellt. Als Kriterium für die Selbstkonsistenz wurde ein ‚Charge Distance‘

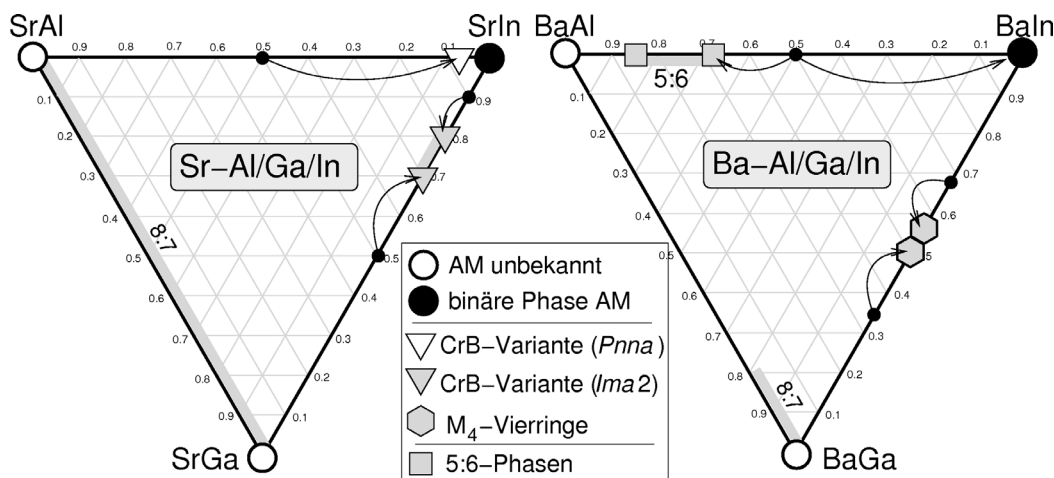


Abb. 1. Übersicht über Verbindungsbildung, Phasenbreiten und Proben in den ternären Systemen $A^{II}Al - A^{II}Ga - A^{II}In$ ($A^{II} = Sr, Ba$) (schwarze Punkte: ausgewählte Proben; weitere Symbole s. Legende).

von 0.00001 gewählt. Die Integration über die Brillouin-Zone zur Bestimmung der totalen (tDOS) und partiellen (pDOS) Zustandsdichten (s. Abb. 6) erfolgte mit der Tetraedermethode. Die Valenzelektronendichten (ρ_{val}) wurden mit einer Abschneide-Energie von -12 eV relativ zu E_F berechnet und mit dem Programm XCRYSDEN [20] analysiert. Die Ladungsverteilung zwischen den Atomen wurden mit einer Analyse der Elektronendichten nach dem Bader-AIM-Formalismus berechnet [21].

Für die beiden Sr-Verbindungen wurde wegen der statistischen Elementverteilung und der großen Elementarzellen auf eine detaillierte Analyse der elektronischen Strukturen verzichtet.

Ergebnisse und Diskussion

Die beiden Sr- und die beiden Ba-Verbindungen unterscheiden sich grundsätzlich: Für erstere setzt sich das von den gemischten Calcium-Monotrielen [9] bekannte Strukturprinzip fort: Ausgehend vom CrB-Typ bzw. von $SrIn$ (s. u.) führt der partiell geordnete Einbau von Aluminium bzw. Gallium in die Zick-Zack-Ketten zu neuen geordneten Varianten des CrB-Typs. In den Ba-Trielen treten dagegen einerseits völlig neue Strukturelemente auf (In/Ga), andererseits wird ein Strukturtyp beobachtet, der von gemischten Triel-/Tetreliden bekannt ist (In/Al).

Systeme Sr-In-Ga/Al: CrB-Varianten $SrIn_{1-x}(Ga/Al)_x$

Die neuen Strontium-Phasen $SrIn_{1-x}Ga_x$ und $SrIn_{1-x}Al_x$, die jeweils im In-reichen Zusammensetzungsbereich liegen (s. Abb. 1), setzen die Se-

rie gemischter Trielide mit CrB-Varianten, die für $A = Ca$ an anderer Stelle beschrieben sind [9], fort: Es handelt sich um kommensurabel modulierte Überstrukturvarianten des CrB-Typs. Die Zellvergrößerungen werden durch die Ausordnung der Triel-Atome bewirkt, die in beiden Fällen – wie bei den gemischten Ca-Monotrielen – zu einer deutlichen Wellung der im CrB-Typ ebenen M -Zickzack-Ketten führt.

Bei Substitution von 20 bis 30 % der In- durch Ga-Atome wird eine neue Überstrukturvariante des CrB-Typs stabilisiert, die in Abb. 2 exemplarisch für $SrIn_{0.70}Ga_{0.30}$ dargestellt ist. Hierbei sind die ausschließlich mit In besetzten Positionen als kleine dunkle Kugeln dargestellt, der jeweilige Ga-Gehalt (s. Tab. 3 oben) ist durch entsprechend variabel vergrößerte und aufgehellte Kugeln angedeutet. Die Abbildung zeigt eine Projektion auf die c -Achse, die der b -Richtung des Aristotyps CrB entspricht. Die Struktur enthält zwei kristallographisch unterschiedliche, leicht gewellte Zick-Zack-Ketten A und B (aufgebaut aus den M -Atomen $M(XA)$ bzw. $M(XB)$). In den A-Ketten wechseln reine In-Positionen (In(1A) und In(2A)) mit M -Lagen ab, die etwa zur Hälfte statistisch aus In- und Ga-Atomen bestehen. Die M - M -Abstände (s. Tab. 4) liegen im Bereich zwischen 303 und 305 pm und sind damit erwartungsgemäß nur wenig kürzer als typische In-In-Abstände (z. B. in $SrIn$: 308–343 pm) und länger als die Ga-Ga-Distanzen z. B. in $CaGa$ von 267 pm [9]. Die Ketten B bestehen aus fünf kristallographisch unterschiedlichen Positionen; jeweils drei relativ Ga-reiche Lagen mit In-Gehalten zwischen 52

Tab. 4. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung $\text{SrIn}_{0.70}\text{Ga}_{0.30}$.

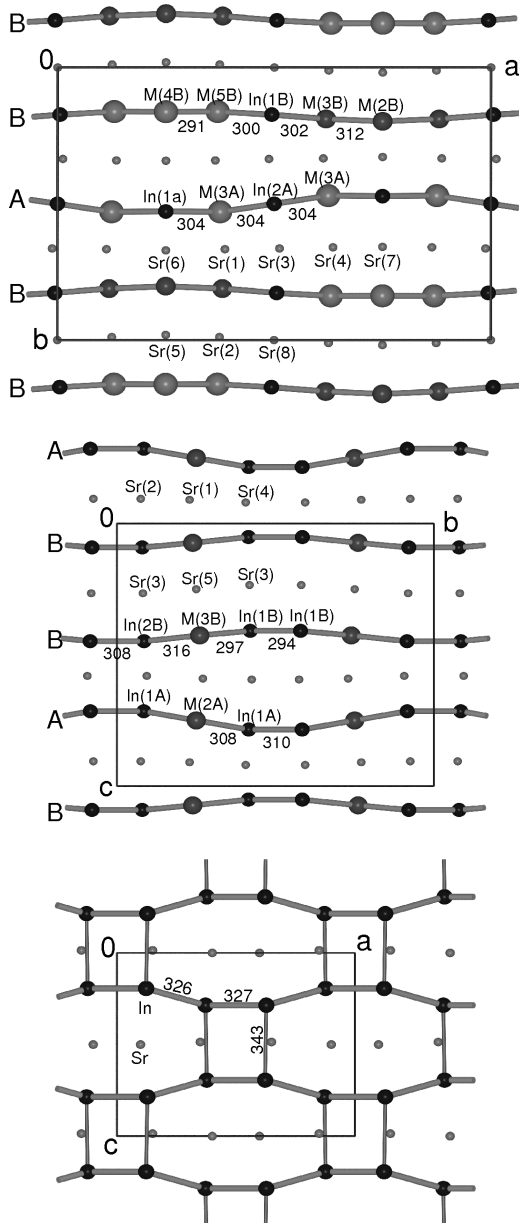
| Atome | Abst. | Hfk. | CN | Atome | Abst. | Hfk. | CN | Atome | Abst. | Hfk. | CN |
|--------|-----------------|-----------|-----|---------------|-----------------|-----------|-----|---------------|-----------------|-----------|-----|
| Sr(1) | – In(2A) | 327.7(7) | | Sr(2) | – <i>M</i> (4B) | 345.1(7) | | Sr(3) | – <i>M</i> (3A) | 335.2(7) | |
| | – In(1B) | 331.3(7) | | | – In(1B) | 345.2(7) | | | – <i>M</i> (3B) | 336.6(7) | |
| | – <i>M</i> (3A) | 337.4(7) | | | – In(1B) | 347.6(7) | | | – <i>M</i> (5B) | 339.7(7) | |
| | – <i>M</i> (2B) | 338.1(7) | | | – <i>M</i> (5B) | 350.0(8) | | | – In(1B) | 349.5(8) | |
| | – In(1A) | 340.0(7) | | | – <i>M</i> (3B) | 354.9(7) | | | – <i>M</i> (3A) | 349.6(7) | |
| | – <i>M</i> (3B) | 341.4(8) | | | – <i>M</i> (2B) | 355.9(7) | | | – In(2A) | 352.3(10) | |
| | – <i>M</i> (3B) | 353.7(8) | | | – <i>M</i> (3A) | 367.7(7) | | | – In(1B) | 359.8(9) | |
| | – Sr(8) | 404.2(9) | | | – Sr(6) | 407.1(10) | | | – Sr(1) | 414.8(7) | |
| | – Sr(6) | 414.3(7) | | | – Sr(3) | 415.4(8) | | | – Sr(2) | 415.4(8) | |
| | – Sr(3) | 414.8(7) | | | – Sr(1) | 422.5(7) | | | – Sr(4) | 423.3(7) | |
| | – Sr(5) | 420.5(9) | | | – Sr(3) | 429.0(8) | | | – Sr(2) | 429.0(8) | |
| | – Sr(2) | 422.5(7) | | | – Sr(7) | 428.6(9) | | | – Sr(3) | 431.3(2) | |
| | – Sr(4) | 427.9(8) | 7+7 | | – Sr(5) | 433.8(8) | | | – Sr(8) | 439.2(6) | 7+6 |
| | | | | | – Sr(8) | 436.5(8) | 7+8 | | | | |
| Sr(4) | – <i>M</i> (4B) | 337.4(7) | | Sr(5) | – <i>M</i> (5B) | 344.3(8) | 2× | Sr(5) | – <i>M</i> (3A) | 328.1(7) | 2× |
| | – In(1A) | 345.6(7) | | | – <i>M</i> (3B) | 350.4(8) | 2× | | – <i>M</i> (3B) | 335.5(8) | 2× |
| | – In(1B) | 349.5(7) | | | – <i>M</i> (4B) | 355.7(10) | | | – <i>M</i> (2B) | 341.9(3) | |
| | – In(2A) | 351.0(6) | | | – <i>M</i> (2B) | 356.5(3) | | | – <i>M</i> (2B) | 342.1(2) | |
| | – <i>M</i> (5B) | 359.7(8) | | | – In(1A) | 368.5(3) | | | – In(1A) | 348.7(2) | |
| | – <i>M</i> (5B) | 362.7(8) | | | – Sr(6) | 405.6(3) | | | – Sr(5) | 405.6(3) | |
| | – <i>M</i> (3A) | 370.9(8) | | | – Sr(1) | 420.5(9) | 2× | | – Sr(2) | 407.1(10) | 2× |
| | – Sr(5) | 421.2(10) | | | – Sr(4) | 421.2(0) | 2× | | – Sr(1) | 414.3(8) | 2× |
| | – Sr(3) | 423.3(7) | | | – Sr(2) | 433.8(8) | 2× | 7+7 | – Sr(7) | 430.2(2) | 7+6 |
| | – Sr(7) | 423.5(7) | | | | | | | | | |
| | – Sr(1) | 427.9(8) | | | | | | | | | |
| | – Sr(7) | 429.4(6) | | | | | | | | | |
| | – Sr(8) | 431.6(9) | 7+6 | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| Sr(7) | – <i>M</i> (5B) | 344.2(9) | 2× | Sr(8) | – <i>M</i> (5B) | 344.4(7) | 2× | | | | |
| | – <i>M</i> (4B) | 355.3(1) | | | – In(1B) | 350.8(10) | 2× | | | | |
| | – <i>M</i> (3A) | 358.1(7) | 2× | | – <i>M</i> (3B) | 351.7(7) | 2× | | | | |
| | – In(1A) | 362.6(10) | | | – In(2A) | 366.3(5) | | | | | |
| | – <i>M</i> (4B) | 369.6(2) | | | – Sr(1) | 404.2(9) | 2× | | | | |
| | – Sr(4) | 423.5(7) | 2× | | – Sr(4) | 431.6(9) | 2× | | | | |
| | – Sr(4) | 429.4(6) | 2× | | – Sr(2) | 436.5(8) | 2× | | | | |
| | – Sr(2) | 428.6(9) | 2× | | – Sr(3) | 439.2(6) | 2× | 7+8 | | | |
| | – Sr(6) | 430.2(2) | 7+7 | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| In(1A) | – <i>M</i> (3A) | 303.0(6) | 2× | In(2A) | – <i>M</i> (3A) | 304.6(7) | 2× | <i>M</i> (3A) | – In(1A) | 303.0(6) | |
| | – Sr(1) | 340.0(7) | 2× | | – Sr(1) | 327.7(7) | 2× | | – In(2A) | 304.6(7) | |
| | – Sr(4) | 345.6(7) | 2× | | – Sr(4) | 351.0(6) | 2× | | – Sr(6) | 328.1(7) | |
| | – Sr(6) | 348.7(12) | | | – Sr(3) | 352.3(10) | 2× | | – Sr(3) | 335.2(7) | |
| | – Sr(7) | 362.6(10) | | | – Sr(8) | 366(2) | | 2+7 | – Sr(1) | 337.4(7) | |
| | – Sr(5) | 368.5(13) | 2+7 | | | | | | – Sr(3) | 349.6(7) | |
| In(1B) | – <i>M</i> (5B) | 300.7(8) | | <i>M</i> (2B) | – <i>M</i> (3B) | 311.6(6) | 2× | <i>M</i> (3B) | – Sr(7) | 358.1(7) | |
| | – <i>M</i> (3B) | 301.8(6) | | | – Sr(1) | 338.1(7) | 2× | | – Sr(2) | 367.7(7) | |
| | – Sr(1) | 331.3(7) | | | – Sr(6) | 341.9(13) | | | – Sr(4) | 370.9(8) | 2+7 |
| | – Sr(2) | 345.2(7) | | | – Sr(6) | 342.1(12) | | | – In(1B) | 301.8(6) | |
| | – Sr(2) | 347.6(7) | | | – Sr(2) | 355.9(7) | 2× | | – <i>M</i> (2B) | 311.6(6) | |
| | – Sr(3) | 349.5(8) | | | – Sr(5) | 356.5(12) | | 2+7 | – Sr(6) | 335.5(8) | |
| | – Sr(4) | 349.5(7) | | | | | | | – Sr(3) | 336.5(7) | |
| | – Sr(8) | 350.8(10) | | | | | | | – Sr(1) | 341.4(8) | |
| | – Sr(3) | 359.8(9) | 2+7 | | | | | | – Sr(5) | 350.4(8) | |
| | | | | | | | | | – Sr(8) | 351.7(7) | |
| | | | | | | | | | – Sr(1) | 353.7(8) | |
| | | | | | | | | | – Sr(2) | 354.9(7) | 2+7 |

und 67 % (*M*(4B) und *M*(5B) bzw. *M*(2B) und *M*(3B)) sind durch In(1B)-Atome voneinander getrennt. Auch in diesen Ketten folgen die Intra-Ketten-Abstände

den Elementverteilungen: die *M-M*-Abstände innerhalb der Dreiergruppen sind mit 291 pm erwartungsgemäß kürzer als die Distanzen zu In(1B) (301–

Tab. 4 (Fortsetzung).

| Atome | Abst. | Hfk. | CN | Atome | Abst. | Hfk. | CN | Atome | Abst. | Hfk. | CN |
|-----------|-----------|----------|-----|------------|-----------|----------|-----|-------|-------|------|----|
| $M(4B)$ | – $M(5B)$ | 290.9(6) | 2× | $M(5B)$ | – $M(4B)$ | 290.9(6) | | | | | |
| – $Sr(4)$ | 337.4(7) | 2× | | – $In(1B)$ | 300.7(8) | | | | | | |
| – $Sr(2)$ | 345.1(7) | 2× | | – $Sr(3)$ | 339.7(7) | | | | | | |
| – $Sr(7)$ | 355.3(11) | | | – $Sr(7)$ | 344.2(8) | | | | | | |
| – $Sr(5)$ | 355.7(11) | | | – $Sr(5)$ | 344.3(8) | | | | | | |
| – $Sr(7)$ | 369.6(12) | | 2+7 | – $Sr(8)$ | 344.3(7) | | | | | | |
| | | | | – $Sr(2)$ | 350.0(8) | | | | | | |
| | | | | – $Sr(4)$ | 359.7(8) | | | | | | |
| | | | | – $Sr(4)$ | 362.7(8) | | 2+7 | | | | |



← Abb. 2. Vergleich der mit dem CrB-Typ verwandten Strukturen der gemischten Strontium-Trielide $SrIn_{1-x}Ga_x$ ($x = 0.30$, oben), $SrIn_{1-x}Al_x$ ($x = 0.04$, Mitte) und $SrIn$ (kleine graue Kugeln: Sr; große Kugeln: In (schwarz) bzw. In mit statistischen Ga/Al-Anteilen (nach Ga/Al-Gehalt heller und vergrößert dargestellt) [32]).

302 pm). Alle M -Atome der Ketten sind wie im CrB-Typ zusätzlich von sieben Sr-Kationen umgeben, die ein einfach überkapptes trigonales Prisma bilden. Die kürzesten Abstände M -Sr liegen mit 328 pm in einem mit binären Galliden (325–353 pm in Sr_8Ga_7 [10]) bzw. Indiden (341–378 pm in $SrIn$ [2]) vergleichbaren Bereich (s. Tab. 4). Die Ketten A und B liegen in b -Richtung wie im Aristotyp direkt übereinander; diese Kettenstapel folgen auf der Höhe $z + \frac{1}{2}$ versetzt identisch. In Abb. 4 ist zur besseren Übersicht jeweils nur eine Hälfte der Elementarzelle wiedergegeben. Für die übereinander liegenden Ketten eines Stapels ergeben sich durch die Wellung der Kettenebenen erhebliche Variationen in den M - M -Abständen. Die Art der Wellung ist hier nicht so eindeutig der Elementverteilung zuzuordnen wie in den ternären Ca-Ga-Trieliden, bei denen sich offensichtlich die elektronenreicheren Ga-reichen Bereiche der Ketten (wie z. B. auch die Ketten in $CaSi$) tendenziell 'ausweichen', während die In- bzw. Al-reicheren Kettenabschnitte (trotz der gegenüber Ga größeren Radien von In und Al) aufeinander zurücken [9]. Bei Betrachtung der größten Abstände zwischen den Ketten fällt jedoch auch hier auf, dass die Umgebung um die Lagen $M(4B)$, $M(5B)$ und $M(3A)$, d. h. um die Lagen mit hohen Ga-Gehalten, durch die Wellung der Kettenebenen jeweils deutlich aufgeweitet ist. Der kürzeste Inter-Ketten-Abstand von 358 pm besteht dagegen zwischen den Positionen $In(1A)$ und der In-reichen Lage $M(2B)$.

Die Al-arme In-Verbindung $SrIn_{0.96}Al_{0.04}$, die isotyp zur Zn-Phase $SrIn_{0.90}Zn_{0.10}$ [22] ist, zeigt gut vergleichbare Struktur motive: Wieder liegen zwei kristal-

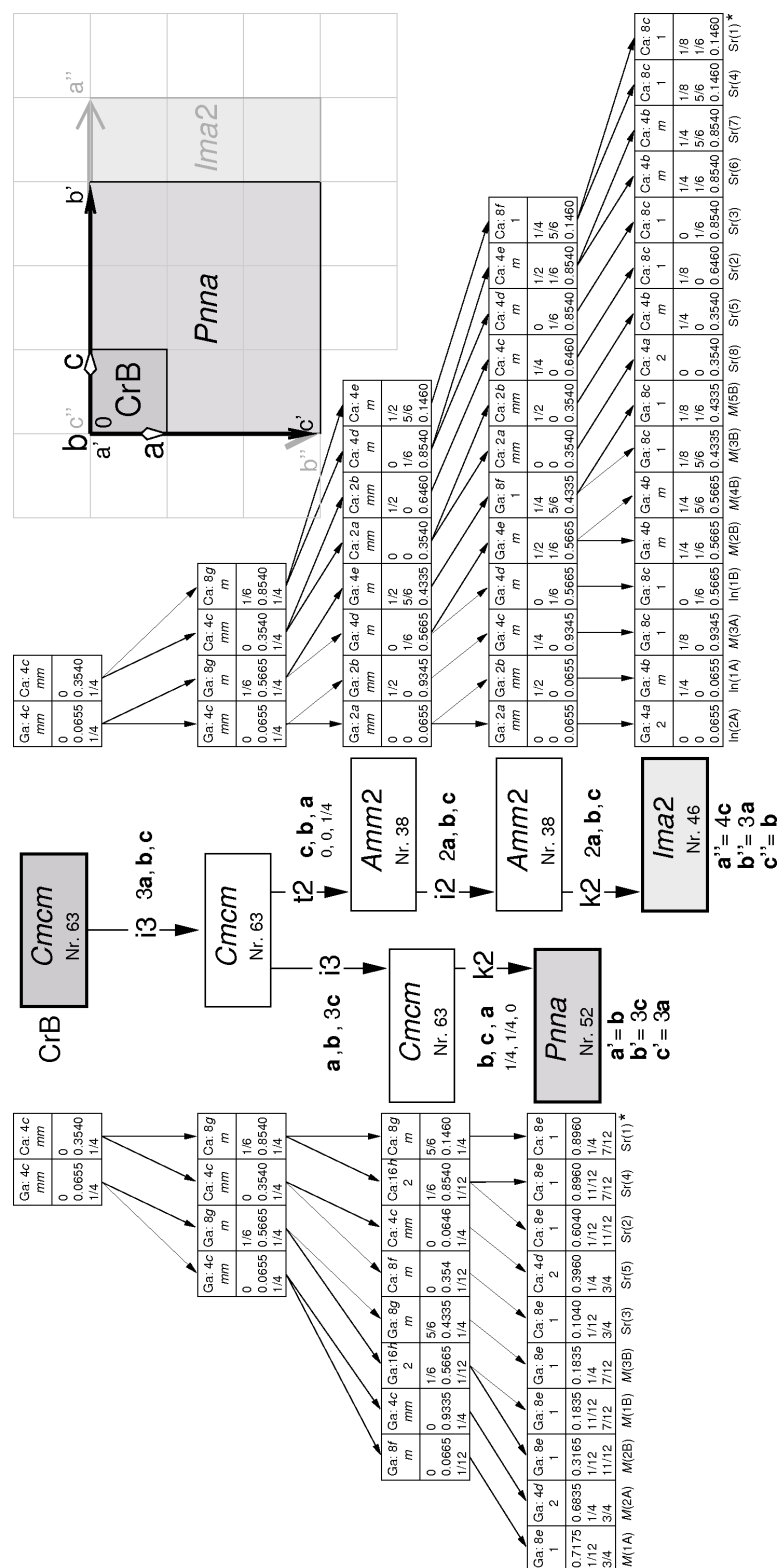


Abb. 3. Vereinfachte Darstellung der Gruppe-Unterguppe-Beziehung zwischen dem CrB-Typ (Raumgruppe Cmc/m) und den Kristallstrukturen von $\text{SrIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0.04, 0.30$, Raumgruppe $Ima2$) und $\text{SrIn}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0.04$, Raumgruppe $Pnma$); *: Zuordnung zu den standardisierten Daten aus Tab. 3 nach in den jeweiligen Raumgruppen zulässigen Ursprungsverschiebungen von $0,0, \frac{1}{2}$ ($Pnma$) bzw. $0,0,0,0655$ ($Ima2$).

Tab. 5. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in den Kristallstrukturen der Verbindungen $\text{SrIn}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}$ und $\text{SrIn}_{0.96}\text{Al}_{0.04}$.

| Atome | Abstände | | CN | Atome | Abstände | | Hfk. CN | Atome | Abstände | | CN |
|--------|-----------------|-----------------|--------------|-------|-----------------|-----------------|---------------|-------|-----------------|-----------------|---------------|
| | $M = \text{Zn}$ | $M = \text{Al}$ | | | $M = \text{Zn}$ | $M = \text{Al}$ | | | $M = \text{Zn}$ | $M = \text{Al}$ | |
| Sr(1) | – In(1A) | 339.0(4) | 336.4(8) | Sr(2) | – M(1B) | 344.6(4) | 341.8(7) | Sr(3) | – M(3B) | 343.4(4) | 341.2(9) |
| | – M(1B) | 339.9(4) | 343.7(7) | | – M(2A) | 345.3(3) | 346.6(7) | | – M(1B) | 344.3(4) | 346.5(8) |
| | – M(2B) | 341.1(4) | 341.3(7) | | – M(3B) | 350.2(4) | 348.0(8) | | – M(3B) | 345.5(4) | 349.8(9) |
| | – In(1A) | 350.4(4) | 351.7(8) | | – In(1A) | 351.0(4) | 350.7(7) | | – M(1B) | 351.2(4) | 352.2(7) |
| | – M(2A) | 352.7(6) | 351.6(11) | | – M(1B) | 360.6(4) | 365.3(7) | | – M(2B) | 362.5(4) | 356.7(7) |
| | – M(3B) | 354.9(4) | 354.2(10) | | – In(1A) | 365.1(4) | 372.2(6) | | – M(2B) | 363.0(4) | 364.3(8) |
| | – M(3B) | 358.7(5) | 359.2(11) | | – M(1B) | 367.5(4) | 366.3(6) | | – In(1A) | 365.2(4) | 372.2(8) |
| | – Sr(3) | 412.6(5) | 414.6(9) | | – Sr(3) | 421.3(4) | 426.4(9) | | – Sr(1) | 412.6(5) | 414.6(9) |
| | – Sr(4) | 416.9(4) | 418.4(8) | | – Sr(1) | 424.2(4) | 427.7(8) | | – Sr(4) | 417.8(3) | 414.1(6) |
| | – Sr(3) | 412.6(5) | 425.8(10) | | – Sr(2) | 426.2(6) | 423.3(11) | | – Sr(4) | 419.6(4) | 423.0(9) |
| | – Sr(4) | 416.9(4) | 474.0(9) | | – Sr(4) | 426.7(4) | 425.6(7) | | – Sr(2) | 421.3(4) | 426.4(9) |
| | – Sr(2) | 424.2(4) | 427.7(8) | | – Sr(2) | 428.9(6) | 429.2(11) | | – Sr(1) | 427.1(5) | 425.8(10) |
| | – Sr(3) | 427.1(5) | 427.1(5) | | – Sr(5) | 431.1(5) | 430.2(7) | | – Sr(5) | 440.7(5) | 432.7(7) |
| | – Sr(1) | 429.5(6) | 423.5(12) | | – Sr(1) | 443.7(4) | 445.9(9) | 7+7 | – Sr(3) | 446.3(7) | 439.4(14) 7+7 |
| | – Sr(5) | 438.0(3) | 445.4(6) | | | | | | | | |
| | – Sr(2) | 443.7(4) | 450.0(7) 7+9 | | | | | | | | |
| Sr(4) | – M(2B) | 339.7(4) | 341.8(6) | Sr(5) | – M(1B) | 340.3(3) | 343.8(5) 2× | | | | |
| | – In(1A) | 340.0(4) | 336.6(7) | | – M(3B) | 348.2(6) | 355.8(8) 2× | | | | |
| | – M(2B) | 340.4(4) | 343.7(7) | | – M(2B) | 363.5(3) | 364.3(4) 2× | | | | |
| | – M(2A) | 341.4(4) | 339.9(7) | | – M(2A) | 370.0(8) | 370.1(13) | | | | |
| | – M(3B) | 342.0(4) | 337.5(8) | | – Sr(4) | 411.3(5) | 407.4(7) 2× | | | | |
| | – In(1A) | 345.4(4) | 336.6(7) | | – Sr(2) | 431.1(5) | 430.2(7) 2× | | | | |
| | – M(2B) | 350.2(4) | 343.7(7) | | – Sr(1) | 438.0(3) | 445.4(6) 2× | | | | |
| | – Sr(5) | 411.3(5) | 407.4(7) | | – Sr(3) | 440.7(4) | 432.7(7) 2× | 7+8 | | | |
| | – Sr(1) | 416.9(4) | 418.4(8) | | | | | | | | |
| | – Sr(3) | 417.8(3) | 414.1(6) | | | | | | | | |
| | – Sr(4) | 418.4(6) | 419.5(12) | | | | | | | | |
| | – Sr(3) | 419.6(4) | 423.0(9) | | | | | | | | |
| | – Sr(2) | 426.7(4) | 425.6(7) 7+6 | | | | | | | | |
| In(1A) | – M(2A) | 306.9(4) | 309.6(7) | M(2A) | – In(1A) | 306.9(4) | 309.6(7) 2× | | | | |
| | – In(1A) | 308.6(5) | 305.7(10) | | – Sr(4) | 341.4(4) | 339.9(7) 2× | | | | |
| | – Sr(1) | 339.0(4) | 336.4(8) | | – Sr(2) | 345.3(3) | 346.6(7) 2× | | | | |
| | – Sr(4) | 340.0(4) | 336.6(7) | | – Sr(1) | 352.7(6) | 351.6(11) 2× | | | | |
| | – Sr(4) | 345.4(4) | 345.7(6) | | – Sr(5) | 370.0(8) | 370.1(13) 2+7 | | | | |
| | – Sr(1) | 350.4(4) | 351.7(8) | | | | | | | | |
| | – Sr(2) | 351.0(4) | 350.7(7) | | | | | | | | |
| | – Sr(2) | 365.1(4) | 372.2(6) | | | | | | | | |
| | – Sr(3) | 365.2(4) | 372.2(8) 2+7 | | | | | | | | |
| M(1B) | – M(1B) | 297.5(5) | 289.2(9) | M(2B) | – M(2B) | 311.4(5) | 315.9(9) | M(3B) | – M(1B) | 300.6(3) | 302.4(8) |
| | – M(3B) | 300.6(3) | 302.4(8) | | – M(3B) | 311.6(4) | 310.0(8) | | – M(2B) | 311.6(4) | 310.0(8) |
| | – Sr(1) | 339.9(4) | 343.7(7) | | – Sr(4) | 339.7(4) | 341.8(6) | | – Sr(4) | 342.0(4) | 337.5(8) |
| | – Sr(5) | 340.3(3) | 343.8(5) | | – Sr(4) | 340.4(4) | 343.7(7) | | – Sr(3) | 343.4(4) | 341.2(9) |
| | – Sr(3) | 344.3(4) | 346.5(8) | | – Sr(1) | 341.1(4) | 341.3(7) | | – Sr(3) | 345.5(4) | 349.8(9) |
| | – Sr(2) | 344.6(4) | 341.8(5) | | – Sr(4) | 350.2(4) | 348.6(6) | | – Sr(5) | 348.2(6) | 355.8(8) |
| | – Sr(3) | 351.2(4) | 352.2(7) | | – Sr(3) | 362.5(4) | 356.7(7) | | – Sr(2) | 350.2(4) | 348.0(8) |
| | – Sr(2) | 360.6(4) | 365.3(7) | | – Sr(3) | 363.0(4) | 364.3(8) | | – Sr(1) | 354.9(4) | 354.2(10) |
| | – Sr(2) | 367.5(4) | 365.3(7) 2+7 | | – Sr(5) | 363.5(3) | 364.3(4) 2+7 | | – Sr(1) | 358.7(5) | 359.2(11) 2+7 |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |

logarithmisch unabhängige Kettenarten, A und B, vor (s. Abb. 2 Mitte). Die *M*-Zick-Zack-Ketten verlaufen entlang [010] und sind in *c*-Richtung wieder annähernd identisch zu Stapeln angeordnet. Die Stapelfolge ist hier jedoch | :A-B-B: |, identische Stapel folgen versetzt bei $x + \frac{1}{2}$. Die *M*-*M*-Abstände innerhalb der Ketten sind wegen des geringen Al-Gehalts und der sehr

ähnlichen Größen von Indium und Aluminium nicht wie im Gallid verkürzt, sie liegen mit 296 bis 312 pm im Bereich binärer Sr-Indide. Innerhalb beider Ketten sind jeweils Pärchen aus reinen In-Lagen (In(1A) bzw. In(1B) und In(2B), Tab. 5) durch nur wenig durch Al substituierte *M*-Positionen separiert. Die Wellung der Kettenebenen führt hier dazu, dass jeweils zwei die-

ser Pärchen so aufeinander zugerückt sind, dass die In-In-Abstände zwischen den Ketten bis auf 349 pm (zwischen In(1A) und In(2B)) verkürzt sind. Jeweils zwei Ketten A und B sind in ‚Gegenphase‘ gewellt, benachbarte B-Ketten weisen dagegen die gleiche ‚Phase‘ auf. Interessant ist der Vergleich mit der binären, bzgl. der Zusammensetzung sehr nahe benachbarten Verbindung SrIn: In letzterer liegen dem Zintl-Konzept folgend nur dann Schichten dreibindiger In^{2-} -Anionen vor, wenn In-In-Abstände bis 343 pm als Bindungen einbezogen werden, ein Wert der nur wenig kürzer ist als die Inter-Ketten-Distanzen in den hier diskutierten gemischten Trieliden (358 bzw. 349 pm, s. o.). Bei Betrachtung einer dieser Schichten (die kompliziert gestapelt, aber kristallographisch identisch sind) in Abb. 2 wird deutlich, dass auch hier Zick-Zack-Ketten mit kürzeren In-In-Bindungen auftreten, die so aufeinander zu (in ‚Gegenphase‘) gewellt sind, dass jeweils In-Vierringe und damit auch ausschließlich dreibindige In-Atome entstehen. Die nur zu schlechten $R1$ -Werten verfeinerte Struktur von $\text{SrIn}_{0.96}\text{Al}_{0.04}$ wird gestützt durch die isotype Zn-Phase, deren deutlich zuverlässigere kristallographische Daten in Tabelle 2 mit angegeben sind. Diese Verbindung enthält mit ca. 10 % Zn signifikant mehr Fremdatome, die Elementverteilung weicht erwartungsgemäß von der des Aluminids ab (s. Tab. 3).

Entsprechend der Strukturbeschreibungen lässt sich zwischen den Kristallstrukturen der beiden neuen Sr-Phasen und der des CrB-Typs (z. B. von CaGa) ein kristallographischer Gruppe-Untergruppe-Bezug herstellen. Hierzu sind in Abb. 3 rechts die Elementarzellen schematisch so dargestellt, dass die direkte Strukturverwandtschaft deutlich wird. Zusätzlich zeigt die Abbildung links den vereinfachten Symmetriestammbaum: Für beide Verbindungen wird zunächst in einem isomorphen Übergang vom Index 3 die a -Achse des CrB-Typs verdreifacht. Für die Symmetriereduktion in die Raumgruppe $Pnna$ von $\text{SrIn}_{0.70}\text{Ga}_{0.30}$ wird ein weiterer isomorpher Übergang angeschlossen, der mit einer Verdreifachung der c -Achse einhergeht. Die Dezentrierung ($k2$ -Übergang), die mit einer Vertauschung der Achsen verbunden ist, führt schließlich zu einer verneunfachen CrB-Zelle, bei der die b - und die c -Achse jeweils der dreifachen c - bzw. a -Achse des Aristotyps entsprechen, a korrespondiert mit der b -Richtung des CrB-Typs. Die Al- und die Zn-Verbindungen kristallisieren mit einer gegenüber dem Aristotyp verzweifachten Elementarzelle in der

Raumgruppe $Ima2$. Ein möglicher Symmetrieabbau führt von der verdreifachten $Cmcm$ -Struktur über einen $t2$ -Übergang nach $Amm2$. Nach zweimaliger Verdoppelung der a -Achse (isomorpher bzw. klassengleicher Übergang jeweils vom Index 2) resultiert die verzweifachte CrB-Zelle und die Raumgruppe $Ima2$.

System Ba-In-Ga: $\text{BaIn}_{1-x}\text{Ga}_x$

Die beiden strukturell vollständig charakterisierten Randphasen $\text{BaIn}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}$ und $\text{BaIn}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}$ (kristallographische Daten zu letzterer s. Tab. 2 und 3) bilden die Grenzzusammensetzungen der neuartigen triklinen Phasen $\text{BaIn}_{1-x}\text{Ga}_x$. Die Strukturen enthalten ebene inversionssymmetrische In/Ga-Rauten M_4 , die in Abb. 4 links unten separat dargestellt sind. Aufgrund der statistischen Elementverteilung auf beiden kristallographischen Lagen dieses Anions liegen die $M-M$ -Abstände wieder zwischen denen in Galliden (z. B. CaGa: 269 pm) und Indiden (z. B. SrIn: 308–343 pm). Die Abstände im Vierring betragen zwischen 277.0 (Bindung a) und 279.7 pm (Bindung b) in der Ga-reicheren Phase, auf der In-reicheren Seite (s. Tab. 6) liegen die entsprechenden Werte bei 283.5 (Bdg. a) und 284.9 pm (Bdg. b). Der Vierring ist so zu einer Raute verzerrt, dass die $M-M-M$ -Bindungswinkel Werte von 76.3 bzw. 103.7° annehmen und mit $M(2)-M(2)-$

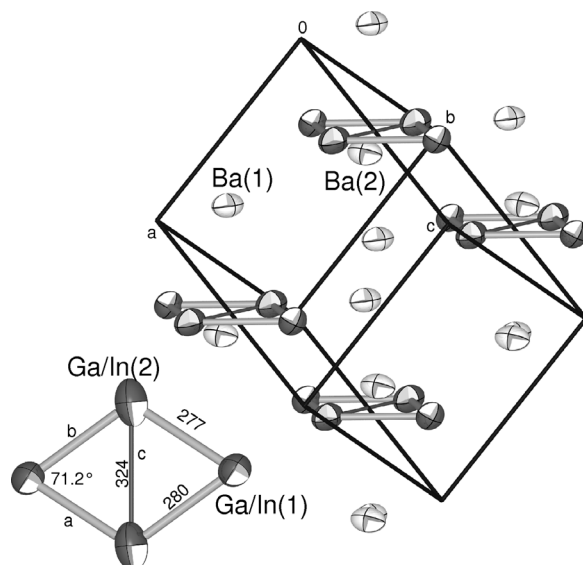


Abb. 4. ORTEP-Darstellung (Auslenkungsellipsoide umschreiben 70 %-Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Elementarzelle des gemischten Barium-Trielids $\text{BaIn}_{1-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0.54$); (hellgraue Ellipsoide: Ba; dunkelgraue Ellipsoide: Ga/In; [32]).

Tab. 6. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in den Kristallstrukturen der Verbindungen BaIn_{0,46}Ga_{0,54} (oben) und Ba₅In_{1,9}Al_{4,1} (unten).

| Atome | Abst. | Hfk. | CN | Atome | Abst. | Hfk. | CN | Atome | Abst. | Hfk. | CN |
|--------------|----------|------|------|---------------|----------|------|-----|---------------|----------|------|------|
| Ba(1) – M(2) | 353.6(2) | | | Ba(2) – M(1) | 351.1(2) | | | | | | |
| – M(2) | 357.2(2) | | | – M(1) | 352.3(2) | | | | | | |
| – M(1) | 363.6(2) | | | – M(2) | 359.9(2) | | | | | | |
| – M(1) | 371.0(2) | | | – M(1) | 369.7(2) | | | | | | |
| – M(2) | 373.0(2) | | | – M(2) | 380.4(2) | | | | | | |
| – M(1) | 381.1(2) | | | – M(2) | 382.0(2) | | | | | | |
| – M(2) | 382.5(2) | | | – M(1) | 388.7(2) | | | | | | |
| – Ba(2) | 394.1(2) | | | – Ba(1) | 394.1(2) | | | | | | |
| – Ba(2) | 408.9(2) | | | – Ba(2) | 398.5(2) | | | | | | |
| – Ba(1) | 412.3(2) | | | – Ba(1) | 408.9(2) | | | | | | |
| – Ba(2) | 426.7(2) | | | – Ba(2) | 425.2(2) | | | | | | |
| – Ba(2) | 432.3(2) | | | – Ba(1) | 426.7(2) | | | | | | |
| – Ba(1) | 436.1(2) | | 7+6 | – Ba(1) | 432.3(2) | | 7+6 | | | | |
| M(1) – M(2) | 277.0(2) | | | M(2) – M(1) | 277.0(2) | | | | | | |
| – M(2) | 279.7(2) | | | – M(1) | 279.7(2) | | | | | | |
| – Ba(2) | 351.1(2) | | | – M(2) | 324.1(3) | | | | | | |
| – Ba(2) | 352.3(2) | | | – Ba(1) | 353.6(2) | | | | | | |
| – Ba(1) | 363.6(2) | | | – Ba(1) | 357.2(2) | | | | | | |
| – Ba(2) | 369.7(2) | | | – Ba(2) | 359.9(2) | | | | | | |
| – Ba(1) | 371.0(2) | | | – Ba(1) | 373.0(2) | | | | | | |
| – Ba(1) | 381.1(2) | | | – Ba(2) | 380.4(2) | | | | | | |
| – Ba(2) | 388.7(2) | | | – Ba(2) | 382.0(2) | | | | | | |
| – Ba(1) | 419.5(2) | | 2+8 | – Ba(1) | 382.5(2) | | 2+7 | | | | |
| Ba(1) – M(1) | 354.0(2) | 3× | | Ba(2) – Al(1) | 375.2(6) | 3× | | Ba(3) – In(1) | 353.4(2) | 3× | |
| – Al(1) | 358.9(3) | 6× | | – M(1) | 376.8(3) | 3× | | – M(1) | 355.0(8) | 2× | |
| – Ba(1) | 374.0(7) | | | – Ba(1) | 384.3(3) | 3× | | – Ba(2) | 418.7(3) | 6× | 5+6 |
| – In(1) | 375.3(5) | | | – Ba(3) | 418.7(3) | 3× | | | | | |
| – Ba(2) | 384.3(3) | 3× | 10+4 | – Ba(2) | 448.9(7) | | 6+7 | | | | |
| M(1) – Al(1) | 281.4(9) | 3× | | Al(1) – M(1) | 281.4(9) | 2× | | In(1) – Ba(3) | 353.4(2) | 3× | |
| – Ba(1) | 354.0(2) | 3× | | – Al(1) | 283(2) | 2× | | – Ba(1) | 375.3(5) | 2× | |
| – Ba(3) | 355.0(8) | | | – Al(1) | 330(2) | 2× | | – Ba(2) | 418.7(3) | 6× | 0+11 |
| – Ba(2) | 376.8(3) | 3× | 3+7 | – Ba(1) | 358.9(3) | 4× | | | | | |
| | | | | – Ba(2) | 375.2(6) | 2× | 6+6 | | | | |

Distanzen von 324.1/350.9 pm (Bindung c) zusätzlich mit dem Ga-Gehalt stark variierende transannuläre bindende Wechselwirkungen vorliegen. Die für die hypothetische reine In-Verbindung „BaIn“ berechneten Elektronendichten an den bindungskritischen Punkten (s. Tab. 7) korrespondieren mit diesen Abständen und betragen $0.28 \text{ e}^-10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ für die Bindungen a und b im Ring und $0.13 \text{ e}^-10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ für die lange transannuläre Wechselwirkung c. Die Bindungsverhältnisse innerhalb dieses verzerrten Ga/In-Vierrings lassen sich direkt mit denen im idealen Vierring von CaIn [2] vergleichen: Im Energie-Bereich zwischen -7.3 und -2.6 eV relativ zum Fermi-Niveau E_F liegen die vier insgesamt nichtbindenden In-*s*-artigen Bänder (s. Abb. 6(a) sowie Tab. 7). Bei -2.5 eV beginnt der aus In-*p*-Zuständen gebildete Valenzbandbereich, der aus insgesamt 12 Elek-

tronen/Formeleinheit besteht. Das Fermi-Niveau (bei $20 \text{ e}^-/\text{FE}$) fällt dabei, wie auch in CaIn, nicht mit einem (relativen) Minimum der totalen Zustandsdichte zusammen: Die lokalen Minima liegen bei 20.4 und $22.5 \text{ e}^-/\text{FE}$. Vieratomige 20-Elektronensysteme sind, wie z. B. die elektronenpräzisen In_4^{8-} -Ionen in Na_2In [23], isoelektronisch und isostrukturell zum weißem Phosphor, alle In-Atome sind nach Zintl dreibindig. Die formal gleiche Elektronenzahl findet sich allerdings auch in CaIn [2], wo die vier In-Atome nur zweibindig sind, und ein idealer ebener Indium-Vierring als Polyanion ausgebildet wird. Die Bindungssituation in den gemischten Ba-Indiden/Galliden liegt damit zwischen diesen beiden Extrema: Das Anion ist eben wie in CaIn. Abhängig von der Bindungsordnung der transannulären Wechselwirkung, die mit dem Ga-Gehalt deutlich steigt, zeigen die beiden *M*-

Tab. 7. Angaben zu den Berechnungen der elektronischen Strukturen von „BaIn“ und Ba₅Al₅In (^b: bindend, ^{ab}: antibindend, ^{nb}: nichtbindend).

| | | | „BaIn“ | Ba ₅ Al ₅ In |
|---|---------------------|-----------------|-------------------|------------------------------------|
| | | | eigener | Ba ₅ Al ₅ Sn |
| Strukturtyp | | | | |
| kristallographisch Daten | | | | |
| R _{mt} (alle Atome) | | | Tab. 2 und 3 | |
| R _{mt} · K _{max} | | | 127 pm (2.4 a.u.) | |
| k-Punkte/BZ | | | 8.0 | |
| k-Punkte/IBZ | | | 882 | 864 |
| Monkhorst-Pack Gitter | | | 140 | 124 |
| Abb. DOS | | | 12 × 12 × 6 | 9 × 14 × 7 |
| | | | 6(a) | 6(b) |
| Band- bereiche [eV] | <i>M</i> – <i>s</i> | σ ^b | -7.3 ... -6.7 (1) | -7.7 ... -6.8 (1) |
| | | σ ^{nb} | -5.4 ... -4.4 (2) | -6.0 ... -3.4 (3) |
| | | σ ^{ab} | -3.5 ... -2.6 (1) | -3.4 ... -2.3 (1) |
| | In- <i>s</i> | nb | – | -5.3 ... -4.4 (1) |
| | <i>M</i> - <i>p</i> | | -2.5 ... 0 (6) | -2.2 ... 0 (insge-) |
| | In- <i>p</i> | nb | – | -1.5 ... 0 samt 8) |
| | | | Bindung | |
| Elektronendichten | | | a | 0.28 (283.4 pm) |
| am BCP | | | b | 0.28 (284.8 pm) |
| [e ⁻ 10 ⁻⁶ pm ⁻³] | | | c | 0.13 (350.9 pm) |
| Ladungs- verteilung nach Bader | In(1) | | -1.43 (2-bdg.) | -1.73 (0-bdg.) |
| | In(2) | | -0.87 (3-bdg.) | – |
| | Al(1) | | – | -0.85 (3-bdg.) |
| | Al(2) | | – | -0.42 (4-bdg.) |

Atome der Brücke jedoch einen höheren Bindungsgrad als 2. Die nach dem Bader-Formalismus berechneten Partialladung sind hiermit in Übereinstimmung: Die zweibindigen In(1)-Atome sind signifikant stärker negativ geladen als die dreibindigen In(2)-Atome. Die (Pseudo)-Bandlücke bei 22 e⁻/FE entspricht bei vieratomigen Spezies sowohl der Situation in aromatischen Polychalkogen-Kationen wie z. B. Se₄²⁺ (planar, ohne transannulare Wechselwirkung) als auch der im Butterfly-Anion Si₄⁶⁻ in Ba₃Si₄ (gewinkelt, mit transannularer Bindung [24]).

System Ba-In-Al: Ba₅In_{6-x}Al_x (Ba₅Al₅Sn-Typ)

Bei den experimentellen Untersuchungen des 1 : 1-Schnitts im System Ba-In-Al entstanden neben BaIn lediglich die Al-reichen Phasen der Zusammensetzung Ba₅In_{6-x}Al_x, die im hexagonalen Ba₅Al₅Sn-Typ [14] kristallisieren. Die phasenreine Synthese dieser Verbindungen sowie die Eingrenzung der Phasenbreite ist bei Einsatz stöchiometrischer Mengen der Elemente möglich. Alle Versuche, entsprechende Phasen auch mit Gallium als Triel-Komponente zu erhalten, waren nicht erfolgreich, obwohl das entsprechende Galliumstannid und -Plumbid bekannt sind.

In der hexagonalen Struktur sind die überwiegend bzw. vollständig aus Aluminium bestehenden Bau-

gruppen durch Barium von den isolierten Indium-Atomen separiert. Diese sind von elf Ba-Atomen in Form eines allseits überkappten trigonalen Prismas (1 : 3 : 3 : 3 : 1-Polyeder) koordiniert (transparente graue Polyeder in Abb. 5). In den ternären Verbindungen Ba₅In_{6-x}Al_x betragen die In-Ba-Abstände 353.4 bis 418.7 pm (Tab. 6 unten). Im Unterschied zu den Ba-Al-Tetreliden, bei denen die binären Zintl-Phasen Ba₂Sn und Ba₂Pb [25] mit isolierten Sn/Pb-Anionen direkt zum Vergleich herangezogen werden können, ist hier die Struktur des binären Indids Ba₂In, von dem zwei Modifikationen existieren sollen [26], nicht bekannt. Die Koordinationszahl von In und die Ba-In-Distanzen sind aber sehr gut vergleichbar mit den Werten im Indid-Hydrid Ba₉In₄H (*d*_{In–Ba} = 351.6–424.6 pm, CN_{In} = 10 [27]). Die Al(2)-Atome der Lage 3*k* bilden auf der Höhe *z* = $\frac{1}{2}$ Kagomé-Netze (3.6.3.6.-Netze) mit zwei unterschiedlich großen Dreiecksmaschen (Abb. 5) und Kantenlängen von 283 (Bdg. b) bzw. 330 pm (Bdg. c; Tab. 6). Ober- und unterhalb der Zentren der größeren Maschen befinden sich die *M*(1)-Atome der Lage 2*h*, die im Fall der Al-reichen Verbindungen ausschließlich mit Al, in den In-reicheren Phasen zu etwa gleichen Teilen statistisch mit Al und In besetzt ist. Entsprechend variiert der *M*(1)-*M*(2)-Abstand von 273.0 pm in der Al-reichen bis zu 281.4 pm in der

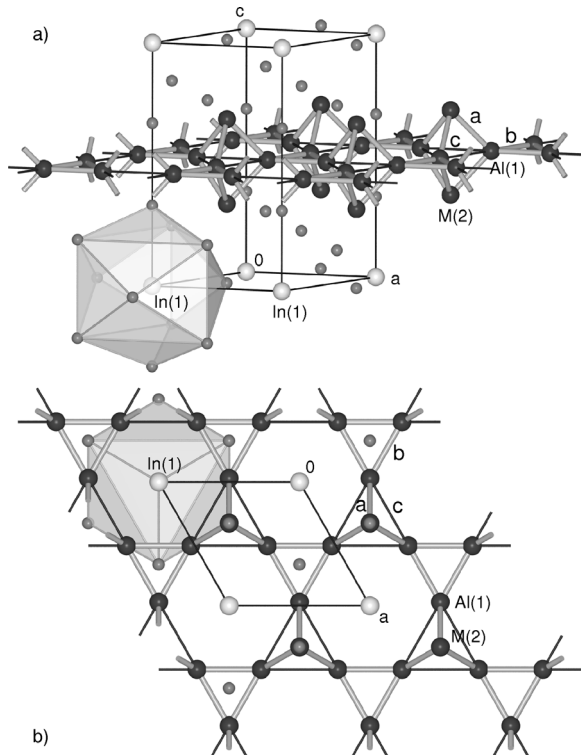


Abb. 5. Kristallstruktur des gemischten Barium-Trielids $\text{Ba}_5\text{In}_{6-x}\text{Al}_x$ ($x = 4.1$); (kleine graue Kugeln: Ba; große hellgraue Kugeln: In(1); schwarze Kugeln: Al(1) bzw. Al/In statistisch [32]).

In-reichen Verbindung. Die auf diese Weise gebildeten trigonal-bipyramidalen $[\text{Al/In}]_5$ -Cluster (Abb. 5a und b) sind damit über $[\text{Al}_3]$ -Dreiecke zu Schichten verknüpft. Identische Al-Schichten treten auch im binären Aluminid Ba_3Al_5 [15] und den isotypen gemischten Trieliden $\text{Ba}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2$ [16] und $\text{Ba}_3\text{Al}_{4.7}\text{In}_{0.3}$ (s. o.) auf. In binären Sr/Ba-Aluminiden anderer Zusammensetzungen (z. B. $\text{Ba}_7\text{Al}_{13}$ [28], Sr_5Al_9 [29] usw.) sind diese Baugruppen über die Pyramidenspitzen weiter kondensiert. Auch die partielle Substitution der nicht an dieser Verknüpfung beteiligten Pyramidenspitzen durch Ga und In wurde in zahlreichen ternären Ba-Al-Galliden und -Indiden bereits beobachtet [30].

Die berechnete elektronische Struktur von $\text{Ba}_5\text{Al}_5\text{In}$ ($28 \text{ e}^-/\text{FE}$, s. Abb. 6b) ist mit der der Tetrelide mit $29 \text{ e}^-/\text{FE}$, die an anderen Stelle [14] ausführlich diskutiert wurden, direkt vergleichbar. Das ausgeprägte Minimum der tDOS bei $30 \text{ e}^-/\text{FE}$, das in beiden Verbindungen nicht erreicht wird, ergibt sich bei einer Betrachtung der Struktur nach dem Zintl-Konzept:

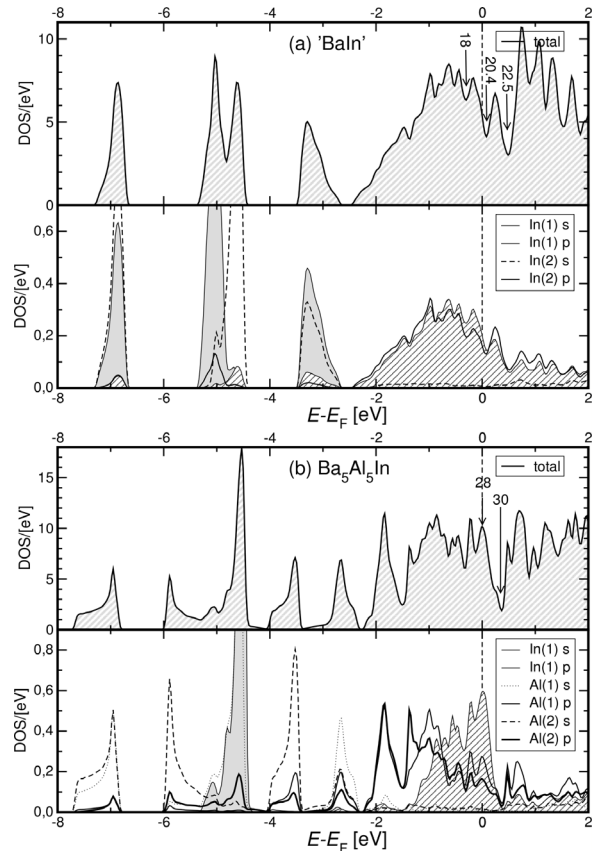


Abb. 6. Berechnete totale (oben) bzw. partielle (unten) Triel-Zustandsdichten in „BaIn“ (als Modellsystem für $\text{BaIn}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}$) und $\text{Ba}_5\text{Al}_5\text{In}$ (Energien in eV relativ zur Fermienergie E_F).

Bleiben die längeren Al-Al-Kontakte von 330 pm unberücksichtigt, so sind die drei Al(2)-Atome der Kagomé-Netze vierbindig und damit formal als Al^- zu beschreiben ($3 \times 4 = 12 \text{ e}^-$). Die zwei Al/In(1)-Atome der Spitzen der Bipyramiden sind dreibindig. Die Bindungssituation ist vergleichbar der in Verbindungen wie Na_2In (In_4^{8-} -Tetraeder), so dass für diese Atome eine formale Ladung von -2 folgt ($2 \times 5 = 10 \text{ e}^-$). Zusammen mit den 8 Valenzelektronen der isolierten, d. h. edelgas-isosteren Sn^{4-} - bzw. In^{5-} -Anionen ergibt sich im elektronenpräzisen Fall eine Gesamtelektronenzahl von $30 \text{ e}^-/\text{FE}$. Die partiellen Al- und In-Zustandsdichten in Abb. 6b unten zeigen, dass durch das Elektronendefizit vor allem die formale Ladung der isolierten In-Atome erniedrigt ist. In Übereinstimmung hiermit sind die Al-Al-Abstände im Indid im Bereich von weniger als 2 pm mit denen im Stannid und Plumbid identisch.

Wie im Fall von „BaIn“ korrespondiert auch in $\text{Ba}_5\text{Al}_5\text{In}$ die Ladungsverteilung mit der Bindigkeit (s. Tab. 7): Je niedriger die Bindigkeit, umso höher sind die nach Bader berechneten Partialladungen der M -Atome. In beiden Verbindungen variieren die Elektronendichten an den bindungskritischen Punkten in erwarteter Weise mit den beobachteten Bindungslängen; die in beiden Strukturen vorhandenen längeren M - M -Teilbindungen c zeigen zwar bindungskritische Punkte, die Elektronendichten sind aber mit $ca. 0.13\text{--}0.15 \text{ e}^-10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ deutlich geringer als die Werte für die kürzeren Bindungen a und b .

Sowohl die beiden Barium-Trielide als auch die Strontium-Verbindungen mit CrB-ähnlichen Strukturen sind nicht elektronenpräzise. Ihre Valenzelektronenzahlen weichen jedoch nur wenig von denen ent-

sprechender elektronenpräziser Zintl-Phasen, die sich in den berechneten Zustandsdichten durch ausgeprägte Minima der tDOS erkennen lassen, ab. Damit ergeben sich naheliegende Aufgaben für weitere synthetische Arbeiten: Wie z. B. für die isotypen 3 : 5-Verbindungen Sr_3In_5 [31] und $\text{Sr}_3\text{In}_4\text{Pb}$ [16] gezeigt, sollten auch hier durch Substitution der Triele durch nur geringe Anteile eines Tetrel- oder Pentel-Elements neue Phasen zugänglich sein, deren Elektronenzahl mit dem Minimum der totalen Zustandsdichte zusammenfällt, das die M - p -bindenden von den $-p$ -antibindenden Bändern separiert

Dank

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

-
- [1] A. Iandelli, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 330, 221.
 - [2] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 338.
 - [3] G. Nargorsen, H. Posch, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **1969**, 24b, 1191.
 - [4] H. Nowotny, A. Mohrheim, *Z. Kristallogr.* **1939**, 100, 540.
 - [5] W. Harms, M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2007**, 62b, 177.
 - [6] G. Bruzzone, *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. (Bologna)* **1966**, 24, 113.
 - [7] F. Merlo, M. L. Fornasini, *J. Less-Common Met.* **1986**, 119, 45.
 - [8] J.-T. Zhao, D. Seo, J. D. Corbett, *J. Alloys Compd.* **2002**, 334, 110.
 - [9] W. Harms, M. Wendorff, C. Röhr, *J. Alloys Compd.* **2008**, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.02.020 (im Druck).
 - [10] M. L. Fornasini, *Acta Crystallogr.* **1983**, C39, 943.
 - [11] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen (Germany) **1997**.
 - [12] E. Gelato, E. Parthé, STRUCTURE TIDY, Program to Standardize Structure Data, University Geneva, Geneva (Switzerland) **1986**.
 - [13] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen (Germany) **1997**.
 - [14] K. Guttsche, A. Rosin, M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2006**, 61 b, 846.
 - [15] M. L. Fornasini, *Acta Crystallogr.* **1975**, C44, 1355.
 - [16] M. Rhode, M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1195.
 - [17] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 419300 ($\text{SrIn}_{0.70}\text{Ga}_{0.30}$), 419299 ($\text{SrIn}_{0.96}\text{Al}_{0.04}$), 419301 ($\text{SrIn}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}$), 419298 ($\text{BaIn}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}$), 419296 ($\text{Ba}_5\text{In}_{1.9}\text{Al}_{4.1}$) und 419297 ($\text{Ba}_5\text{In}_{0.9}\text{Al}_{5.1}$), des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 - [18] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
 - [19] 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. Technische Universität Wien, Wien (Österreich) **2006**; (ISBN3-9501031-1-2).
 - [20] A. Kokalj, *J. Mol. Graphics Modelling* **1999**, 17, 176.
 - [21] R. W. F. Bader, Atoms in Molecules. A Quantum Theory. International Series of Monographs on Chemistry, Clarendon Press, Oxford **1994**.
 - [22] M. Rhode, M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2005**, 22, 184.
 - [23] S. Sevov, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1993**, 103, 114.
 - [24] B. Eisenmann, K. Janzon, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **1969**, 24b, 457.
 - [25] G. Bruzzone, E. Franceschi, *J. Less-Common Met.* **1978**, 57, 201.
 - [26] G. Bruzzone, *J. Less-Common Met.* **1966**, 11, 249.
 - [27] M. Wendorff, C. Röhr (in Vorbereitung).
 - [28] M. L. Fornasini, G. Bruzzone, *J. Less-Common Met.* **1975**, 40, 335.

- [29] N. B. Manyako, O. S. Zarechnyuk, T. I. Yanson, *Kristallografiya* **1987**, 32, 339.
- [30] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2164.
- [31] D.-K. Seo, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4512.
- [32] L. W. Finger, M. Kroeker, B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, 40, 188.