

# Gemischte Plumbide (Ca/Sr)<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Pb<sub>3</sub>. Strukturchemie und chemische Bindung

Mixed Plumbides (Ca/Sr)<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Pb<sub>3</sub>. Structural Chemistry and Chemical Bonding

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, 1383–1394; received September 22, 2008

Ternary mixed Ca/Sr-Ba triplumbides of overall composition A<sup>II</sup>Pb<sub>3</sub> were synthesized from stoichiometric mixtures of the elements. The structures of the compounds have been determined by means of single crystal X-ray data. All structures exhibit close-packed ordered APb<sub>3</sub> layers containing Pb Kagomé nets, which are stacked in different orientations. Depending on the stacking sequences, the resulting lead polyanion resembles the oxygen nets of the hexagonal (face sharing octahedra, *h* stacking, Ni<sub>3</sub>Sn-type structure) or the cubic perovskites (corner sharing octahedra, *c* stacking, Cu<sub>3</sub>Au-type structure). The known binary compound BaPb<sub>3</sub>, the structure of which has been re-determined from single crystal data (trigonal, space group *R*3*m*, *a* = 729.06(2), *c* = 2564.43(10) pm, *Z* = 9, *R*1 = 0.0353), shows a (*h*hc)<sub>3</sub> stacking (TaCo<sub>3</sub>-type structure). A small partial substitution of barium against calcium (Ca<sub>0.03</sub>Ba<sub>0.97</sub>Pb<sub>3</sub>: trigonal, space group *R*3*m*, *a* = 726.0(2), *c* = 3443(2) pm, *Z* = 12, *R*1 = 0.0542) or strontium (Sr<sub>0.11</sub>Ba<sub>0.89</sub>Pb<sub>3</sub>: *a* = 727.3(2), *c* = 3421(2) pm, *Z* = 12, *R*1 = 0.0424) causes a structural change to the HT-PuGa<sub>3</sub> structure type with a (*h*hcc)<sub>3</sub> stacking sequence. At an approximate 1:1 ratio (35 to 53 % Sr) of strontium and barium (Sr<sub>0.56</sub>Ba<sub>0.44</sub>Pb<sub>3</sub>: trigonal, space group *P*6<sub>3</sub>/*mmc*, *a* = 715.82(2), *c* = 1717.91(7) pm, *Z* = 6, *R*1 = 0.0309) the PuAl<sub>3</sub> structure type [(*h*cc)<sub>2</sub>-stacking] has a distinct homogeneity range. The series is terminated with the pure *c* stacking of SrPb<sub>3</sub> and CaPb<sub>3</sub>. As already noted from the above series, the stacking of the close-packed layers is influenced by the ratio of the atomic radii of the contributing elements. The electronic stability ranges, which are discussed on the basis of the results of FP-LAPW band structure calculations and in comparison to further compounds known from the literature, can be explained using Zintl/Wade rules. Still, due to the presence of only partially occupied steep Pb-*p* bands of  $\sigma$  bonding characteristic, the compounds are metals exhibiting pseudo band gaps at or near the Fermi level. Thus this structure family represents an instructive case of transition from polar ionic/covalent towards (inter)metallic chemistry.

**Key words:** Plumbides, Barium, Crystal Structure, Band Structure Calculation

## Einleitung

Die mit theoretischen Rechnungen gekoppelte präparative und kristallchemische Untersuchung des Einflusses von geometrischen und elektronischen Faktoren auf die Strukturchemie polarer intermetallischer Phasen der Alkali- und Erdalkalimetalle mit den *p*-Blockmetallen ist in Anbetracht der komplexen Bindungssituationen zwischen ionischer, kovalenter und metallischer Bindung interessant. Die Triplumbide der Erdalkalimetalle APb<sub>3</sub> (A = Ca, Sr, Ba) eignen sich für Untersuchungen dieser Art besonders, da ihre Strukturchemie derjeniger packungsdominierter intermetallischer Phasen entspricht, obwohl Ver-

bindungen der Elementkombinationen Ca/Sr/Ba – Pb i. A. den elektronenpräzisen Zintl-Phasen zugeordnet werden können. Die einfachen Triplumbide von Calcium und Strontium, die im Cu<sub>3</sub>Au-Typ kristallisieren, wurden auf der Basis von Röntgenpulverdaten strukturell charakterisiert [1]. Die physikalischen Eigenschaften und elektronischen Strukturen dieser Verbindungen wurden bereits in den sechziger und siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts von Havinga *et al.* [1, 2] und aktuell von Baranovskiy *et al.* [3, 4] untersucht. Die Struktur der Bariumverbindung BaPb<sub>3</sub> konnte 1964 von Sands, Wood und Ramsey [5] aus lediglich 78 Reflexen abgeleitet, verfeinert und der Stapelvariante des PuAl<sub>3</sub>-Typs zugeordnet werden. In

Tabelle 1. Einwaagen für ausgewählte, röntgenographisch phasenreine Proben (A = Ca bzw. Sr).

Verbindung	Einwaage- Stöchiometrie	A		Ba		Pb	
		[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]
Ca <sub>0.72</sub> Ba <sub>0.28</sub> Pb <sub>3</sub>	Ca <sub>0.50</sub> Ba <sub>0.50</sub> Pb <sub>3</sub>	28.6	0.7136	96.3	0.7012	874.6	4.2210
Ca <sub>0.11</sub> Ba <sub>0.89</sub> Pb <sub>3</sub>	Ca <sub>0.10</sub> Ba <sub>0.90</sub> Pb <sub>3</sub>	9.0	0.2246	247.9	1.8051	1245.9	6.0116
Sr <sub>0.03</sub> Ba <sub>0.97</sub> Pb <sub>3</sub>	Sr <sub>0.10</sub> Ba <sub>0.90</sub> Pb <sub>3</sub>	17.5	0.1997	245.8	1.7899	1237.7	5.9735
Sr <sub>0.56</sub> Ba <sub>0.44</sub> Pb <sub>3</sub>	Sr <sub>0.50</sub> Ba <sub>0.50</sub> Pb <sub>3</sub>	60.2	0.6871	93.7	0.6823	848.6	4.0956
Sr <sub>0.35</sub> Ba <sub>0.65</sub> Pb <sub>3</sub>	Sr <sub>0.25</sub> Ba <sub>0.75</sub> Pb <sub>3</sub>	29.5	0.3367	138.3	1.0071	832.5	4.0179

einer umfangreichen, 1966 erschienenen Arbeit konnte van Vucht [6] aus Pulverdaten auf weitere Stapelvarianten in den Systemen A<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Pb<sub>3</sub> (A = Ca, Sr) schließen, die bereits Rückschlüsse auf geometrisch bedingte Strukturwechsel zulassen. In dieser sowie in einer weiteren Arbeit von van Vucht und Havinga [7] finden sich mit verschiedenen TI-substituierten Plumbiden zudem Hinweise auf elektronisch bedingte Einflüsse bei der Stapelung hexagonal dicht gepackter APb<sub>3</sub>-Schichten. Auch die jüngsten Untersuchungen des Systems BaSn<sub>3</sub>–BaBi<sub>3</sub> von Fässler *et al.* [8] zeigen den elektronischen Einfluss auf die auftretenden Stapelfolgen.

Die vollständige strukturelle Charakterisierung aller Phasen der ternären Systeme CaPb<sub>3</sub>–BaPb<sub>3</sub> und SrPb<sub>3</sub>–BaPb<sub>3</sub> erlaubt die systematische Untersuchung geometrischer Faktoren für die Strukturchemie der Tritetrelide. Vergleiche mit weiteren Literaturbekannten Verbindungen dieser Strukturfamilie und die berechneten Bandstrukturen ausgewählter Vertreter ermöglichen eine Diskussion auch der elektronischen Einflüsse auf die Strukturen und die chemische Bindung in dieser Serie eng verwandter polarer intermetallischer Phasen.

## Experimenteller Teil

### Synthesen und Phasenbreiten

Die Titelverbindungen wurden in direkten Schmelzreaktionen aus den Elementen Calcium oder Strontium und Barium (Metallhandelsgesellschaft Maassen, Bonn, 99 %) sowie Blei (Shots, ABCR Karlsruhe) erhalten. Jeweils insgesamt ca. 1.5 g der Elemente wurden unter Argonatmosphäre in Tantal-Tiegel eingeschweißt, in Silitrohröfen mit 200 K/h auf Maximaltemperaturen von 1270 K erhitzt und ohne Haltezeit mit einer Abkühlrate von 10 bis 20 K/h wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Einwaagen ausgewählter Proben sind in Tabelle 1 zusammengestellt und in die Übersicht des ternären Systems CaPb<sub>3</sub>–SrPb<sub>3</sub>–BaPb<sub>3</sub> in Abbildung 1 als schwarze Punkte eingezeichnet. Bei Proben innerhalb der mit grauen Balken markierten Phasenbreiten stimmten Einwaagen und röntgenographisch ermittelte Zusammensetzungen gut überein, die Pulverdiffraktogramme

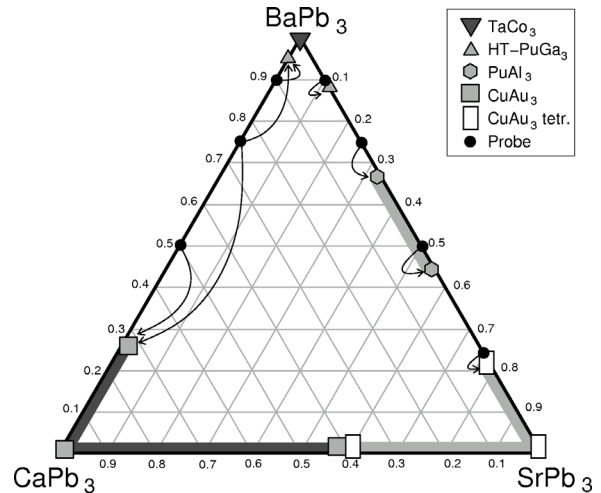


Abb. 1. Übersicht über Verbindungen, Phasenbreiten und Probenzusammensetzungen im ternären System CaPb<sub>3</sub>–SrPb<sub>3</sub>–BaPb<sub>3</sub> (schwarze Punkte: ausgewählte Proben; weitere Symbole s. Legende).

me der Probenquerschnitte (Kapillar-Proben; STADI-P mit linearem PSD der Fa. Stoe & Cie., Darmstadt mit MoK $\alpha$ -Strahlung) konnten entsprechend jeweils vollständig mit den in Tabellen 2 und 3 angegebenen kristallographischen Daten indiziert werden. Auf dem Schnitt CaPb<sub>3</sub>–BaPb<sub>3</sub> ist ausgehend von CaPb<sub>3</sub> ein Austausch von ca. 28 % Calcium durch Barium möglich, wobei der kubische Cu<sub>3</sub>Au-Typ erhalten bleibt; vergleichbare Anteile von Strontium können auch in der tetragonal verzerrten Cu<sub>3</sub>Au-Struktur von SrPb<sub>3</sub> ohne Strukturwechsel durch Barium ersetzt werden. Ausgehend von der Randphase BaPb<sub>3</sub> erfolgt dagegen schon durch geringe Substitution von Barium sowohl durch Calcium als auch durch Strontium ein Strukturwechsel vom TaCo<sub>3</sub>- in den HT-PuGa<sub>3</sub>-Typ. Bei ähnlichen Radienverhältnissen der beiden Kationen tritt auf der Linie SrPb<sub>3</sub>–BaPb<sub>3</sub> bei Sr:Ba-Verhältnissen im Bereich von 1:1 die hcc-Stapelfolge des PuAl<sub>3</sub>-Typs auf. Die Pulverdiffraktogramme von Proben, die außerhalb dieser Phasenbreiten liegen, konnten mit den theoretischen Diffraktogrammen benachbarter Verbindungen indiziert werden (Pfeile in Abb. 1). Der Schnitt CaPb<sub>3</sub>–SrPb<sub>3</sub> wurde experimentell nicht bearbeitet, da hierzu in der Literatur ausführliche Daten zu finden sind [1].

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

Verbindung	$A_x^{II}Ba_{1-x}Pb_3$			
$A^{II}: x$	0	Ca: 0.03	Sr: 0.11	Sr: 0.56
Strukturtyp	TaCo <sub>3</sub>	HT-PuGa <sub>3</sub>		PuAl <sub>3</sub>
Stapelfolge	( <i>hhc</i> ) <sub>3</sub>	(h $\bar{h}$ cc) <sub>3</sub>		( <i>hcc</i> ) <sub>2</sub>
Kristallsystem		trigonal		hexagonal
Raumgruppe		<i>R</i> 3 <i>m</i>		<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mmc</i>
		Nr. 166		Nr. 194
Gitterkonstanten [ <i>pm</i> ] <i>a</i>	729.06(2)	726.0(2)	727.3(2)	715.82(2)
<i>c</i>	2564.43(10)	3443(2)	3421(2)	1717.91(7)
Volumen der EZ [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ]	1180.5(1)	1571.6(9)	1567.2(10)	762.32(4)
<i>Z</i>	9	12	12	6
Dichte (röntgenogr.) [g cm <sup>–3</sup> ]	9.61	9.53	9.59	9.55
Diffraktometer	Bruker CCD	Stoe IPDS-2		
		MoK $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator		
Absorptionskoeffizient $\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>–1</sup> ]	103.2	102.9	103.9	108.1
$\theta$ -Bereich [°]	2.4–30.0	1.8–29.2	1.8–25.0	2.4–32.4
Zahl der gemessenen Reflexe	4506	4410	2927	10046
Zahl der unabhängigen Reflexe	473	582	360	572
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0755	0.1157	0.0924	0.1067
Korrekturen		Lorentz, Polarisations, Absorption (Multi-Scan)		
Strukturverfeinerung		SHELXL-97 [9]		
Zahl der freien Parameter	17	21	21	19
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.151	0.997	1.155	1.051
<i>R</i> 1 [für Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> )]	0.0353	0.0542	0.0424	0.0309
<i>wR</i> 2 [für Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> )]	0.0891	0.1255	0.0797	0.0657
<i>R</i> 1 (alle Daten)	0.0386	0.0843	0.0566	0.0426
<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0902	0.1383	0.0829	0.0695
Restelektronendichte [e <sup>–</sup> 10 <sup>–6</sup> pm <sup>–3</sup> ]	6.3/–2.7	4.6/–3.9	1.4/–2.5	2.4/–2.3

Tabelle 3. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup>] in den Kristallstrukturen von (von oben nach unten) BaPb<sub>3</sub>, Ca<sub>0.03</sub>Ba<sub>0.97</sub>Pb<sub>3</sub>, Sr<sub>0.11</sub>Ba<sub>0.89</sub>Pb<sub>3</sub> und Sr<sub>0.56</sub>Ba<sub>0.44</sub>Pb<sub>3</sub>.

Atom	Ca/Sr-Gehalt [%]	Wyckoff-Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>äquiv.</sub>
Pb(1)	–	18 <i>h</i>	0.47931(5)	– <i>x</i>	0.22322(2)	81(3)
Pb(2)	–	9 <i>e</i>	1/2	0	0	100(3)
Ba(1)	–	3 <i>a</i>	0	0	0	72(4)
Ba(2)	–	6 <i>c</i>	0	0	0.21722(6)	58(3)
Pb(1)	–	18 <i>h</i>	0.47842(8)	– <i>x</i>	0.12357(4)	319(4)
Pb(2)	–	18 <i>h</i>	0.50526(9)	– <i>x</i>	0.29194(4)	359(4)
A(1)	9(2)	6 <i>c</i>	0	0	0.28919(10)	285(11)
A(2)	9(4)	6 <i>c</i>	0	0	0.13010(10)	265(10)
Pb(1)	–	18 <i>h</i>	0.47820(8)	– <i>x</i>	0.12354(6)	253(9)
Pb(2)	–	18 <i>h</i>	0.50547(9)	– <i>x</i>	0.29197(6)	294(11)
A(1)	16(4)	6 <i>c</i>	0	0	0.28930(17)	250(3)
A(2)	9(3)	6 <i>c</i>	0	0	0.13023(16)	240(3)
Pb(1)	–	6 <i>h</i>	0.48063(4)	2 <i>x</i>	1/4	118(2)
Pb(2)	–	12 <i>k</i>	0.16590(3)	2 <i>x</i>	0.08201(2)	132(2)
A(1)	67(7)	2 <i>b</i>	0	0	1/4	86(7)
A(2)	47(5)	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0.59005(7)	90(4)

Kristallstrukturbestimmungen

Die Bestimmung der Kristallstrukturen der Triplumbide  $A_x^{II}Ba_{1-x}Pb_3$  erfolgte an metallisch glänzenden unregelmäßig geformten Kristallbruchstücken von *ca.* 0.1 mm Kantenlänge, die unter getrocknetem Paraffinöl in Kapillaren eingeschlossen wurden. Die auf einem Diffraktometer mit Image-Plate-Detektor (Stoe IPDS-II) bzw. CCD-

Flächendetektor (Fa. Bruker) gesammelten und sorgfältig mit kleiner Intensitätsschwelle ausgelesenen Reflexe ließen sich mit den in der älteren Literatur [6] lediglich aus indizierten Pulverdiffraktogrammen ermittelten hexagonalen bzw. trigonalen Zellen indizieren.

*BaPb<sub>3</sub>*: Die Reflexstatistiken der trigonal rhomboedrisch mit hoher Laue-Klasse kristallisierenden binären Barium-Verbindung zeigten keine zusätzlichen zonalen

Auslöschungsbedingungen, so dass als mögliche Raumgruppen nur  $R\bar{3}m$  und  $R3m$  verblieben. Die Verfeinerung der Struktur (Programm SHELXL-97 [9]) gelang in der zentrosymmetrischen Raumgruppe ausgehend von den (mit dem Programm STRUCTURE TIDY [10] standardisierten) Parametern der Strukturbestimmung von Sands, Wood und Ramsey [5] (TaCo<sub>3</sub>-Typ). Bei anisotroper Behandlung der Auslenkungsparameter aller Atompositionen ließen sich die Intensitätsdaten bis zu einem R1-Wert von 3.5 % verfeinern. Die kristallographischen Daten sind in den Tabellen 2 und 3 (oben) zusammengestellt (s. a. [11]).

$A_xBa_{1-x}Pb_3$  ( $A = Ca, Sr$ ): Kristalle der mit wenigen Prozent Calcium bzw. Strontium substituierten ternären Triplumbide zeigten zwar ebenfalls trigonal-rhomboedrische Zellen hoher Laue-Klasse ohne weitere Auslöschungsbedingungen, die *c*-Gitterparameter sind mit ca. 3400 pm jedoch deutlich größer als in der binären Randphase BaPb<sub>3</sub>. Die im Jahr 1966 in [6] vermutete (*h**h**c*)<sub>3</sub>-Stapelfolge des HT-PuGa<sub>3</sub>-Strukturtyps (Raumgruppe  $R\bar{3}m$ ) konnte auf Basis dieser Einkristalldaten bestätigt werden. Ausgehend von einer reinen Ba-Besetzung der Pu-Lagen des Muttertyps wurden alle A-Atompositionen zur statistischen Besetzung mit Barium und dem leichteren Erdalkalimetall Calcium bzw. Strontium freigegeben, wobei die Atompositionen sowie die anisotropen Auslenkungsparameter gemeinsam verfeinert wurden. Die verfeinerten Besetzungsfaktoren der beiden kristallographisch unterschiedlichen A-Positionen, die sich nur geringfügig unterscheiden, sind in Tabelle 3 (Mitte) angegeben. Die ermittelten Zusammensetzungen der beiden ternären Ca/Sr-armen Ba-Triplumbide stimmen danach sowohl mit den Probenzusammensetzungen als auch mit den Angaben in der Literatur, nach der die Stapelfolge bei einem Ca- bzw. Sr-Gehalt von ca. 5 bis 10 % wechselt [6], sehr gut überein.

$Sr_{0.56}Ba_{0.44}Pb_3$ : Auch für die zweite gemischte Sr/Ba-Verbindung konnte die Vermutung zur Struktur aus [6] bestätigt werden. Kristalle aus Proben im Bereich eines 1:1-Verhältnisses von Sr und Ba zeigten hexagonale Beugungsmuster hoher Laue-Klasse. Die zusätzliche Auslöschungsbedingung Reflexe *hhl* nur vorhanden für  $l = 2n$  wiesen auf die Raumgruppen  $P6_3mc$  und  $P6_3/mmc$  und den PuAl<sub>3</sub>-Strukturtyp mit (*h**c*)<sub>2</sub>-Stapelfolge. Wieder wurden die Pu-Positionen des Muttertyps wie oben beschrieben zur statistischen Besetzung mit Sr und Ba freigegeben. Kristalle aus verschiedenen Proben zeigten, dass die Phasenbreite des PuAl<sub>3</sub>-Typs im Bereich zwischen 35 und 56 % Strontium liegt. Exemplarisch sind in den Tabellen 2 und 3 (unten) die Daten der Randphase  $Sr_{0.56}Ba_{0.44}Pb_3$  angegeben.

#### Bandstrukturechnungen

Die Berechnungen der elektronischen Bandstruktur und der Zustandsdichten (DOS) wurden für BaPb<sub>3</sub>, SrPb<sub>3</sub>, BaSn<sub>3</sub>, BaBi<sub>3</sub> sowie die gemischten Phasen  $Sr_{0.56}Ba_{0.44}Pb_3$

und  $Sr_{0.11}Ba_{0.89}Pb_3$  (jeweils als reine Ba-Verbindung) mit der FP-LAPW-Methode (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) und mit der GGA-Näherung (Generalized Gradient Approximation) nach Perdew, Burke und Ernzerhof [12] mit dem Programm WIEN2K [13] 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 5 zusammengestellt. Als Kriterium für die Selbstkonsistenz wurde eine 'Charge Distance' von 0.00001 gewählt. Die Integration über die Brillouin-Zone zur Bestimmung der totalen (tDOS) und partiellen (pDOS) Zustandsdichten (s. Abb. 4) erfolgte mit der Tetraedermethode. In Abbildung 6 sind die Bandstrukturen der einfachsten Verbindungen SrPb<sub>3</sub> und BaSn<sub>3</sub> entlang ausgewählter Richtungen im *k*-Raum dargestellt. Die Valenzelektronendichten ( $\rho_{val}$ ) wurden mit einer Abschneide-Energie von -12 eV relativ zu  $E_F$  berechnet und mit dem Programm DRAWXTL [14] dargestellt. Die Ladungsverteilung zwischen den Atomen wurde mit einer Topologieanalyse der Elektronendichte nach dem Bader-AIM-Formalismus berechnet [15].

#### Ergebnisse und Diskussion

Die gemischten Pb-Verbindungen  $A(1)_xA(2)_{1-x}Pb_3$  gehören wie die Tristannide von Sr und Ba zu einer Gruppe strukturell eng verwandter intermetallischer Phasen, in deren Strukturen dichte Schichten der Zusammensetzung  $AM_3$  in verschiedenen Stapelfolgen zwischen AuCu<sub>3</sub>- (ausschließlich kubische Stapelfolge) und Ni<sub>3</sub>Sn-Typ (ausschließlich hexagonale Stapelung) vorliegen. Bestimmend für die auftretenden Stapelfolgen sind dabei – wie bei den strukturell verwandten Perowskiten – neben elektronischen Faktoren, die unten auf der Basis aktueller theoretischer Rechnungen diskutiert werden, die geometrischen Verhältnisse, deren Einfluss anhand der hier vollständig untersuchten gemischten Erdalkalimetall-Triplumbide unmittelbar deutlich wird.

#### Strukturbeschreibungen, Radien-Einflüsse

Als gemeinsames Strukturelement weisen alle Verbindungen ebene, hexagonal dicht gepackte Schichten (3<sup>6</sup>-Netze) der Zusammensetzung APb<sub>3</sub> auf, in denen die Pb-Atome für sich betrachtet Kagomé-Netze (3.6.3.6.-Netze) ausbilden. Durch unterschiedliche Stapelung dieser Netze entlang der senkrechten hexagonalen Richtung entstehen letztlich Pb-Teilstrukturen, die zwischen denen der Sauerstoffteilstrukturen im hexagonalen (reine *h*-Stapelung, z. B. in

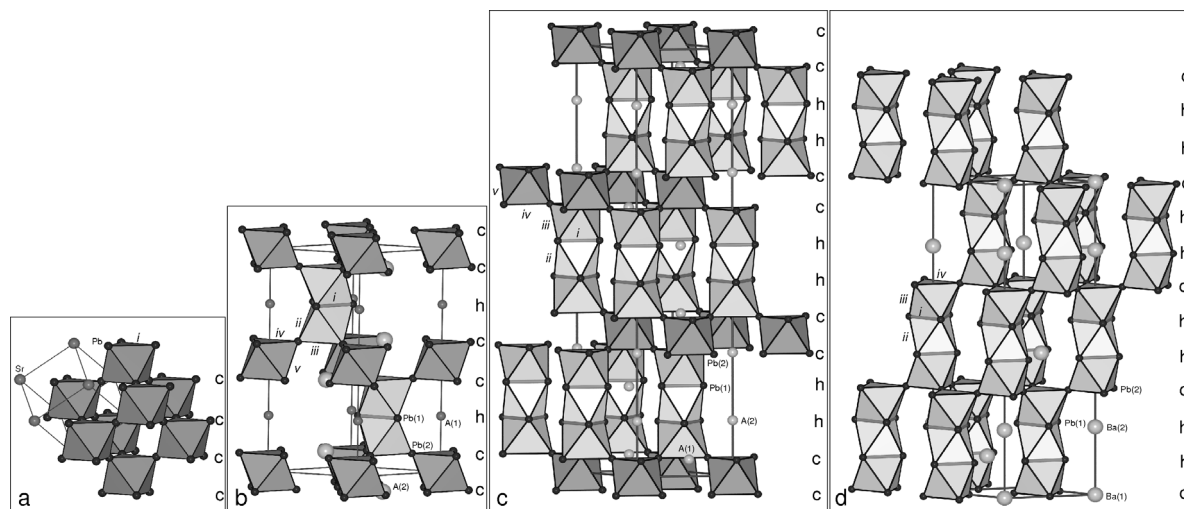


Abb. 2. Vergleich der Kristallstrukturen verschiedener Verbindungen  $\text{A}^{\text{II}}\text{Pb}_3$ : a:  $\text{SrPb}_3$ , b:  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Pb}_3$ , c:  $\text{Sr}_{0.11}\text{Ba}_{0.89}\text{Pb}_3$  und d:  $\text{BaPb}_3$ . (kleine schwarze Kugeln: Pb; große dunkel- bzw. hellgraue Kugeln: Sr/Ba [14]).

$\text{BaSn}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}$ -Typ) und im kubischen (reine  $c$ -Stapelung, z. B. in  $\text{CaPb}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Typ) Perowskit liegen. Die entstehenden  $\text{Pb}_6$ -Oktaeder sind demnach im einen Grenzfall über alle Ecken, im anderen Grenzfall über zwei gegenüberliegende Flächen miteinander verknüpft. Ebenfalls einheitlich zeigen sowohl bei den Plumbiden als auch bei den Stanniden [16, 17] die Sn/Pb-Dreiecke zwischen flächenverknüpften Oktaedern die jeweils kürzesten  $M$ - $M$ -Abstände, so dass in diesen Verbindungen deutlich  $M_3$ -Dreiringe als Strukturelemente vorliegen.

In der reinen Barium-Verbindung  $\text{BaPb}_3$  (Abb. 2d,  $\text{TaCo}_3$ -Typ) sind die  $\text{BaPb}_3$ -Netze gemäß  $(hhc)_3$  rhomboedrisch gestapelt. Damit sind jeweils drei  $\text{Pb}_6$ -Oktaeder über zwei gemeinsame  $\text{Pb}(1)_3$ -Flächen verknüpft. Diese Oktaedertripel sind dann über die  $\text{Pb}(1)$ -Ecken weiter kondensiert. Die kürzesten Pb-Pb-Abstände ( $d_{\text{Pb-Pb}}$ ) von 319.3 pm (Abstand i, Tabelle 4 oben) finden sich, wie in allen Verbindungen dieser Strukturfamilie, zwischen den  $\text{Pb}(1)$ -Atomen die die gemeinsamen Oktaederflächen bilden. Die nächsten Pb-Pb-Kontakte (ii und iii) betragen 343.7/345.3 pm und liegen zwischen  $\text{Pb}(1)$ - und  $\text{Pb}(2)$ -Atomen. Die die Oktaedertripel abschließenden  $\text{Pb}(2)$ -Dreieckflächen sind mit  $d_{\text{Pb}(2)-\text{Pb}(2)} = 364.5$  pm sehr stark aufgeweitet. Entsprechend der zwischen kubischer und hexagonaler Stapelfolge wechselnden Packung sind die Atome der beiden kristallographisch unterschiedlichen Ba-Lagen von jeweils 12 Pb-Atomen koordiniert ( $d_{\text{Pb-Ba}} = 362.5 - 368.4$  pm). Für die Pb-Atome ergeben sich Ko-

ordinationszahlen von  $6 + 4$  (für Pb + Ba) für  $\text{Pb}(1)$  und  $8 + 4$  für  $\text{Pb}(2)$ .

Bereits eine mit ca. 3 % ( $A = \text{Ca}$ ) bzw. 10 % ( $A = \text{Sr}$ ) nur geringe Substitution von Barium durch Strontium oder Calcium führt zu einem Wechsel der Stapelfolge: Die gemischten Phasen  $\text{ABa}_{1-x}\text{Pb}_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) kristallisieren, wie 1966 von van Vucht [6] bereits auf der Basis indizierter Pulverdiffraktogramme korrekt vermutet, im  $\text{HT-PuGa}_3$ -Strukturtyp mit einer ebenfalls rhomboedrischen Stapelfolge  $(hhc)_3$ . Abbildung 2c zeigt, dass damit Oktaedertripel (wie in  $\text{BaPb}_3$ ) mit nur über Ecken verknüpften  $\text{Pb}_6$ -Oktaedern (wie in  $\text{CaPb}_3$  und  $\text{SrPb}_3$ ) abwechseln. Auch hier sind die Pb-Pb-Abstände der gemeinsamen Dreieckflächen zwischen flächenverknüpften Oktaedern ( $d_{\text{Pb}(1)-\text{Pb}(1)}$ , Bdg. i, Tabelle 4 für  $A = \text{Ca}$ ) wiederum deutlich die kürzesten Pb-Pb-Kontakte in der Struktur. Alle übrigen Pb-Pb-Abstände (ii bis v) liegen zwischen 347.3 und 351.5 pm. Die Begrenzungsdreiecke der Oktaedertripel sind demnach hier nicht wie in  $\text{BaPb}_3$  aufgeweitet, sondern alle Abstände liegen im Bereich der Bindungslängen in der binären Randphase  $\text{SrPb}_3$ . Die  $\text{Pb}(1)$ -Atome der Dreiringe haben wie in  $\text{BaPb}_3$  eine  $6 + 4$  Koordination.  $\text{Pb}(2)$  weist insgesamt eine 12-fache Koordination auf, wobei allerdings zwei der acht Pb-Nachbarn weiter entfernt sind als die vier Ba-Kationen. Die Erdalkalimetall-Kationen selber haben wiederum eine 12-fache Pb-Koordination zwischen kuboktadrischer und antikuboktadrischer Form.

Tabelle 4. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in den Kristallstrukturen der Verbindungen BaPb<sub>3</sub> (oben), Ca<sub>0,03</sub>Ba<sub>0,97</sub>Pb<sub>3</sub> (Mitte) und Sr<sub>0,56</sub>Ba<sub>0,44</sub>Pb<sub>3</sub> (unten).

Atome	Abst.	Bdg.	Hfk.	CN	Atome	Abst.	Bdg.	Hfk.	CN
Pb(1)	- Pb(1)	319.3(1)	i	2×	Pb(2)	- Pb(1)	345.3(1)	iii	4×
	- Pb(1)	343.7(1)	ii	2×		- Pb(2)	364.5(1)	iv	4×
	- Pb(2)	345.3(1)	iii	2×		- Ba(1)	364.5(1)		2×
	- Ba(2)	362.5(1)				- Ba(2)	364.6(1)		2×
	- Ba(2)	365.8(1)		2×					8 + 4
Ba(1)	- Ba(1)	368.4(1)		6 + 4	Ba(2)	- Pb(1)	362.5(1)		3×
	- Pb(2)	364.5(1)		6×		- Pb(2)	364.6(1)		3×
	- Pb(1)	368.4(1)		6×		- Pb(1)	365.8(1)		6×
Pb(1)	- Pb(1)	316.0(2)	i	2×	Pb(2)	- Pb(1)	347.3(2)	iii	2×
	- Pb(2)	347.3(2)	iii	2×		- Pb(2)	349.9(2)	v	2×
	- Pb(1)	348.3(2)	ii	2×		- Pb(2)	351.5(2)	iv	2×
	- A(1)	361.7(3)				- A(1)	363.2(1)		2×
	- A(2)	362.3(3)				- A(1)	365.3(3)		
	- A(2)	364.7(1)		2×		- A(2)	365.4(3)		
A(1)	- Pb(1)	361.7(3)		3×	A(2)	- Pb(2)	374.5(2)		2×
	- Pb(2)	363.2(1)		6×		- Pb(1)	362.3(3)		3×
	- Pb(2)	365.3(3)		3×		- Pb(1)	364.7(1)		6×
Pb(1)	- Pb(1)	316.1(3)	i	2×	Pb(2)	- Pb(2)	366.7(3)		3×
	- Pb(2)	349.3(1)	ii	4×		- Pb(2)	348.9(2)	v	2×
	- A(2)	358.8(2)		2×		- Pb(1)	349.3(1)	ii	2×
	- A(1)	358.9(1)		2×		- A(1)	354.6(1)		
A(1)	- Pb(1)	354.6(1)		6×	A(2)	- Pb(2)	356.3(2)	iv	2×
	- Pb(2)	358.9(1)		6×		- A(2)	358.4(1)		2×
						- Pb(2)	359.8(2)	iii	2×
						- A(2)	361.7(1)		8 + 4
					A(2)	- Pb(2)	358.4(1)		6×
						- Pb(1)	358.8(2)		3×
						- Pb(2)	361.7(2)		3×

Im Bereich einer 1:1-Zusammensetzung von Sr:Ba, genauer zwischen 35 und 56 % Strontium, ist die Stapelfolge des PuAl<sub>3</sub>-Strukturtyps, (*hcc*)<sub>2</sub>, stabil. Der Anteil hexagonaler Stapelung ist damit weiter reduziert, Oktaederdimere mit wiederum engen ( $d_{\text{Pb}(1)-\text{Pb}(1)} = 316.3$  pm) zentralen Pb(1)<sub>3</sub>-Dreiecksflächen wechseln mit nur über Blei-Ecken verknüpften Pb(2)-Oktaedern ab (s. Abb. 2b). Die Pb(1)-Atome des Dreirings sind zusätzlich zu den zwei Pb(1)-Nachbarn im Ring von vier weiteren Pb(2)-Atomen der Nachbar-Oktaeder und von vier Ba-Atomen umgeben; die Gesamtkoordinationszahl der eckenverknüpften Oktaederspitzen (Pb(2)) ist wie in den beiden oben beschriebenen Verbindungen 12.

Ab ca. 75 % Strontium liegt schließlich der sehr schwach tetragonal verzerrte AuCu<sub>3</sub>-Typ vor (Abb. 2a,  $d_{\text{Pb}-\text{Pb}} = 353$  pm), in dem auch die Randphase SrPb<sub>3</sub> kristallisiert [1]. Bei Ca-Substitution geht die Sr-Verbindung ab einem Ca-Gehalt von ca. 50 % in den unverzerrten AuCu<sub>3</sub>-Typ von CaPb<sub>3</sub> über. In beiden Strukturen sind die Pb<sub>6</sub>-Oktaeder ausschließlich über

Ecken verknüpft, die Koordinationszahl der Pb-Atome beträgt 8 + 4, die Koordination der Erdalkalimetall-Atome ist kuboktaedrisch (CN = 12). In der Struktur von CaPb<sub>3</sub> lassen sich ca. 28 % des Calciums auch durch Barium substituieren, ohne dass dabei ein Strukturwechsel erfolgt.

In allen Verbindungen der Strukturfamilie ist die Koordinationszahl der Pb-Atome, die gemeinsame Flächen zwischen Oktaedern bilden, stets 10 (6 + 4) und damit geringer als die Koordinationszahl der gemeinsame Ecken bildenden Pb-Atome (8 + 4). Hieraus folgt unmittelbar, dass aus sterischen Gründen eine Verknüpfung der Oktaeder über Flächen bevorzugt wird, wenn das Radienverhältnis  $r_M/r_A$  fällt, A also relativ zu M größer wird. Damit in Übereinstimmung steht nicht nur das Endglied der Reihe, BaSn<sub>3</sub> mit einer ausschließlich hexagonalen Stapelfolge, sondern die gesamte Serie der Tristannide und Triplumbide der Erdalkalimetalle inklusive bekannter gemischter Verbindungen. Hierzu ist in Abbildung 3 der relative Anteil hexagonaler Stapelfolgen gegen das

Tabelle 5. Angaben zu den Berechnungen der elektronischen Strukturen von SrPb<sub>3</sub>, Sr<sub>0.56</sub>Ba<sub>0.44</sub>Pb<sub>3</sub>, Sr: BaPb<sub>3</sub>, BaPb<sub>3</sub>, BaSn<sub>3</sub> und BaBi<sub>3</sub>.

	SrPb <sub>3</sub>	Sr <sub>0.56</sub> Ba <sub>0.44</sub> Pb <sub>3</sub>	Sr : BaPb <sub>3</sub>	BaPb <sub>3</sub>	BaSn <sub>3</sub>	BaBi <sub>3</sub>
Strukturtyp	CuAu <sub>3</sub>	PuAl <sub>3</sub>	HT-PuGa <sub>3</sub>	TaCo <sub>3</sub>	Ni <sub>3</sub> Sn	CuAu <sub>3</sub>
Stapelfolge	c <sub>3</sub>	(hcc) <sub>2</sub>	(hhcc) <sub>3</sub>	(hhc) <sub>3</sub>	h <sub>2</sub>	c <sub>3</sub>
kristallogr. Daten	[6]		Tab. 2 und 3		[16]	[6]
R <sub>mt</sub> (alle Atome)			127 pm (2.4 a.u.)			
R <sub>mt</sub> · K <sub>max</sub>			8.0			
k-Punkte/BZ	900	980	1000	1000	810	810
k-Punkte/IBZ	75	72	110	110	72	75
Monkhorst-Pack-Grid	10 × 10 × 9	14 × 14 × 5	10 × 10 × 10	10 × 10 × 10	9 × 9 × 10	9 × 9 × 10
DOS			Abb. 4			
Bandstruktur	Abb. 6	–	–	–	Abb. 6	–
Bandbereiche [eV]	M-s	σ <sup>b</sup> .	–11.05 ...	–11.0 ...	–10.6 ...	–12.0 ...
		σ <sup>a,b</sup> .	... –6.8	... –6.7	... –4.7	... –9.34
	M-p		–4.10 ... 0	–3.7 ... 0	–4.0 ... 0	–4.20 ... 0
Elektronendichten am BCP [e <sup>–</sup> 10 <sup>–6</sup> pm <sup>–3</sup> ] (d [pm])	Bdg.					
	i	0.125 (353.5)	0.214 (316.1)	0.214 (316.1)	0.204 (319.3)	0.237 (305.9)
	ii	–	0.133 (349.3)	0.137 (347.2)	0.143 (344.0)	0.171 (326.9)
	iii	–	– (359.8)	0.137 (346.5)	0.138 (345.6)	–
	iv	–	0.122 (356.3)	0.129 (352.4)	– (364.5)	–
Ladungsverteilung nach Bader	v	–	0.132 (348.9)	0.132 (348.8)	–	–
	M(1)	–0.418	–0.359	–0.368	–0.359	–0.379
	M(2)	–0.408	–0.335	–0.342	–0.358	–
	A(1)	1.233	1.017	1.064	1.093	1.137
	A(2)	–	1.034	1.068	1.067	–

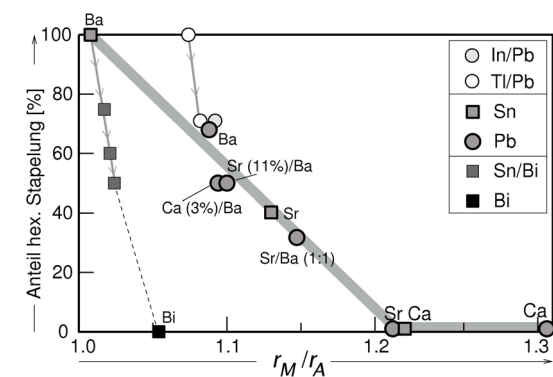


Abb. 3. Prozentuale Anteile hexagonaler Stapelung in den Kristallstrukturen der Triplumbide und Tristannide in Abhängigkeit vom Radienverhältnis  $r_M/r_A$  sowie bei Variation der Valenzelektronenkonzentration (graue Pfeile).

Radienverhältnis  $r_M/r_A$  aufgetragen, wobei (wie für verschiedene Strukturfelder polarer intermetallischer Phasen bewährt [18]) für die Größe der M-Atome die metallischen Radien und für A die Ionenradien von  $A^{2+}$  für die Koordinationszahl von 12 (nach Shannon [19]) verwendet wurden. Die Wahl der Ionenradien zur Abschätzung des sterischen Anspruchs der Erdalkalimetall-Atome richtet sich nach der Tatsache, dass die berechneten Ladungsübertragungen vom Erdalkalimetall- auf das Tetrel-Element sehr deutlich und

für Stannide und Plumbide vergleichbar sind (z. B. AIM-Bader-Ladungen: +1.08 für Ba in BaPb<sub>3</sub> und +1.14 für Ba in BaSn<sub>3</sub>, s. Tabelle 5). Die bei weitem häufigsten Verbindungen zeigen eine Valenzelektronenzahl/Formeleinheit von 14 ( $VE/M = 4\frac{2}{3}$ , s. Diskussion der elektronischen Faktoren unten). Diese sind in Abbildung 3 als graue Kreise (Plumbide) bzw. Quadrate (Stannide) eingetragen. Aus dieser Darstellung wird der oben beschriebene sterische Einfluss unmittelbar deutlich: Von BaSn<sub>3</sub> mit dem kleinsten Radienverhältnis  $r_M/r_A$  und ausschließlich hexagonaler Stapelfolge fällt für alle Verbindungen mit dieser Valenzelektronenkonzentration der Anteil hexagonaler Stapelung bis hin zu SrPb<sub>3</sub> bzw. CaSn<sub>3</sub> ab. Eine weitere Erhöhung des Radienverhältnisses (z. B. in CaPb<sub>3</sub>) bewirkt dann keine grundsätzlichen Strukturwechsel mehr (breite graue Linie in Abb. 3). Identische strukturechemische Einflüsse der Radienverhältnisse finden sich auch bei den (allerdings lediglich topologisch) vergleichbaren Perowskiten: So bildet beispielsweise BaMnO<sub>3</sub> bei Normaldruck die hexagonale Perowskit-Struktur aus, SrMnO<sub>3</sub> kristallisiert mit einer gemischten hc-Stapelfolge, und SrMnO<sub>3</sub>, die Verbindung der Reihe mit dem kleinsten  $A^{2+}$ -Kation, kristallisiert in der kubischen Perowskit-Struktur. Für die klassischen Perowskite ist bekannt, dass neben diesen sterischen

Kriterien häufig auch elektronische Wechselwirkungen der Metallionen in den Zentren der flächenverknüpften  $\text{MO}_6$ -Oktaeder strukturbestimmend sind.

#### *Chemische Bindung, elektronische Strukturen*

Auch für die Tritetrelide zeigen sowohl Beispiele aus der älteren Literatur [2, 4, 6, 7] als auch die aktuellen Arbeiten zu gemischten Stannid-Bismutiden [8], dass offensichtlich auch hier elektronische Gründe für die Wechsel in den Stapelfolgen mit verantwortlich sind. Zusammenfassend sind hierzu – ebenfalls in Abbildung 3 – Daten zu Verbindungen eingetragen, bei denen die Elektronenzahlen gegenüber denen der Tritetrelide leicht erniedrigt (offene Symbole) bzw. erhöht (dunkle Symbole) sind. In den Reihen  $\text{BaTi}_x\text{Pb}_{3-x}$  [7] und  $\text{BaSn}_x\text{Bi}_{3-x}$  [8] (dünne graue Linien) wird deutlich, dass bei vergleichbaren Radienverhältnissen der Anteil hexagonaler Stapelfolgen mit steigender Valenzelektronenzahl sinkt (graue Pfeile in Abb. 3):  $\text{BaTi}_{1.5}\text{Pb}_{1.5}$  ( $\text{VE}/M = 4.17$ ) zeigt ausschließlich hexagonale Stapelung, für  $x$  in  $\text{BaTi}_x\text{Pb}_{3-x}$  von 0.90 bis 0.45 ( $\text{VE}/M = 4.52\text{--}4.37$ , [7]) sowie in der neuen In-Verbindung  $\text{BaIn}_{0.15}\text{Pb}_{2.85}$  ( $\text{VE}/M = 4.62$ , [20]) tritt die komplizierte Sequenz  $[(hhc)(hc)]_2$  (71 % hexagonal) auf, und  $\text{BaPb}_3$  ( $\text{VE}/M = 4.67$ ) zeigt schließlich nur noch 66.7 % hexagonale Stapelung. Ebenso sind die Tendenzen in der Reihe  $\text{BaSn}_x\text{Bi}_{3-x}$  [8]: Ausgehend von der reinen Zinn-Verbindung ( $x = 3$ ;  $\text{VE}/M = 4.67$ ) mit 100 %iger hexagonaler Abfolge fällt der Anteil hexagonaler Stapelung mit steigender Valenzelektronenzahl in mindestens vier Schritten zunächst bis  $\text{BaSn}_2\text{Bi}$  ( $x = 2$ ;  $\text{VE}/M = 5$ , 50 %  $h$ ). In  $\text{BaBi}_3$  ( $\text{VE}/M = 5\frac{2}{3}$ ) findet sich dann ausschließlich die kubische Stapelfolge.

Die offensichtlich hohe Stabilität der gesamten Strukturfamilie bei (bzw. nahe bei) einer Valenzelektronenzahl von 14 pro Formeleinheit ( $\text{VE}/M = 4\frac{2}{3}$ ) lässt sich für beide Randstrukturtypen (und damit auch für alle Stapelvarianten dazwischen) zunächst aus sehr einfachen Betrachtungen nach Zintl bzw. Zintl und Wade mehr oder weniger befriedigend erklären.

Bei Vorliegen der reinen hexagonalen Stapelung ( $\text{Ni}_3\text{Sn}$ -Strukturtyp, z. B. in  $\text{BaSn}_3$ ) treten stets Dreiringe mit kurzen  $M$ - $M$ -Kontakten im Bereich von Einfachbindungsabständen auf. Es liegt daher hier zunächst nahe – wie z. B. in [16] vorgeschlagen – alle weiteren  $M$ - $M$ -Kontakte zu vernachlässigen und von Zintl-Anionen  $[M_3]^{2-}$  mit aromatischem  $\pi$ -System aus

zwei Elektronen auszugehen. Allerdings zeigen die Ergebnisse der Bandstrukturrechnungen, dass dieses stark vereinfachte Modell nur bedingt verwendet werden kann: Es findet sich keine (Pseudo)-Bandlücke am Fermi-Niveau (Abb. 4) und die Zahl der  $p_z$ -artigen Bänder unter  $E_F$  ist mit einem einfachen aromatischen  $\pi$ -System nicht vereinbar.

Auch die kubische Stapelung der Schichten bzw. die direkte Verknüpfung von  $\text{Pb}_6$ -Oktaedern über gemeinsame Ecken kann zunächst (in Anlehnung an die Interpretation der chemischen Bindung in verknüpften Boranen nach Jemmis [21]) mit dem – um die Wade-Regeln erweiterten – Zintl-Konzept erklärt werden. Hierzu bietet sich der direkte Vergleich mit dem elektronenpräzisen  $\text{CaB}_6$  mit *closo*-Oktaeder-Clustern  $\text{B}_6^{2-}$  an, die in  $\text{CaB}_6$  bekanntlich über gewöhnliche 2-Elektronen-2-Zentren-Bindungen (*exo*-bonds) verknüpft sind. Zu jedem Bor-Atom gehören hier formal  $3\frac{1}{3}$  Elektronen. Zieht man hiervon für die *exo*-Bindung ein Elektron ab, so verbleibt für die Ausbildung des elektronenpräzisen *closo*-Oktaeder-Clusters pro Bor-Atom eine Elektronenzahl von  $2\frac{1}{3}$ . In  $\text{CaPb}_3$  sind die Oktaeder dagegen direkt über Ecken verknüpft, jedes Pb-Atom ist an zwei Oktaedern beteiligt und benötigt dazu formal  $2 \times 2\frac{1}{3}$ , d. h.  $4\frac{2}{3}$  Elektronen. Dies ist exakt die in den Tritetreliden nach Zintl vorliegende Elektronenzahl:  $2 \text{CaPb}_3 \rightarrow 2 \text{Ca}^{2+} + \text{Pb}_6^{4-}$ , d. h. pro Pb-Atom stehen im Cluster  $((6 \times 4) + 4)/6 = 4\frac{2}{3}$  Elektronen zur Verfügung. Diese einfache Betrachtung korrespondiert mit der Tatsache, dass die totale Zustandsdichte z. B. in  $\text{CaPb}_3$  bzw.  $\text{SrPb}_3$ , sehr nahe an der Fermi-Kante ein ausgeprägtes Minimum aufweist (Abb. 4), das nach Wade Pb- $p$ -bindende von -antibindenden Zuständen separiert und auch für eine Reihe interessanter und gut untersuchter physikalischer Eigenschaften von  $\text{CaPb}_3$  verantwortlich ist [3, 4].

Um die Bindungssituation in den Verbindungen dieser Strukturfamilie näher zu charakterisieren, wurden einerseits für die Titelverbindungen, andererseits auch für eine Reihe in der Literatur beschriebener Trimetallide Bandstrukturrechnungen auf FP-LAPW-Niveau durchgeführt. Die elektronischen Strukturen der beiden in der Literatur bereits beschriebenen Verbindungen  $\text{CaPb}_3$  [3, 4] und  $\text{BaSn}_3$  [16] sind dabei in guter Übereinstimmung mit den hier berechneten Bandstrukturen.

In Abbildung 4 sind für alle theoretisch untersuchten Phasen die Zustandsdichten, oben jeweils die totalen Zustandsdichten (tDOS) sowie unten die par-



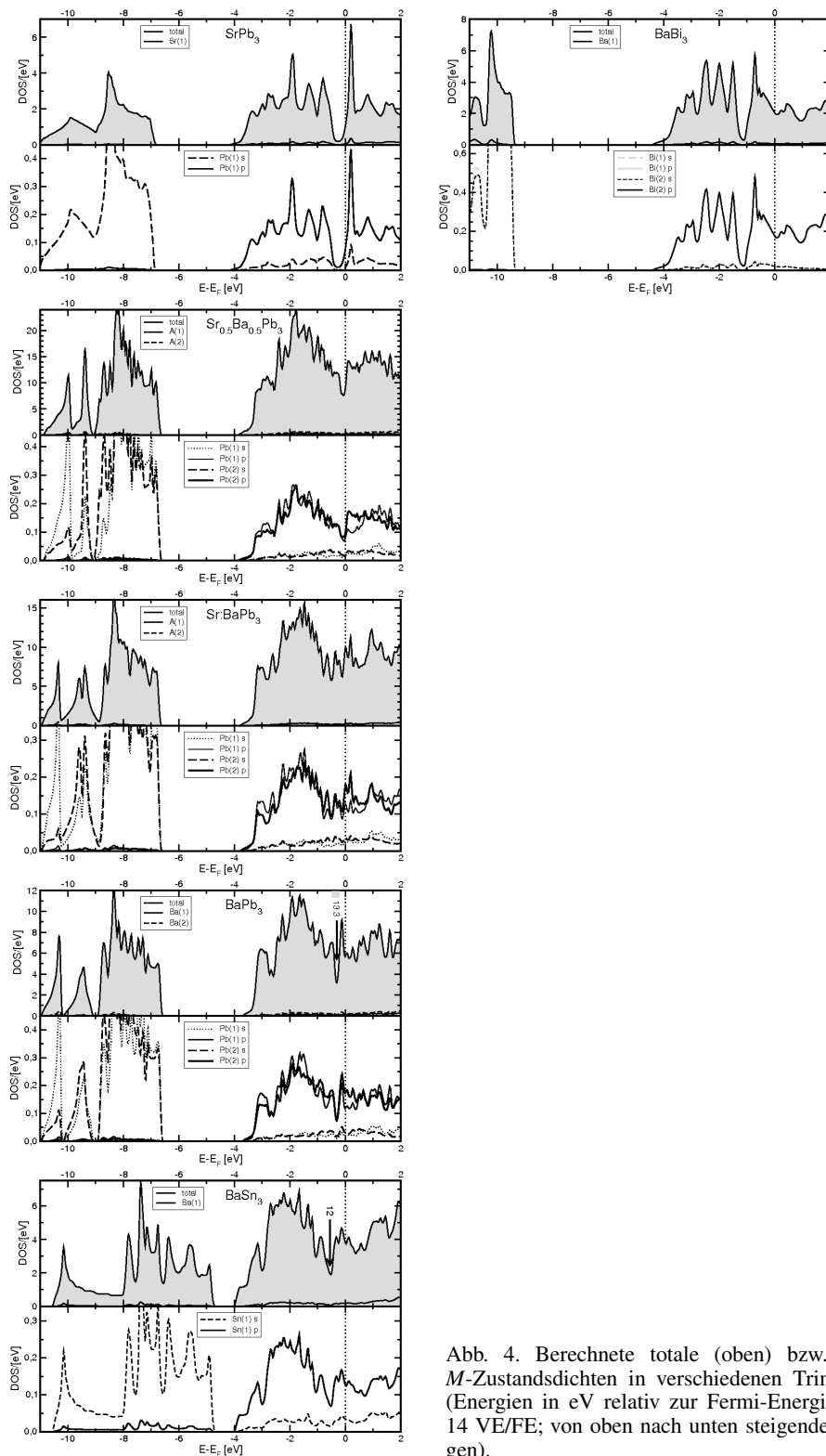


Abb. 4. Berechnete totale (oben) bzw. partielle (unten)  $s$ - und  $p$ - $M$ -Zustandsdichten in verschiedenen Trimetalliden der Erdalkalimetalle (Energien in eV relativ zur Fermi-Energie  $E_F$ ; links: Verbindungen mit 14 VE/FE; von oben nach unten steigender Anteil hexagonaler Stapelfolgen).

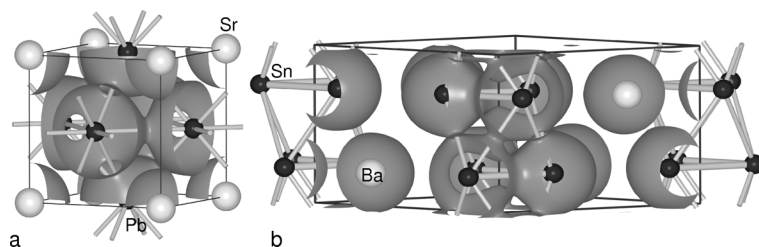


Abb. 5. Bandstrukturen (in "fatband Darstellung", s. Text) von  $\text{SrPb}_3$  (links) und  $\text{BaSn}_3$  (rechts) entlang ausgewählter  $k$ -Pfade (Energien in eV relativ zur Fermi-Energie  $E_F$ ).

tiellen Erdalkalimetall-Zustandsdichten (pDOS), dargestellt. Die geringen  $A$ -pDOS-Anteile unterhalb des Fermi-Niveaus  $E_F$  sind in Übereinstimmung mit den nach dem Bader-AIM-Formalismus aus den Elektronendichten ermittelten Partialladungen. Der Elektronenübertrag zwischen Erdalkalimetall und dem  $p$ -Block-Element ist sehr deutlich, die Ladungen der  $A$ -Atome liegen zwischen +1.02 und +1.23 (Tabelle 5). Verglichen mit den mit identischen Methoden berechneten Bader-Ladungen z. B. von Ba in BaO (+1.27), kann auch für die  $AM_3$ -Strukturfamilie von Erdalkalimetall-Kationen gesprochen werden. Die partiellen Zustandsdichten der Polyanionen-Atome sind in Abbildung 4, nach  $s$ - und  $p$ - $M$ -Anteilen getrennt, im unteren Teil dargestellt. Von oben nach unten steigt in dieser Abbildung der Anteil hexagonaler Stapelfolgen; alle Verbindungen auf der linken Seite sind 14-VE-Systeme ( $\text{VE}/M = 4\frac{2}{3}$ ). In allen Zustandsdichten zeigt sich eine ausgeprägte Separation von  $s$ - und  $p$ -artigen Bändern, die in erwarteter Weise mit der Stellung des Elementes  $M$  im Periodensystem variiert, und in  $\text{BaBi}_3$  demnach größer, in  $\text{BaSn}_3$  kleiner als in den Blei-Verbindungen ist. Die in Abbildung 4 oben links gezeigte Zustandsdichte der kubischen Verbindung  $\text{SrPb}_3$  zeigt in Übereinstimmung mit der oben beschriebenen vereinfachten Berechnung nach Zintl und Wade eine sehr ausgeprägte Pseudo-Bandlücke, die annähernd mit dem Fermi-Niveau der Tritetrelide (14 VE/FE) zusammenfällt. Details zum Charakter der Bandlücke sowie die daraus folgenden optischen und magnetischen, sowie die elektronischen Transport-Eigenschaften dieser sowie verwandter Verbindungen sind von Baranovskiy *et al.* ausführlich beschrieben [3, 4]. Diese in den kubischen Tritetreliden sehr ausgeprägte Pseudo-Bandlücke wird mit zunehmendem Anteil hexagonaler Stapelung (in Abb. 4 von oben nach unten) zunehmend weniger ausgeprägt bzw. sie verschiebt sich immer mehr zu geringeren Elektronenzahlen. Diese Verschiebung steht im Einklang mit den oben beschriebenen Beobachtungen zum elektronischen Einfluss auf

die Stapelfolge: je höher der hexagonale Anteil, umso geringer ist die Elektronenzahl. Auch die geringe Substitution von Blei in  $\text{BaPb}_3$  durch Indium oder Thallium führt letztlich dazu, dass das Minimum der totalen Zustandsdichte mit dem energetischen Niveau der beobachteten Valenzelektronenzahl übereinstimmt (Pfeil bei 13.3 VE/FE in der DOS von  $\text{BaPb}_3$  in Abb. 4). Auch die Stabilität der Tl-Pb-Verbindung  $\text{BaTl}_{1.5}\text{Pb}_{1.5}$  mit  $\text{VE}/M = 4.17$ , in deren Struktur wie in  $\text{BaSn}_3$  eine reine  $h$ -Stapelung vorliegt, kann mit der Beobachtung erklärt werden, dass die VE-Zahl hier mit dem ausgeprägten Minimum der Zustandsdichte bei 12 VE/FE zusammenfällt (Pfeil in der Abb. 4 von  $\text{BaSn}_3$  unten links). Diese einfache Betrachtung der Zustandsdichten reicht jedoch aufgrund der komplexen Bandstrukturen für eine vollständige Interpretation der chemischen Bindung nicht aus.

Die Elektronendichten an den bindungskritischen Punkten  $\rho_{\text{BCP}}$  steigen erwartungsgemäß mit fallenden  $M$ - $M$ -Abständen (Tabelle 5). In den Verbindungen mit flächenverknüpften Oktaedern und entsprechend kurzen Pb-Pb- bzw. Sn-Sn-Bindungen liegt  $\rho_{\text{BCP}}$  mit 0.20 bis 0.24  $\text{e}^-10^{-6} \text{ pm}^{-3}$  im Bereich typischer Einfachbindungen zwischen diesen Elementen. In den Pb-Verbindungen treten bindungskritische Punkte bis zu Pb-Pb-Abständen von 356 pm auf. In der ebenfalls im  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Typ kristallisierenden elektronenreichen Phase  $\text{BaBi}_3$  sind die antibindenden Zustände so weit populiert (s. pDOS in Abb. 4), dass zwischen den Bi-Atomen keinerlei direkte kovalente chemische Bindung mehr vorliegt. Der einzige verbleibende bindungskritische Punkt ist ein käfigkritischer Punkt sehr geringer Elektronendichte im Zentrum des  $\text{Bi}_6$ -Oktaeders. In Abbildung 5 sind exemplarisch Isoflächen der berechneten Elektronendichten von  $\text{SrPb}_3$  (links,  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Typ) und  $\text{BaSn}_3$  (rechts,  $\text{Ni}_3\text{Sn}$ -Typ) dargestellt. In  $\text{SrPb}_3$  liegen bindungskritische Punkte auf den Oktaederkanten, ebenso zwischen den Dreiringen in  $\text{BaSn}_3$ ; auf den Mitten der Bindungen im Dreiring liegen selbstverständlich die

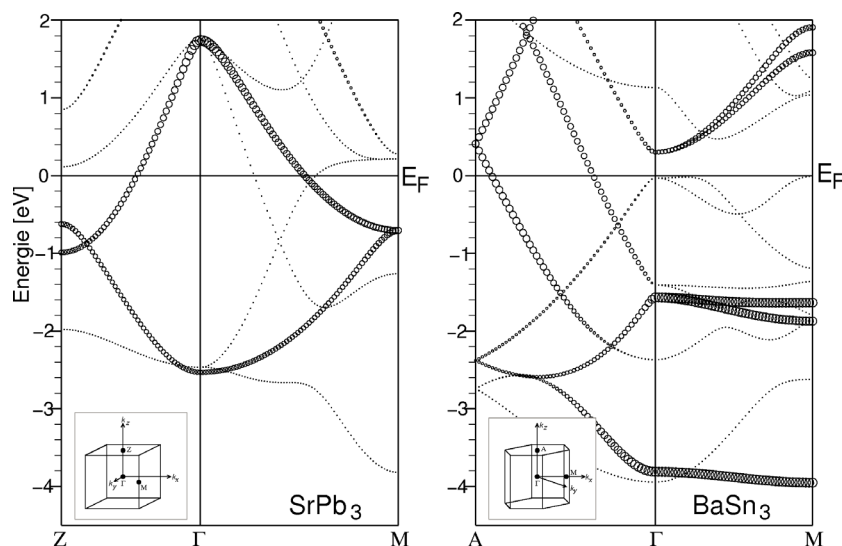


Abb. 6. Isoflächen der Elektronendichten von  $\text{SrPb}_3$  (Isofläche mit  $0.115 \text{ e}^-/10^6 \text{ pm}^3$ ) und  $\text{BaSn}_3$  (Isofläche mit  $0.162 \text{ e}^-/10^6 \text{ pm}^3$ ).

bindungskritischen Punkte mit dem deutlich größten  $\rho_{\text{BCP}}$ .

In Abbildung 6 sind für die beiden Basisstrukturen (wieder am Beispiel der Verbindungen  $\text{SrPb}_3$  und  $\text{BaSn}_3$ ) die Bandstrukturen entlang ausgezeichneter Richtungen im  $k$ -Raum in “fatband-Darstellung” der Sn/Pb- $p_z$  Anteile dargestellt. Gezeigt ist nur der Ausschnitt mit den für die chemische Bindung verantwortlichen Sn/Pb- $p$ -Bändern; alle unterhalb  $-4 \text{ eV}$  liegenden  $s$ -Bänder sind insgesamt nichtbindend. In der Bandstruktur von  $\text{SrPb}_3$  zeigen sich die für kovalent gebundene Raumnetze aus  $p$ -Zuständen typischen Bandverläufe mit großen Banddispersionen. Das Fermi-Niveau fällt an den Brillouin-Zonen-Rändern Z ( $X, Y$ ) mit den Unterkanten der  $p_z$ - ( $p_x$ -,  $p_y$ -) antibindenden Zustände zusammen. Bei R flach verlaufende Bänder liegen etwas oberhalb  $E_F$  und sind die Ursache für das deutliche Maximum der DOS dicht oberhalb von  $E_F$  (Abb. 4 oben links). Im Gegensatz zu den einfachen, nach Wade elektronenpräzisen kovalenten Raumnetzverbänden z. B. der Boride liegt in den Tritetreliden keine Bandlücke vor, da einige breite Bänder mit  $\sigma$ - $p$ -bindender Charakteristik  $E_F$  steil kreuzen und die insgesamt metallischen Eigenschaften der Verbindungen bedingen. Der Bereich der Bandstruktur von  $\text{BaSn}_3$ , der die chemische Bindung zwischen den Dreiringen (d. h. in den Oktaeder-Clustern) repräsentiert ( $A \rightarrow \Gamma$  in Abb. 6), zeigt sehr vergleichbare Bandverläufe wie  $\text{SrPb}_3$ : steil verlaufende Bänder mit hohen  $p_z$ -Anteilen kreuzen  $E_F$ . In  $\text{BaSn}_3$  fällt das Fermi-Niveau mit der Oberkante der sechs ( $Z =$

2)  $\sigma$ -bindenden  $p_{x,y}$ -Bänder des  $\text{Sn}_3$ -Dreirings zusammen. Die relativ starke Dispersion der Bänder in dieser Richtung  $\Gamma \rightarrow M$  zeigt die deutlichen Wechselwirkungen der Ringe auch in der hexagonalen  $x$ - $y$ -Ebene. Von den in diesem Bereich sehr flach verlaufenden drei Sn- $p_z$ -Zuständen zeigt der energetisch tief liegende (in der Dreiringebene  $\pi$ -bindende) Zustand in  $c^*$ -Richtung  $\sigma$ -bindende Wechselwirkungen (Bandverlauf  $\Gamma \rightarrow A$ ); die energetisch höher liegenden zwei Sn- $p_z$ -Bänder sind – bedingt durch die Kombination der Orbitale in der Kettenrichtung – in der Ringebene ebenfalls schwach  $\pi$ -bindend, die zugehörigen  $\pi$ -antibindenden Bänder liegen oberhalb von  $E_F$ . Für jeden Dreiring folgen damit schwach  $\pi$ -bindende Wechselwirkungen, auch wenn die Zahl der Bänder (3 pro 2 Dreiringe) mit der Ausbildung eines aromatischen  $2\pi$ -Elektronen-Systems pro Dreiring nicht übereinstimmt. Bedingt insbesondere durch die bindenden Wechselwirkungen in Kettenrichtung ist der Sn-Sn-Abstand im Dreiring mit  $305.8 \text{ pm}$ , z. B. im Vergleich mit elektronenpräzisen Phasen wie  $\alpha$ -Sn ( $d_{\text{Sn-Sn}} = 281.0 \text{ pm}$ ) oder BaSn ( $d_{\text{Sn-Sn}} = 292 \text{ pm}$ ), vergleichsweise groß. Ebenso wie die Pb-Pb-Abstände in den engen Dreiringen der Titelverbindungen liegt er jedoch im Bereich der Abstände, die in den nach Wade elektronenpräzisen Clustern der Alkalimetall-Stannide [22, 23] bzw. -Plumbide [24–26] beobachtet werden. Im Unterschied zu diesen Verbindungen, in denen die Cluster durch die vielen und großen Kationen isoliert vorliegen, zeigen die Erdalkalimetall-armen Tritetrelide viele (weitere) schwache  $M$ - $M$ -Bindungen mit

zwar relativ großen Abständen, jedoch deutlichen bindungskritischen Punkten der berechneten Elektronendichten. Die zugehörigen, in der Ausdehnungsrichtung des  $M$ -Verbands liegenden breiten Bänder kreuzen das Fermi-Niveau und bedingen damit die metallischen Eigenschaften der Verbindungen. Die erwähnten einfachen Berechnungen nach Zintl und Wade sind damit zwar nicht direkt vereinbar, sie geben jedoch einen guten Anhaltspunkt für die elektronischen Stabilitätsbereiche der Phasen (hier 14 VE/FE). Bedingt durch die Ähnlichkeiten der elektronischen Struktura-

ren von Verbindungen mit unterschiedlichen Stapelfolgen können sich letztlich nicht nur sehr geringe elektronische, sondern – wie hier für die Triplumbide gezeigt – auch sterische Faktoren strukturbestimmend auswirken.

#### Dank

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

- 
- [1] W. Damsma, E. E. Havinga, *J. Phys. Chem. Solids* **1972**, *34*, 813.
- [2] E. E. Havinga, *Phys. Letters* **1968**, 350.
- [3] A. E. Baranovskiy, G. E. Grechnev, I. V. Svechakarev, *Low Temp. Phys.* **2006**, *32*, 849.
- [4] A. E. Baranovskiy, G. E. Grechnev, G. P. Mikitik, I. V. Svechakarev, *Low Temp. Phys.* **2003**, *29*, 356.
- [5] D. E. Sands, D. H. Wood, W. J. Ramsey, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 986.
- [6] J. H. N. van Vucht, *J. Less-Common Met.* **1966**, *11*, 308.
- [7] E. E. Havinga, J. H. N. van Vucht, *Acta Crystallogr.* **1970**, *B26*, 653.
- [8] S. Ponou, T. F. Fässler, L. Kienle, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4063; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3999.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXL-97 – Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
- [10] E. Gelato, E. Parthè, STRUCTURE TIDY: Program to Standardize Structure Data, University of Geneva, Switzerland, **1986**.
- [11] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshaven 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 419973 ( $\text{BaPb}_3$ ), 419974 ( $\text{Ca}_{0.03}\text{Ba}_{0.97}\text{Pb}_3$ ), 419975 ( $\text{Sr}_{0.11}\text{Ba}_{0.89}\text{Pb}_3$ ) und 419976 ( $\text{Sr}_{0.56}\text{Ba}_{0.44}\text{Pb}_3$ ), des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K – An Augmented Plane Wave and Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties, TU Wien ISBN 3-9501031-1-2, **2006**.
- [14] L. W. Finger, M. Kroeker, B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 188.
- [15] R. W. F. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory. International Series of Monographs on Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, **1964**.
- [16] T. F. Fässler, C. Kronseder, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2800; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2683.
- [17] T. F. Fässler, S. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 106.
- [18] W. Harms, M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 177.
- [19] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751.
- [20] Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse von  $\text{BaIn}_{0.15}\text{Pb}_{2.85}$ : hexagonal, Raumgruppe  $P6/mmc$ ,  $a = 733(1)$ ,  $c = 3991(5)$  pm,  $Z = 14$ ,  $R1 = 0.0494$ ; CSD-Nr. 419972.
- [21] E. D. Jemmis, M. M. Balakrishnarajan, P. D. Pancharatna, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 93.
- [22] T. F. Fässler, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 347.
- [23] C. Hoch, C. Röhr, M. Wendorff, *Acta Crystallogr.* **2002**, *C58*, 45.
- [24] S. Bobev, S. C. Sevov, *Polyhedron* **2002**, *21*, 641.
- [25] T. F. Fässler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.* **1995**, *33*, 5798.
- [26] C. Hoch, M. Wendorff, C. Röhr, *J. Alloys Compd.* **2003**, *361*, 206.