

Aluminium-Germanide der zweiwertigen Lanthanoide Eu und Yb: Synthese, Strukturchemie und chemische Bindung

Aluminum Germanides of the Divalent Lanthanoids Eu and Yb:
Synthesis, Structural Chemistry and Chemical Bonding

Britta Bauer und Caroline Röhr

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

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

Z. Naturforsch. **2011**, 66b, 793–812; received July 4, 2011

In the course of attempts to substitute Ca by Yb and Sr by Eu in known alkaline earth Al-germanides, the four new ternary compounds $\text{Eu}_3\text{Al}_{1.8}\text{Ge}_{2.2}$, $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$, Yb_2AlGe_3 , and $\text{Yb}_{17}\text{Al}_8\text{Ge}_{19}$ have been synthesized from mixtures of the elements and their crystal structures determined by means of single-crystal X-ray data. The two europium compounds $\text{Eu}_3\text{Al}_{1.8}\text{Ge}_{2.2}$ (Ta_3B_4 structure type, orthorhombic, space group $I\bar{m}mm$, $a = 417.68(3)$, $b = 470.70(3)$, $c = 1897.2(2)$ pm, $Z = 2$, $R_1 = 0.0439$) and $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$ ($\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$ structure type, monoclinic, space group $C2/m$, $a = 1235.9(6)$, $b = 416.8(2)$, $c = 878.4(4)$ pm, $\beta = 110.615(13)^\circ$, $Z = 2$, $R_1 = 0.0978$) are isotropic with the corresponding strontium phases. After ionic decomposition, the layers $[\text{Al}_2^-\text{Ge}_4^-]^{6-}$ in $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$ with four-bonded Al and three-bonded Ge atoms can be interpreted as electron-precise Zintl anions. In contrast, the planar ribbons $[\text{Al}_{2/2}\text{Ge}_2\text{Al}_{2/2}]$ of condensed six-membered rings in $\text{Eu}_3\text{Al}_{1.8}\text{Ge}_{2.2}$ exhibit considerably shorter Al-Ge bonds and an Al-Al bond length of only 251 pm. Yb_2AlGe_3 (orthorhombic, space group $Pnma$, $a = 682.20(10)$, $b = 417.87(9)$, $c = 1813.9(3)$ pm, $Z = 4$, $R_1 = 0.0415$) crystallizes with the Y_2AlGe_3 structure type. Folded $[\text{Al}_2\text{Ge}_2]$ ladders, also found in $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$ and the known compound $\text{Yb}_7\text{Al}_5\text{Ge}_8$, are connected by planar *cis/trans* chains of Ge atoms. The total density of states calculated within the FP-LAPW DFT band structure approach shows a distinct minimum at the Fermi level for the electron precise Zintl compound $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$, whereas π -bonding contributions are evident from the band structures of $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$ and Yb_2AlGe_3 . In full accordance, the tDOS of both compounds exhibits no minimum at E_F , small phase widths are possible for $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$ and related alkaline earth compounds, and Yb_2AlGe_3 is isotropic with several other more electron-rich Ln^{III} compounds. The complicated structure of the new compound $\text{Yb}_{17}\text{Al}_8\text{Ge}_{19}$ (tetragonal, space group $P4/nmm$, $a = 1542.50(2)$, $c = 788.285(8)$ pm, $Z = 2$, $R_1 = 0.0282$) contains three different building blocks: distorted $[\text{Al}_4\text{Ge}_4]$ heterocubane units are interconnected by four-bonded Ge atoms to form columns running along the c axis. Secondly, eight-membered rings are formed by alternating Al and Ge atoms, each being in a trigonal-planar Al/Ge coordination. The rings are terminated by Ge atoms (bonded to Ge of the ring) and linked to the first structural unit by a further Ge atom (bonded to Al of the ring). Thirdly, inside the large channels, which are formed by the packing of the eight-membered rings, Ge_2 dumbbells are interspersed as a third structural element.

Key words: Aluminum, Ytterbium, Europium, Germanides, Crystal Structure,
Band Structure Calculation

Einleitung und Literaturübersicht

Einleitung

Mit den Erdalkalimetallen Calcium, Strontium und Barium (A^{II}) sind zahlreiche ternäre Aluminium-Germanide bekannt, die eine große Strukturvielfalt und interessante chemische Bindung zeigen: Neben elektronenpräzisen Zintl-Phasen wie z.B. $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$ [1] oder $\text{Sr}_{14}[\text{Al}_4]_2[\text{Ge}]_3$ [2] sind sowohl Elektronenman-

gelverbindungen mit Al-Clustern als Bauelementen (z. B. in $\text{Ba}_5\text{Al}_2\text{Ge}_7$ und $\text{Ba}_7\text{Al}_4\text{Ge}_9$ [3]) als auch Strukturen mit trigonal planar koordinierten Al/Ge-Atomen und entsprechenden π -Bindungsanteilen (z. B. AAIGe oder $\text{A}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$ [3–5]) beschrieben.

Strukturell handelt es sich bei einigen der Al-Germanide lediglich um Varianten der binären Randkomponenten (z. B. des AlB_2 -Typs [6]), die z. T. auch Al/Ge-Phasenbreiten oder elektronisch be-

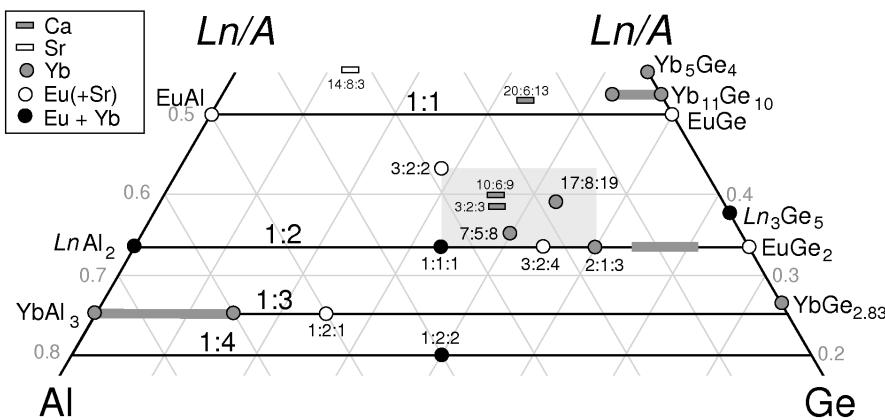


Abb. 1. Übersicht über die Zusammensetzungen von Aluminium-Germaniden von Calcium und Strontium sowie von Ytterbium und Europium (s. Text).

dingte Strukturverzerrungen zeigen. Daneben treten mit $A_3Al_2Ge_2$ (geordneter Ta_3B_4 -Typ [3–5]) und AAl_2Ge_2 ($CaAl_2Si_2$ -Typ [7, 8]) zwei häufige Strukturfamilien auf, deren Stabilität von der Größe der A-Kationen offensichtlich weitgehend unabhängig ist. Darüber hinaus sind aber, besonders im Zusammensetzungsbereich zwischen 1:2 und 1:1 für A:Al/Ge, zahlreiche singuläre Verbindungen [1–3, 9, 10] mit vielfältigen Strukturelementen und den o. g. interessanten Bindungssituationen bekannt, die im einzelnen in der folgenden kurzen Literaturübersicht erläutert werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, inwiefern sich in den Ca- und Sr-reicherem Al-Germaniden (entsprechend der Ionenradien, nach Shannon [11] für die Koordinationszahl 8) Ca^{2+} ($r = 112$ pm) durch Yb^{2+} (114 pm) bzw. Sr^{2+} (126 pm) durch Eu^{2+} (125 pm) austauschen lässt. Für die Synthesen wurde daher zunächst gezielt die Zusammensetzung der bekannten Ca- bzw. Sr-Al-Germanide ausgewählt. Im Zuge dieser Untersuchungen konnten mit $Eu_3Al_2Ge_4$ und $Eu_3Al_2Ge_2$ die bereits für Strontium bekannten isotopen Phasen erhalten und vollständig strukturell und bindungstheoretisch charakterisiert werden. Bei den Versuchen zur Substitution von Ca durch Yb entstanden dagegen die neue Verbindung Yb_2AlGe_3 , mit einem bisher nur bei den dreiwertigen Lanthanoiden bekannten Strukturtyp, sowie die Phase $Yb_{17}Al_8Ge_{19}$ mit einer sehr komplexen neuen Struktur.

Literaturübersicht A/Ln-Al-Germanide

Die Zusammensetzungen der bekannten Ca/Sr- und Yb/Eu-Al-Germanide sowie ausgewählter Randpha-

sen sind im Lagediagramm in Abbildung 1 dargestellt. Die Strukturchemie dieser Verbindungen ist im Folgenden kurz zusammengefasst. Die entsprechenden Ln^{III} -Al-Germanide sind nur dann erwähnt, wenn Isotypie zu den Eu/Yb-Verbindungen besteht.

AM₄: Die Al/Ge-reichen Verbindungen (A^{II}/Ln)- Al_2Ge_2 kristallisieren fast ausnahmslos im $CaAl_2Si_2$ -[7] oder Ce_2SO_2 -Typ (*hP5*). Neben den Erdalkalimetallen [7, 12, 13] und den zweiwertigen Lanthanoiden ($EuAl_2Ge_2$, $YbAl_2Ge_2$ [14, 15]) bilden auch alle Ln^{III} -Elemente sowie Y diese Struktur: $[AlGe_4]$ -Tetraeder sind so über gemeinsame Kanten zu Schichten verknüpft, dass die Ge-Liganden vier in eine Richtung weisende Al-Ge-Bindungen ($d_{Al-Ge} = 253–264$ pm) ausbilden. Für $EuAl_2Ge_2$ und $YbAl_2Ge_2$ ist die Zweiwertigkeit des Lanthanoid-Elementes durch magnetische Messungen und im Fall des Europiums zusätzlich durch ^{151}Eu Mössbauer-Spektroskopie experimentell belegt [14].

AM₃: Bei der partiellen Substitution von Al durch Ge in $YbAl_3$ (Cu_3Au -Typ) kommt es bei Ge-Anteilen zwischen 0.15 und 0.6 pro Formeleinheit zu einem elektronisch bedingten Strukturwechsel in den HT- $PuAl_3$ -Typ [16]. Dagegen tritt für Europium bei vergleichbarer Zusammensetzung die stöchiometrisch scharfe Verbindung $EuAl_2Ge$ mit einer aus Pulverdaten verfeinerten neuen singulären Struktur auf [17]: Gefaltete Leitern aus Al-Atomen (ähnlich denen im KHg_2 -Typ z. B. in $SrAl_2$) sind über vierbindige Ge-Atome zu einem Raumnetzverband mit Kanalstruktur verknüpft. Aluminium ist fünffach von zwei Ge- und drei Al-Atomen, Germanium vierfach von Al-Atomen

umgeben. Die kürzesten Al-Al-Abstände betragen lediglich 246 pm.

AM₂: Die 1 : 1 : 1-Phasen A^{II}AlGe der Erdalkalimetalle Ca, Sr und Ba kristallisieren in der geordneten AlB₂-Struktur (SrPtSb-Typ) mit graphitartigen planaren Netzen (SrAlGe: $d_{\text{Al-Ge}} = 248 \text{ pm}$), wobei jedoch deutliche Phasenbreiten hin zu Al-reicherem Zusammensetzung bestehen [3, 5, 18]. Für die entsprechenden Eu-Ga-Silicide und -Germanide wurde die elektronisch bedingte Wellung der graphitartigen Netze dieses Strukturtyps bereits ausführlich untersucht [19, 20]; auch das System CaAl_xSi_{2-x} wurde u. a. wegen des Bezugs zu MgB₂ kristallographisch sowie in Hinblick auf die elektronische Struktur und die supraleitenden Eigenschaften umfassend charakterisiert [21–24]. Dagegen kristallisiert die stöchiometrisch scharfe Verbindung EuAlGe [25], wie auch die entsprechenden Al-Germanide der frühen dreiwertigen Lanthanoide (La bis HT-Gd [26]) im LaPtSi-Typ, d. h. als geordnete Überstruktur des ThSi₂-Typs. Al und Ge sind wie im AlB₂-Typ trigonal-planar von dem jeweils anderen Bindungspartner koordiniert, der Al-Ge-Abstand in EuAlGe ist mit 242.5 pm bemerkenswert kurz. Für diese frühen dreiwertigen Lanthanoide und Lanthan selbst bestehen sowohl für den AlB₂- (auf der Al-reicherem Seite) als auch den ThSi₂-Strukturtyp (auf der Tetrel-reicherem Seite) Al/Ge-Phasenbreiten, die bereits 1967 von Raman und Steinfink publiziert wurden [27]. Die Al-Germanide der späten Lanthanoide (LT-GdAlGe bis LuAlGe) sowie ScAlGe und YAIGe bilden den orthorhombischen YAIGe-Strukturtyp [25] mit [GeAl_{4/4}]-Pyramidenstrukturen. Von der ebenfalls isotypen Ytterbium-Verbindung sind 1975 von Yanson allerdings lediglich die Gitterparameter in ihrer Dissertation dokumentiert [28].

Außer diesen Phasen Ln^{II}AlGe waren von den zweiseitigen Seltenen Erden Europium und Ytterbium bislang keine geordneten Verbindungen auf dem Ln^{II}M₂-Schnitt bekannt. Dagegen bilden die mittleren und späten dreiwertigen Lanthanoide Germanide Ln^{III}AlGe₃ [29] mit Y₂AlGe₃-Strukturtyp [30], der bei den Erdalkalimetall-Verbindungen nicht auftritt. Von Strontium ist auf dem 1 : 2-Schnitt mit Sr₃Al₂Ge₄ [1] eine elektronenpräzise Zintl-Phase mit eigenem monoklinen Strukturtyp bekannt, in der Schichten aus dreibindigen Ge⁻- und vierbindigen Al⁻-Atomen vorliegen (s. u.).

Ausschließlich von den schweren Erdalkalimetallen, nicht jedoch von Eu, Yb oder Ln^{III}, waren Al-

Germanide A₃Al₂Ge₂ [31] beschrieben. Auch die entsprechenden Silicide [31] und Stannide [32] sind isotyp. Die Kristallstruktur (geordneter Ta₃B₄-Typs) enthält ebene Bänder aus Al/Ge-Sechsringen. Sie wird weiter unten anhand der neuen Verbindung Eu₃Al₂Ge₂ noch näher beschrieben.

AM: Im Zusammensetzungsbereich von bzw. nahe 1 : 1 lagen für einige der bekannten Tetrelide Studien zur partiellen Substitution der Tetrel- durch Triel-Elemente vor: Die Monotetrelide sowohl der Erdalkalimetalle als auch der Lanthanoide kristallisieren bis auf wenige Ausnahmen entweder im CrB-Typ oder im FeB-Typ I. Für die Erdalkalimetalle [33] und Lanthan selber [34, 35] lässt sich ähnlich wie bei den Di-tetreliden über relativ breite Zusammensetzungsbereiche Gallium auf die Tetrel-Plätze einbauen. Die Substitution durch Aluminium ist entweder nicht (EuGe) oder nur im geringen Maße (LaGe) möglich oder führt zu Strukturwechseln, die mit einer Änderung der Form oder Packung der planaren Zick-Zack-Ketten einhergehen (z. B. LaGe: FeB-Typ \mapsto LaAl_{0.5}Ge_{0.5}: CrB-Typ). Auch in Yb₁₁Ge₁₀ (Ho₁₁Ge₁₀-Typ) können, wie bei vielen anderen Lanthanoid-Verbindungen dieses Strukturtyps, geringe Anteile der Triel-Elemente eingebaut werden (z. B. Yb₁₁Al_{1.1}Ge_{8.9}).

Von *Calcium* sind drei singuläre Ca-reiche Al-Germanide (graue Balken in Abb. 1) bekannt: Das Polyanion in Ca₃Al₂Ge₃ [9] ist ein Raumnetz aus [AlGe₄]-Tetraedern, in dem Germanium sowohl in ψ -tetraedrisch vierfacher als auch in trigonal-planar dreifacher Koordination sowie als zweibindiges Ge²⁻ vorliegt. Die Struktur von Ca₁₀Al₆Ge₉ [1] zeigt komplizierte Schichten, die ebenfalls aus trigonal-planaren Baugruppen [AlGe₃] und [AlGe₄]-Tetraedern aufgebaut sind. In der deutlich Calcium-reicheren Verbindung Ca₂₀[Al₃Ge₆]₂[Ge] [1] sind die [AlGe₃]-Dreiecke zu Trimeren [Al₃Ge₆] in Form von Dreiringen verknüpft. Zusätzlich treten isolierte Ge-Atome auf. Die Al-Ge-Abstände in den planaren Baugruppen dieser drei Ca-Verbindungen liegen im Bereich zwischen 249 und 255 pm.

Die sehr *Strontium*- und Aluminium-reiche Verbindung Sr₁₄[Al₄]₂[Ge]₃ [2] (weißer Balken in Abb. 1) folgt mit isolierten Tetraedern (Al₄⁸⁻) und isolierten Ge-Atomen (Ge⁴⁻) wie Sr₃Al₂Ge₄ dem Zintl-Konzept.

Im Gegensatz zu diesen strukturell sehr vielfältigen Ca- und Sr-Verbindungen, waren außer der singulären Phase Yb₇Al₅Ge₈ [36] mit eigenem Strukturtyp, die unten im Vergleich mit den neuen Yb-Verbindungen

Tabelle 1. Einwaagen, Temperaturprogramme sowie röntgenographisch ermittelte Phasenzusammensetzung für ausgewählte Proben zur Synthese der Europium- und Ytterbium-Al-Germanide.

Proben-zusammensetzung	Einwaage						Temperaturprogramm			Phasenzusammensetzung lt. Pulverdiffraktogramm (in Klammern Strukturtyp)
	Eu/Yb		Al		Ge		T in [°C], \dot{T} in [°C h ⁻¹]			
Eu ₃ Al ₂ Ge ₄	569.8	3.750	67.6	2.505	362.4	4.991	200	1200	20	Eu ₃ Al ₂ Ge ₄ (Sr ₃ Al ₂ Ge ₄)
Eu ₃ Al ₂ Ge ₄	80.7	0.531	9.4	0.348	51.1	0.704	Lichtbogen			Eu ₃ Al ₂ Ge ₄ (Sr ₃ Al ₂ Ge ₄), EuAl _x Ge _{2-x} (AlB ₂ -Var.)
Eu ₃ Al ₂ Ge ₂	696.9	4.586	83.8	3.106	224.2	3.088	200	1200	20	Eu ₃ Al _{1.8} Ge _{2.2} (Ta ₃ B ₄)
Yb ₂ AlGe ₃	586.2	3.388	45.6	1.690	370.0	5.096	200	1000	20	Yb ₂ AlGe ₃ (Y ₂ AlGe ₃), Yb ₃ Ge ₅ (Th ₃ Pd ₅), YbAl ₂ Ge ₂ (CaAl ₂ Si ₂)
Yb ₇ Al ₅ Ge ₈	628.9	3.634	70.2	2.602	301.6	4.154	200	1200	50	YbAl ₂ Ge ₂ (CaAl ₂ Si ₂), Yb ₁₇ Al ₈ Ge ₁₉
YbAl _{0.6} Ge _{2.4}	476.0	2.751	44.7	1.657	479.5	6.604	200	1200	50	Yb ₃ Ge ₅ (Th ₃ Pd ₅), YbAl ₂ Ge ₂ (CaAl ₂ Si ₂), Yb ₂ AlGe ₃ (Y ₂ AlGe ₃)
Yb ₁₇ Al ₈ Ge ₁₉	648.4	3.747	47.4	1.757	304.0	4.187	200	1200	50	Yb ₁₁ Ge ₁₀ (Ho ₁₁ Ge ₁₀), Yb ₁₇ Al ₈ Ge ₁₉
YbAl _{0.6} Ge _{1.4}	596.5	3.447	56.0	2.076	349.3	4.811	200	1200	50	Yb ₁₇ Al ₈ Ge ₁₉

diskutiert wird, keine Eu- oder Yb-reicher Al-Germanide bekannt (Abb. 1).

Experimenteller Teil

Synthesen

Alle Synthesen erfolgten als Schmelzreaktionen aus den Elementen Europium (Osnabrügge GmbH Karlsruhe bzw. R. Gerresheim) bzw. Ytterbium (Stücke, ABCR Karlsruhe) sowie Aluminium (Blech, 99.9 %, ABCR Karlsruhe) und Germanium (Stücke, 99.9 %, ABCR Karlsruhe). Jeweils insgesamt ca. 1 g der Elemente (genaue Einwaagen s. Tabelle 1) wurden unter Ar-Atmosphäre in Tantal-Tiegel einge-wogen, die anschließend im Lichtbogen verschlossen wurden. Die Proben wurden in Silitrohröfen unter Argon bei Maximaltemperaturen zwischen 1000 und 1200 °C aufgeschmolzen und mit Gradienten zwischen 20 und 50 °C/h abgekühlt (s. Tabelle 1). Für die Lichtbogen-Proben wurden kleinere Probenmengen im Kupferblock unter He im Lichtbogen für ca. 10 bis 20 s aufgeschmolzen. Die Analyse der Phasenzusammensetzung der Produkte erfolgte anhand von Pulverdiffraktogrammen von fein gemörserten Probenquerschnitten (Kapillar-Proben mit 0.3 mm Durchmes-ser; STADI P mit linearem PSD der Fa. Stoe & Cie., Darmstadt mit MoK_{α1}-Strahlung). Zum Vergleich wurden theoretische Diffraktogramme aus den kristallographischen Daten der Titelverbindungen (s. Tabellen 2 und 3) oder weiterer Vergleichsverbindungen berechnet (Programm LAZY-PULVERIX [37]).

Die beiden Eu-Al-Germanide Eu₃Al_{1.8}Ge_{2.2} und Eu₃Al₂Ge₄ konnten wie die isotopen Strontium-Verbindungen [1] aus stöchiometrischen Schmelzen bei 1200 °C phasenrein erhalten werden. Bei tiegelfreien Synthesen im Lichtbogen zeigten die Pulverdiffraktogramme – vermutlich durch Ab-

dampfen von elementarem Europium – zusätzlich das typische Reflexmuster des AlB₂-Strukturtyps. Das aus den Pulverdaten berechnete c/a -Verhältnis weicht mit 1.078 deutlich vom dem der gewellten Schichten in der binären Randphase EuGe₂ ($c/a = 1.218$; [38]) ab und entspricht etwa dem der Erdalkalimetall-Al-Germanide mit geordneter AlB₂-Struktur (SrPtSb-Typ).

Yb₂AlGe₃ konnte aus stöchiometrischen Proben nicht phasenrein erhalten werden. Zusätzlich zur Zielverbindung entstehen bei den entsprechenden Proben Yb₃Ge₅ [39, 40] und die Yb-arme Phase YbAl₂Ge₂ [15]. Die neue Verbin-dung Yb₁₇Al₈Ge₁₉ wurde erstmals aus einer Probe, mit der die literaturbekannte Verbindung Yb₇Al₅Ge₈ [36] reproduziert werden sollte, neben YbAl₂Ge₂ und Yb₇Al₅Ge₈, erhalten. Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme war hier allerdings durch das schlechte Signal/Rauschverhältnis und die Ähnlichkeit der theoretischen Diffraktogramme sehr erschwert. Nach Kenntnis der Zusammensetzung ließ sich die Phase aus stöchiometrischen Proben der Bruttozusammensetzung Yb₁₇Al₈Ge₁₉, allerdings neben erheblichen Anteilen von Yb₁₁Ge₁₀ (Ho₁₁Ge₁₀-Typ [41]), synthetisieren. Die Herstellung eines phasenreinen Regulus gelang schließlich bei Verwendung eines geringen Überschusses an elementarem Ytterbium mit der Probe YbAl_{0.6}Ge_{1.4}.

Kristallstrukturbestimmungen

Die Bestimmung der Kristallstrukturen der Al-Germanide Eu₃Al₂Ge₄, Eu₃Al_{1.8}Ge_{2.2}, Yb₂AlGe₃ und Yb₁₇Al₈Ge₁₉ erfolgte an unregelmäßig geformten, silberhell metallisch glänzenden Kristallbruchstücken von ca. 0.1 mm Kantenlänge, die unter getrocknetem Paraffinöl in Kapillaren eingeschlossen wurden, auf Diffraktometern mit Image-Plate-(Stoe IPDS-II, Rigaku Spider) oder CCD-Detektoren (Bruker AXS).

Tabelle 2. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung, Strukturbestimmung und -verfeinerung von $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$, $\text{Eu}_3\text{Al}_{1.8}\text{Ge}_{2.2}$, Yb_2AlGe_3 und $\text{Yb}_{17}\text{Al}_8\text{Ge}_{19}$.

Verbindung	$\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$	$\text{Eu}_3\text{Al}_{1.8}\text{Ge}_{2.2}$	Yb_2AlGe_3	$\text{Yb}_{17}\text{Al}_8\text{Ge}_{19}$
Strukturtyp	$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$	Ta_3B_4	Y_2AlGe_3	eigener
Kristallsystem	monoklin		orthorhombisch	tetragonal
Raumgruppentyp	$C2/m$	$Imm\bar{m}$	$Pnma$	$P4/nmm$
Gitterparameter [pm, °]				
a	1235.9(6)	417.68(3)	682.20(10)	1542.50(2)
b	416.8(2)	470.70(3)	417.87(9)	-
c	878.4(4)	1897.2(2)	1813.9(3)	788.285(8)
β	110.615(13)	-	-	-
Volumen der EZ [10^6 pm^3]	423.5(3)	373.00(5)	517.1(2)	1875.58(3)
Z	4	2	4	2
Dichte (röntgenogr.) [g cm^{-3}]	6.27	5.91	7.59	8.03
Diffaktometer	Rigaku		Stoe IPDS-2	Bruker
			Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator	
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo}K\alpha)$ [mm^{-1}]	36.0	33.6	53.0	57.0
θ -Bereich [°]	2.5–24.0	2.2–29.1	2.3–29.2	1.9–40.2
Zahl der gemessenen Reflexe	999	3654	4948	42152
Zahl der unabhängigen Reflexe	351	329	768	3219
R_{int}	0.1040	0.1342	0.0799	0.0450
Korrekturen		Lorentz, Polarisation, Absorption (X-SHAPE [58])		
Strukturlösung	-	-	-	SHELXS-97 [45]
Strukturverfeinerung			SHELXL-97 [42, 43]	
Zahl der freien Parameter	30	22	38	72
Goodness-of-fit an F^2	1.302	1.213	1.128	1.210
$R1$ [für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0978	0.0439	0.0415	0.0282
$wR2$ [für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$]	0.2864	0.0601	0.1100	0.0661
$R1$ (alle Daten)	0.1006	0.0447	0.0467	0.0296
$wR2$ (alle Daten)	0.2903	0.0605	0.1138	0.0667
Restelektronendichte [$e^{-10^{-6} \text{ pm}^{-3}}$]	4.7/–3.7	2.6/–1.4	2.0/–2.2	5.2/–9.0
CSD	423344	423343	423345	423346

$\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$ kristallisiert monoklin C -zentriert ohne weitere Auslöschungsbedingungen. Die möglichen Raumgruppen und die Gitterparameter deuteten auf Isotypie zu $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$ [1], und die Struktur konnte entsprechend ausgehend von den Atomparametern der Sr-Phase bei anisotroper Behandlung der Auslenkungsparameter aller Atompositionen auf die in den Tabellen 2 (1. Spalte) und 3 (oben) angegebenen Werte verfeinert werden (Programm SHELXL-97 [42, 43], s. a. [44]).

Die Reflexe eines Kristalls von $\text{Eu}_3\text{Al}_{1.8}\text{Ge}_{2.2}$ ließen sich mit einem orthorhombisch I -zentrierten Gitter mit den in Tabelle 2 (2. Spalte) angegebenen Gitterparametern indizieren. Die Verbindung ist isotyp zur Reihe der Erdalkalimetall-Al-Germanide $A_3^{II}\text{Al}_2\text{Ge}_2$ [4]. Wie im Fall der Sr-Verbindungen wies die Verfeinerung des Startmodells von $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$ aufgrund des deutlich kleineren Auslenkungsparameter der Al(1)-Lage (148 pm^2) auf eine geringe statistische Besetzung dieser Lage mit Germanium. Nach Berücksichtigung dieser statistischen Besetzung (Verfeinerung mit gemeinsamen Lage- und U -Parametern: $U_{\text{äquiv.}} = 235 \text{ pm}^2$, Ge-Anteil: 11(1) %) konvergierte der $R1$ -Wert bei 4.4 %. Die kristallographischen Daten sind in den Tabellen 2 (2. Spalte) und 3 zusammengestellt.

Das Beugungsmuster der Kristalle von Yb_2AlGe_3 zeigt orthorhombische Laue-Symmetrie. Die Gitterparameter und

die aufgrund der systematischen Auslösungen mögliche Raumgruppe ($Pnma$) wiesen auf Isotypie zu Y_2AlGe_3 [30]. Ausgehend von den entsprechenden Atomparametern konnten die Daten wie oben beschrieben auf einen $R1$ -Wert von 4.15 % verfeinert werden (s. Tabelle 2, 3. Spalte und Tabelle 3). Hinweise auf eine statistische Al/Ge-Mischbesetzung konnten nicht gefunden werden.

Die Kristalle der neuen Phase $\text{Yb}_{17}\text{Al}_8\text{Ge}_{19}$ ergaben Beugungsbilder, die sich tetragonal primitiv indizieren ließen. Die Reflexstatistiken zeigten als zonale Auslösungsbedingung das Fehlen der Reflexe $hk0$ mit ungerader Summe $h+k$, so dass als mögliche Raumgruppen nur $P4/nmm$ und $P4/n$ verblieben. Die Lösung der Struktur gelang mittels Direkter Methoden mit dem Programm SHELXS-97 [45] in der zentrosymmetrischen Raumgruppe. Nach der Standardisierung (Programm STRUCTURE TIDY [46]) ließen sich die so ermittelten fünf Yb-, zwei Al- und sieben Ge-Atomlagen ohne Hinweise auf statistische Al/Ge-Verteilung verfeinern. Der leicht erhöhte Auslenkungsparameter von Ge(7) sowie ein weiteres Maximum in der Differenz-Fourier-Synthese, ca. 60 pm von Yb(5) entfernt, sind Indizien für eine statistische Verteilung der Ge(6/7)- und Yb(5/5b)-Atome in einem von den Al/Ge-Achtringen gebildeten Kanal bei $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z$. Zu deren Untersuchung wurden zunächst neue Datensätze von verschiedenen Kristal-

Atom	Wyckoff-Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{äquiv.}
Eu(1)	2 <i>d</i>	0	1/2	1/2	247(14)
Eu(2)	4 <i>i</i>	0.1059(1)	0	0.1846(2)	231(14)
Al(1)	4 <i>i</i>	0.7974(8)	0	0.151(1)	230(2)
Ge(1)	4 <i>i</i>	0.2124(3)	0	0.5544(4)	221(15)
Ge(2)	4 <i>i</i>	0.3960(3)	0	0.1084(4)	219(15)
Eu(1)	2 <i>b</i>	0	1/2	1/2	214(2)
Eu(2)	4 <i>i</i>	0	0	0.18559(2)	213(2)
<i>M</i> (1) ¹	4 <i>j</i>	1/2	0	0.43383(14)	235(9)
Ge(2)	4 <i>i</i>	0	0	0.35832(6)	208(3)
Yb(1)	4 <i>c</i>	0.3319(1)	1/4	0.91890(3)	228(3)
Yb(2)	4 <i>c</i>	0.3114(1)	1/4	0.70180(3)	206(3)
Al(1)	4 <i>c</i>	0.0419(7)	1/4	0.0619(2)	230(9)
Ge(1)	4 <i>c</i>	0.3698(3)	1/4	0.31200(7)	211(4)
Ge(2)	4 <i>c</i>	0.0017(3)	1/4	0.31603(8)	220(4)
Ge(3)	4 <i>c</i>	0.2565(2)	1/4	0.53551(7)	223(4)
Yb(1)	8 <i>h</i>	0.38087(1)	- <i>x</i>	1/2	53(1)
Yb(2)	8 <i>g</i>	0.41992(1)	- <i>x</i>	0	117(1)
Yb(3)	8 <i>i</i>	1/4	0.06444(2)	0.33447(3)	84(1)
Yb(4)	8 <i>j</i>	0.10624(1)	<i>x</i>	0.68187(3)	105(1)
Yb(5) ²	2 <i>c</i>	1/4	1/4	0.0842(1)	97(2)
Yb(5b) ³	2 <i>c</i>	1/4	1/4	0.039(2)	97(2)
Al(1)	8 <i>i</i>	1/4	0.6574(1)	0.8247(3)	106(3)
Al(2)	8 <i>i</i>	1/4	0.0516(3)	0.9520(4)	366(10)
Ge(1)	2 <i>b</i>	3/4	1/4	1/2	68(2)
Ge(2)	8 <i>i</i>	1/4	0.61120(4)	0.18720(9)	73(1)
Ge(3)	8 <i>i</i>	1/4	0.51675(4)	0.67411(8)	66(1)
Ge(4)	8 <i>j</i>	0.11046(3)	<i>x</i>	0.07277(8)	66(1)
Ge(5)	8 <i>j</i>	0.03980(3)	<i>x</i>	0.33311(8)	73(1)
Ge(6)	2 <i>c</i>	1/4	1/4	0.4546(2)	200(3)
Ge(7) ²	2 <i>c</i>	1/4	1/4	0.7537(3)	242(6)

len an allen drei zur Verfügung stehenden Diffraktometern mit z. T. sehr langen Belichtungszeiten aufgenommen. Es konnten jedoch weder Überstruktur- oder Satelliten-Reflexe, noch diffuse Streuanteile entlang c^* festgestellt werden, so dass aus den Bragg-Reflexen eine statistische Lagebesetzung verfeinert werden musste. Hierzu wurden zunächst alle im Kanal befindlichen Atome Yb(5), Ge(6) und Ge(7) entfernt und eine Differenz-Fourier-Karte berechnet. Diese (Abb. 3 rechts) zeigte drei isolierte Maxima: das Maximum bei $z = 0.455$ entspricht bei freier Verfeinerung der Ge-Lagebesetzung einer voll besetzten 2*c*-Lage (Ge(6)). Das kleinste Maximum bei $z = 0.754$ konvergiert bei analoger Behandlung bei einem Besetzungsfaktor von 88(4) % Ge. Für den höchsten Differenz-Fourier-Peak bei $z = 0.084$ ergibt sich bei Besetzung mit Yb (Yb(5)) ebenfalls eine Unterbesetzung, die mit 90(2) % der der Ge(7)-Lage sehr gut entspricht. Die mit diesen drei Atompositionen berechnete Differenz-Fourier-Karte (Abb. 3 ganz rechts) zeigt ein weiteres Maximum, das etwa den ca. 10 % fehlenden Yb(5)-Atomen entspricht. Diese Position wurde als Yb(5b) in die abschließende Strukturverfeinerung aufgenommen. Die Verfeinerung der Yb(5)- und Yb(5b)-Atomposition bleibt jedoch kritisch, da die beiden Fourier-Peaks aller Datensätze nur schwer trennbar sind. Dies wird auch aus den Restelektronendichten deutlich. Sowohl das Maximum von 5 als auch das Minimum

von -9 e⁻ 10⁻⁶ pm⁻³ befinden sich in unmittelbarer Nähe der Yb(5)/Yb(5b)-Position. Aus dieser Verfeinerung ($R1 = 0.028$) ergibt sich letztlich ein kristallchemisch konsistentes Modell der statistischen Kanalbesetzung mit Yb(5)- und Ge(6/7)₂-Hanteln in 90 % der Fälle und Yb(5b)- und isolierten Ge(6)-Atomen in ca. 10 % der Fälle (s. Strukturbeschreibung). Dieses Verhältnis ist für die insgesamt fünf verschiedenen Datensätze und Kristalle praktisch identisch. Die kristallographischen Daten von Yb₁₇Al₈Ge₁₉ sind in den Tabellen 2 (4. Spalte) und 3 (unten) zusammengestellt (s. a. [44]).

Bandstrukturrechnungen

Die elektronischen Strukturen der drei einfacheren Eu/Yb-Al-Germanide Eu₃Al₂Ge₄, Eu₃Al₂Ge₂ und Yb₂AlGe₃ sowie zum Vergleich auch die der isotypen Erdalkalimetall-Verbindungen Sr₃Al₂Ge₄ und Sr₃Al₂Ge₂ wurden mit der FP-LAPW-Methode (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) in der skalar-relativistischen Version und mit der GGA-Näherung (Generalized Gradient Approximation) nach Perdew, Burke und Ernzerhof [47] mit den Programmen WIEN2K [48] bzw. ELK [49] durchgeführt. Als *U*-Parameter wurde bei den spin-polarisierten LDA+U-Rechnungen (Doppelzählkorrektur: SIC (WIEN2K) bzw. FLL (ELK)) für Eu 6 und für Yb 7 eV verwendet. Die Muffin-Tin-Radien wurden für alle Atome einheit-

Tabelle 3. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [pm²] in den Kristallstrukturen von (von oben nach unten) Eu₃Al₂Ge₄, Eu₃Al_{1.8}Ge_{2.2}¹: Ge-Anteil: 11(1) %, Yb₂AlGe₃ und Yb₁₇Al₈Ge₁₉²: 90(2) %; ³: 10(2) %).

Tabelle 4. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in den Kristallstrukturen der Verbindungen $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$ (oben) und $\text{Eu}_3\text{Al}_{1.8}\text{Ge}_{2.2}$ (unten).

	Atome	Abst.	Hfk.	CN		Atome	Abst.	Bdg.	Hfk.	CN
Eu(1)	– Ge(2)	322.0(4)	2×	12+8	Al(1)	– Ge(2)	250.8(5)	a	2×	
	– Ge(1)	325.3(3)	4×		– Ge(1)	263(1)	b			
	– Ge(1)	374.9(4)	2×		– Ge(2)	266(1)	c			
	– Al(1)	382.0(9)	4×		– Eu(2)	324.3(7)		2×		
	– Eu(2)	403.6(2)	4×		– Al(1)	325.4(2)		2×		
	– Eu(1)	416.8(2)	2×		– Eu(2)	355.1(9)				
	– Eu(2)	467.9(3)	2×		– Eu(2)	372.0(9)				
Eu(2)	– Ge(1)	304.5(4)		12+5	– Eu(1)	382.0(9)		2×	4+2+6	
	– Ge(2)	321.0(3)	2×		Ge(1)	– Ge(1)	259.7(4)	d	2×	
	– Al(1)	324.3(7)	2×		– Al(1)	263(1)	b			
	– Ge(2)	330.5(3)	2×		– Eu(2)	304.5(4)				
	– Ge(1)	331.9(3)	2×		– Eu(1)	325.3(3)		2×		
	– Eu(2)	337.5(3)			– Eu(2)	331.9(3)		2×		
	– Al(1)	355.1(9)			– Eu(1)	374.9(4)			3+6	
	– Al(1)	372.0(9)			Ge(2)	– Al(1)	250.8(5)	a	2×	
	– Ge(2)	387.1(4)			– Al(1)	266(1)	c			
	– Eu(1)	403.6(2)			– Eu(2)	321.0(3)		2×		
Eu(1)	– Eu(2)	416.8(2)	2×	12+5	– Eu(1)	322.0(4)				
	– Eu(1)	467.9(3)			– Eu(2)	330.5(3)		2×		
	– M(1)	338.8(1)	8×		– Eu(2)	387.1(4)			3+6	
	– Eu(2)	409.4(1)	4×		M(1)	– M(1)	251.1(5)	a		
Eu(2)	– Eu(1)	417.7(1)	2×	8+6	– Ge(2)	253.3(2)	b	2×		
	– Ge(2)	325.5(1)	4×		– Eu(2)	326.7(2)		2×		
	– M(1)	326.7(2)	2×		– Eu(1)	338.8(1)		4×	3+6	
	– Ge(2)	327.7(1)			Ge(2)	– M(1)	253.3(2)	b	2×	
	– Eu(2)	398.4(1)	4×		– Eu(2)	325.5(1)		4×		
	– Eu(1)	409.4(1)	2×		– Eu(2)	327.7(1)				
	– Eu(2)	417.7(1)	2×		– Eu(1)	357.3(1)		2×	2+7	

lich auf 2.3 a.u. (121.7 pm) festgelegt. Die Zahl der k -Punkte sowie die ‚Cut-off‘-Energien sind zusammen mit ausgewählten Ergebnissen der Rechnungen in Tabelle 7 zusammengestellt. Die Integration über die Brillouin-Zone zur Bestimmung der totalen (tDOS) und partiellen (pDOS) Zustandsdichten erfolgte mit der Tetraedermethode. Die Ladungsverteilung zwischen den Bindungspartnern wurde mit einer Topologieanalyse der Elektronendichte nach dem Bader-AIM-Formalismus berechnet [50]. Valenzelektronendichten (ρ_{val}) sind mit einer Abschneide-Energie von -12 eV relativ zu E_F berechnet und wurden wie die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) mit dem Programm DRAWXTL [51] dargestellt.

Ergebnisse und Diskussion

Strukturbeschreibung und -vergleich

$\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$

$\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$ kristallisiert isotyp zu $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$ [1], andere Vertreter dieses Strukturtyps sind nach unserer Kenntnis nicht bekannt. Die Al/Ge-Anionen der

monoklinen Struktur bilden Schichten $[\text{Al}_2\text{Ge}_4]^{6-}$, die in Abbildung 2b gezeigt sind. Sie bestehen aus Ge(1)-Ge(1)- bzw. Al(1)-Ge(2)-Zick-Zack-Ketten, die in [010]-Richtung verlaufen. Zwei Al(1)-Ge(2)-Ketten sind jeweils über Al(1)-Ge(2)-Bindungen **b** so verknüpft, dass in den resultierenden gefalteten Leitern jeweils Al-Atome über Ge-Atomen zu liegen kommen. Diese Leitern $[\text{Al}_2\text{Ge}_2]$ entsprechen denen im TiNiSi-Strukturtyp und finden sich analog auch in Yb_2AlGe_3 und $\text{Yb}_7\text{Al}_5\text{Ge}_8$ (gestrichelte Ellipsen in Abb. 2b, c und d). Die Maschen der Leitern sind dabei (im Unterschied zum KHg_2 -Typ) so zu Rauten geschart, dass Al-Al-Kontakte von 325 pm resultieren. Die Leitern sind in $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$ über die Ge(1)-Ge(1)-Ketten weiter zu Schichten verknüpft. Die Al^- -Anionen sind isoelektronisch zu den Tetrelatomen und entsprechend tetraedrisch von einem Ge(1)- und drei Ge(2)-Atomen koordiniert. Die Al-Ge-Abstände in den Ketten sind mit 251 pm (Bezeichnung **a** in Abb. b) relativ kurz, die beiden anderen Al-Ge-Bindungen mit 263 (Bdg.

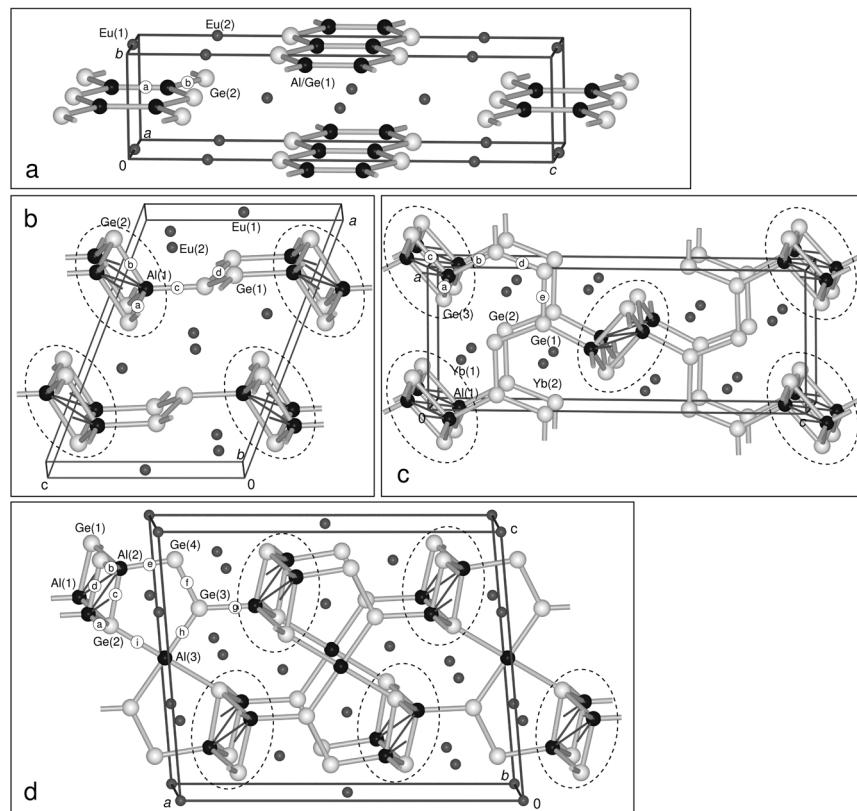


Abb. 2. Kristallstrukturen der Al-Germanide $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$ (a), $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$ (b), $\text{Yb}_7\text{Al}\text{Ge}_3$ (c) und $\text{Yb}_7\text{Al}_5\text{Ge}_3$ (d) (schwarze Kugeln: Al; helle graue Kugeln: Ge; kleine graue Kugeln: Eu/Yb [51]; Bezeichnung der Abstände in Kreisen vgl. Tabellen 4 und 5).

b) bzw. 266 pm (Bdg. **c**) dagegen deutlich länger (Tabelle 4). Die Winkel $\angle_{\text{Ge-Al-Ge}}$ am Al betragen zwischen 102 und 120°. Die Atome auf den beiden kristallographisch unterschiedlichen Ge-Positionen sind jeweils dreibindig, entsprechend einer Ladung von Ge^- . Die Ge(1)-Atome der isolierten Ketten sind außer von zwei weiteren Ge(1)-Atomen ($d_{\text{Ge}(1)-\text{Ge}(1)}^{\text{d}} = 259.7 \text{ pm}$) von einem Al(1)-Atom so koordiniert, dass eine flache ψ -tetraedrische Umgebung resuliert ($\angle_{\text{Ge-Ge-Ge/Al}} = 107$ bzw. 121°). Ge(2) ist ebenfalls dreifach koordiniert, die Winkel zu den drei Al-Nachbarn betragen 112 (1×) und 78° (2×). Dieser spitze Winkel folgt aus der Anordnung der $[\text{AlGe}_4]$ -Tetraeder, die so über gemeinsame Kanten zu Ketten verknüpft sind, dass Ge(2) je drei dieser Tetraeder gemeinsam angehört (Niggli-Formel: $[\text{AlGe}(1)\text{Ge}(2)_3]_3$). Zwischen den Al/Ge-Schichten befinden sich die Eu^{2+} -Kationen, deren Koordinationszahlen 12 + 8 [Eu(1)] bzw. 12 + 5 [Eu(2)] betragen. Die Eu-Al/Ge-Abstände (Tabelle 4) liegen mit 304.5 bis 382.0 pm im Rahmen der Werte in binären Eu-Germaniden bzw. der übrigen ternären Eu-Al-Germanide. $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$ ist damit wie

die Sr-Verbindung gemäß der ionischen Zerlegung $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4 \longrightarrow 3 \text{ Eu}^{2+} + 2 {}^{4\text{b}}\text{Al}^- + 4 {}^{3\text{b}}\text{Ge}^-$ nach Zintl elektronenpräzise. Die isotypen Sr-Verbindung unterscheidet sich bezüglich der Atomabstände nur geringfügig. Entsprechend dem leicht größeren Ionenradius von Sr^{2+} gegenüber Eu^{2+} ist das Zellvolumen ca. 4 % größer als das der Eu-Verbindung.

$\text{Eu}_3\text{Al}_{1.8}\text{Ge}_{2.2}$

$\text{Eu}_3\text{Al}_{1.8}\text{Ge}_{2.2}$ kristallisiert als erste Lanthanoid-Verbindung im geordneten Ta_3B_4 -Typ ($\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$ -Typ, $oI14$) und ist damit ebenfalls isotyp nicht nur zur Strontium-, sondern auch zur Calcium- und zur Barium-Phase [4]. Wie im Fall der Sr-Verbindung, bei der eine durch geringfügige statistische Besetzung der Al- und Ge-Positionen hervorgerufene Phasenbreite von $\text{Sr}_3\text{Al}_{1.72(2)}\text{Ge}_{2.28(2)}$ bis $\text{Sr}_3\text{Al}_{2.23(1)}\text{Ge}_{1.77(1)}$ reicht [5], tritt auch für $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$ eine geringe Abweichung von der Idealzusammensetzung auf. Die exakte Phasenbreite wurde jedoch hier nicht erneut im Detail untersucht. Die orthorhombisch

Tabelle 5. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung Yb_2AlGe_3 .

	Atome	Abst.	Hfk.	CN		Atome	Abst.	Bdg.	Hfk.	CN
Yb(1)	– Ge(3)	301.2(2)			Al(1)	– Ge(3)	254.7(3)	a	2×	
	– Ge(2)	302.2(1)	2×			– Ge(1)	257.2(4)	b		
	– Ge(3)	303.4(1)	2×			– Ge(3)	262.8(5)	c		
	– Ge(1)	316.6(1)	2×			– Al(1)	311.9(6)		2×	
	– Al(1)	326.2(4)				– Yb(1)	326.2(4)			
	– Al(1)	331.5(4)	2×			– Yb(1)	331.5(4)		2×	
	– Yb(2)	393.6(1)				– Yb(2)	343.7(3)		2×	4+2+5
	– Yb(2)	394.1(1)								
	– Yb(2)	417.2(1)				Ge(1)	– Ge(2)	249.1(2)	d	
	– Yb(1)	417.9(1)	2×			– Ge(2)	251.2(3)	e		
Yb(2)	– Yb(1)	427.6(1)	2×	10+7		– Al(1)	257.2(4)	b		
	– Ge(2)	300.6(1)	2×			– Yb(2)	302.6(1)		2×	
	– Ge(1)	302.6(2)	2×			– Yb(2)	314.5(1)		2×	
	– Ge(3)	304.0(2)				– Yb(1)	316.6(1)		2×	3+6
	– Ge(1)	314.5(1)	2×		Ge(2)	– Ge(1)	249.1(2)	d		
	– Ge(2)	320.7(1)	2×			– Ge(1)	251.2(3)	e		
	– Al(1)	343.7(3)	2×			– Yb(2)	300.6(1)		2×	
	– Yb(2)	383.3(1)	2×			– Yb(1)	302.2(1)		2×	
	– Yb(1)	393.6(1)				– Yb(2)	320.7(1)		2×	2+6
	– Yb(1)	394.1(1)				Ge(3)	– Al(1)	254.7(3)	a	2×
	– Yb(1)	417.2(1)				– Al(1)	262.8(5)	c		
	– Yb(2)	417.9(1)	2×	11+7		– Yb(1)	301.2(2)			
						– Yb(1)	303.4(1)		2×	
						– Yb(2)	304.0(2)			3+4

innenzentrierte Kristallstruktur von $\text{Eu}_3\text{Al}_{1.8}\text{Ge}_{2.2}$ (Abb. 2a) besteht aus zu planaren Bändern verknüpften $[\text{Al}_{2/2}\text{Ge}_2\text{Al}_{2/2}]$ -Sechsringen. Aluminium ist damit trigonal planar von zwei Ge- und einem Al-Atom umgeben. Die Ge-Atome sind von zwei Al-Atomen koordiniert. Die Al-Al-Bindungen der gemeinsamen Kanten sind mit nur 251.1 pm (Bdg. a, Tabelle 4) sehr kurz, und auch die ebenfalls kleinen Al-Ge-Abstände von 253 pm (Bdg. b) deuten auf Mehrfachbindungsanteile innerhalb der planaren Sechsringbänder hin. Eine einfache ionische Zerlegung nach Zintl ist hier daher im Unterschied zu $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$ nicht möglich (s. aber Diskussion der elektronischen Strukturen unten). Die Al/Ge-Bänder verlaufen entlang der a -Achse. Sie sind identisch übereinander gestapelt; der Abstand zwischen den Ebenen der Bänder beträgt 470.7 pm (b -Achse). Die beiden kristallographisch unterschiedlichen Eu-Kationen weisen eine Koordinationszahl von 14 [8 + 6, für Eu(1) zwischen den Al/Ge-Sechsringen] bzw. 15 [7 + 8, für Eu(2)] auf (Tabelle 4). Auch hier sind die Atomabstände und Bindungsverhältnisse der Sr- und der Eu-Verbindung gut vergleichbar. Entsprechend dem größeren Eu/Sr-Anteil ist das Zellenvolumen der Sr-Verbindung 7 % größer als das der Eu-Phase.

Yb_2AlGe_3

Die neue Verbindung Yb_2AlGe_3 kristallisiert im Y_2AlGe_3 -Strukturtyp ($oP24$) [30], der auch für die Aluminium-Germanide der mittleren und späten dreiwertigen Lanthanoide Sm, Tb, Dy, Ho, Er und Tm [29] bekannt ist, für die Erdalkalimetalle jedoch nicht beobachtet wurde. Die orthorhomatische Kristallstruktur enthält ebenfalls die gefalteten und gescharten ($d_{\text{Al}-\text{Al}} = 311.9$ pm) Leitern $[\text{Al}(1)_2\text{Ge}(3)_2]$ des TiNiSi -Strukturtyps, die oben für $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$ ausführlich beschrieben sind (gestrichelte Ellipsen in Abb. 2c). Die Al(1)-Ge(3)-Ketten dieser Leitern verlaufen hier entlang [010]. Wie in $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$ sind sie über reine Ge-Ketten weiter verknüpft. Da diese Ge(1,2)-Ketten – in diesem Fall handelt es sich um *cis-trans*-Ketten wie z. B. in der Tieftemperaturform von La-Ge [52] – allerdings senkrecht zu den Leitern ($\parallel a$) verlaufen, wird hier insgesamt ein Al/Ge-Raumnetz ausgebildet. Zudem sind die Al-Atome der Leitern nur mit jedem zweiten Atom (Ge(1)) der Ge-Kette verknüpft. Die planaren Ge(1,2)-Ketten sind direkt identisch übereinander angeordnet (ebenfalls ähnlich wie in TT-LaGe); der Abstand zwischen den Kettenebenen beträgt allerdings nur 417.9 pm, in der Tieftempera-

turform von LaGe ist er mit 455.9 pm deutlich größer. Wie in $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$ sind die Al(1)- bzw. Ge(3)-Atome der Leitern vier- bzw. dreibindig. Die Al-Ge-Abstände betragen 254.7 (Bdg. **a**, innerhalb der Zick-Zack-Kette) bzw. 262.8 pm (Bdg. **c**) (Tabelle 5). Die Ge(1)-Atome der *cis-trans*-Ketten sind trigonal-planar von einem Al(1)- und zwei ausschließlich zweibindigen Ge(2)-Atomen umgeben. Die Ge(1)-Ge(2)-Abstände innerhalb der *cis-trans*-Ketten sind mit $d_{\text{Al}(1)\text{-Ge}(3)}^{\text{e/f}} = 249.1/251.2$ pm deutlich kürzer als z. B. in TT-LaGe (262.1 bzw. 279.9 pm) und zeigen zugleich auch keine Alternanz der Bindungslängen. Die deutlichen Unterschiede der Bindungslängen im Al/Ge-Raumnetz der isotypen elektronenreicher Phase Y_2AlGe_3 [30] werden unten im Zusammenhang mit der elektronischen Struktur und den Ergebnissen der Bandstrukturrechnungen näher diskutiert. Die Yb-Atome der beiden Lagen Yb(1) und Yb(2) sind von 10 bzw. 11 Al/Ge-Atomen ($d_{\text{Yb-Al/Ge}} = 301\text{--}344$ pm) und jeweils von sieben Yb-Atomen ($d_{\text{Yb-Yb}} = 383\text{--}428$ pm) koordiniert. Das Elementarzellvolumen der Yb-Verbindung ist entsprechend des größeren Ionenradius von Yb^{2+} deutlich größer als das der Y-Verbindung; da Yb^{3+} praktisch den gleichen Ionenradius aufweist wie Y^{3+} ist diese Differenz in den Molvolumina als ein Hinweis auf die Zweiwertigkeit von Yb in Yb_2AlGe_3 anzusehen. Weitere Indizien hierfür ergeben sich beim Vergleich der Bindungsverhältnisse in den beiden Verbindungen (s. u.).

Auch die Kristallstruktur der in der Literatur bereits beschriebenen Al-reicheren Verbindung $\text{Yb}_7\text{Al}_5\text{Ge}_8$ [36] (Abb. 2d), die im Rahmen dieser Arbeit nicht reproduziert werden konnte, zeigt Ähnlichkeiten mit der Struktur von Yb_2AlGe_3 : Hier sind die bekannten gefalteten Al/Ge-Leitern über $[\text{Ge}(3/4)]_2$ -Hanteln und quadratisch planar koordinierte Al-Atome mit großen Al-Ge-Abständen ($d^{\text{h/i}} = 279.5/298.2$ pm), verknüpft. Diese ungewöhnliche Bindungssituation von Aluminium ist vergleichbar aus der Kristallstruktur von Yb_2AlSi_2 [53] bekannt.

$\text{Yb}_{17}\text{Al}_8\text{Ge}_{19}$

Die Verbindung $\text{Yb}_{17}\text{Al}_8\text{Ge}_{19}$ kristallisiert in einem neuen Strukturtyp. Ausschnitte aus der tetragonalen Struktur sind in Abbildung 3 dargestellt. Sie enthält drei unterschiedliche Strukturelemente, von denen die ersten beiden über zweibindige Ge(3)-Atome miteinander verknüpft sind: Im Bereich $0 \leq x \leq \frac{1}{2}$ und

$\frac{1}{2} \leq y \leq 1$ liegen Al(1)/Ge(2)-Heterocuban-Einheiten (Punktsymmetrie $\bar{4}m2$), die über vierbindige Ge(1)-Atome zu entlang der tetragonalen *c*-Achse verlaufenden Strängen verknüpft sind. Die vier Ge(2)-Atome in den verzerrten Würfeln sind dreibindig (Bdg. **b** und **e**), es erfolgt also keine weitere Verknüpfung der Würfel über diese Atome. Die vier Al(1)-Atome bilden ebenfalls drei Bindungen zu den Ge(2)-Nachbarn im Würfel und zusätzlich zwei Bindungen zu Ge(1) (**d**) und Ge(3) (**a**) aus und sind damit gegenüber Germanium fünfbindig. Das Al(1)-Koordinationspolyeder entspricht dabei einer trigonalen Bipyramide mit kurzen äquatorialen (**a** und **b**: 247.3 und 257.6 pm) und langen axialen (Bdg. **d** und **e**: 293.1 und 294.5 pm) Al(1)-Ge-Abständen. Hinzu kommt ein Al-Al-Kontakt innerhalb der Heterocuban-Einheit, der mit $d_{\text{Al}(1)\text{-Al}(1)}^{\text{c}} = 285.7$ pm noch den typischen Abständen in elektronenpräzisen *Ln*/Erdalkalimetall-Aluminiden wie z. B. SrAl_2 (278.6 bis 293.0 pm [54]) entspricht. Eine vergleichbare fünffache Koordination von Al liegt auch in der Struktur von EuAl_2Ge [17] vor. Eine alternative Beschreibung des ersten Bauelements von $\text{Yb}_{17}\text{Al}_8\text{Ge}_{19}$ ist die Betrachtung als elongiertes Al_4 -Tetraeder, dessen vier Flächen von Ge(2)- und dessen zwei gegenüberliegende kurze Kanten von Ge(1)-Atomen überkappt sind. Diese Ge(1)-Atome mit $\bar{4}m2$ -Lagesymmetrie stellen die Verknüpfung zum jeweils nächsten Würfel dar. Die Ge(3)-Atome bilden im Sinne von *exo*-Bindungen des elongierten Al_4 -Tetraeders die Verknüpfung zu den Al(2)-Atomen des zweiten Bauelements, das im Bereich $0 \leq x, y \leq \frac{1}{2}$ liegt: Es handelt sich um gewellte Achtringe mit $4mm$ -Punktsymmetrie, die alternierend aus Al(2)- und Ge(4)-Atomen gebildet werden ($d_{\text{Al-Ge}}^{\text{g}} = 252.3$ pm). Alle Atome dieses Achtrings sind annähernd trigonal-planar von Ge/Al-Atomen koordiniert (Ebenen in Abb. 3b); für Ge(4) wird die Umgebung durch ein endständiges Ge(5)-Atom ($d_{\text{Ge-Ge}}^{\text{h}} = 256.7$ pm), für Al(2) durch die Ge(3)-Brücke ($d_{\text{Al-Ge}}^{\text{f}} = 243.1$ pm), die die beiden Bauelemente verknüpft, ergänzt. Ein weiterer Kontakt zwischen den beiden Baugruppen, der die ungewöhnlich spitzen Winkel der Ge(2)-Umgebung erklärt, besteht mit 312.5 pm zwischen Ge(3) und Al(2) (gestrichelte Bindungen in Abb. 3b). Die Al/Ge-Abstände im Ring betragen 252.3 pm (**g**, Tabelle 6). Auch die Ge(3)-Ge(5)-Bindungen zu den endständigen Ge-Atomen sind mit $d_{\text{Ge-Ge}}^{\text{h}} = 243.1$ pm sehr kurz. Als dritte Baugruppe befinden sich innerhalb der Kanäle, die von den identisch übereinander ge-

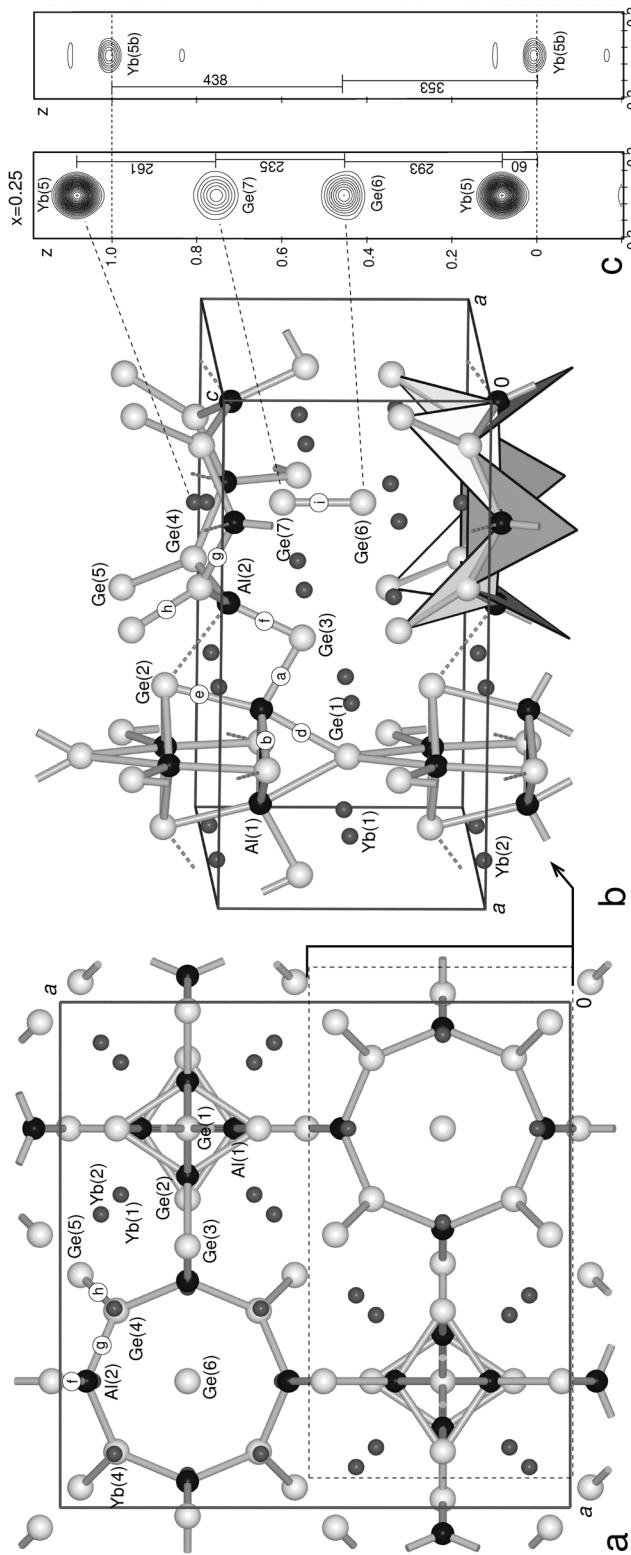


Abb. 3. Kristallstruktur von $\text{Yb}_{17}\text{Al}_8\text{Ge}_{19}$: (a) Aufsicht auf die tetragonale Elementarzelle; (b) Ausschnitt der Struktur im Bereich $0 \leq x \leq \frac{1}{2}$ mit Kennzeichnung der trigonal-planaren Umgebungen von $\text{Al}(2)$ und $\text{Ge}(4)$; (c) Fourier- (links, Isolinien in Schritten n mit $n \times 20 \text{ e}^{-10^{-6} \text{ pm}^{-3}}$) und Differenz- (rechts, $n \times 2 \text{ e}^{-10^{-6} \text{ pm}^{-3}}$) Fouriersynthese im Achtring-Kanal, s. Text (schwarze Kugeln: Al; helle Kugeln: Ge; kleine graue Kugeln: Eu/Yb [51]).

Tabelle 6. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur von $\text{Yb}_{17}\text{Al}_8\text{Ge}_{19}$ (*: Abstand durch Fehlordnung ausgeschlossen, s. Text).

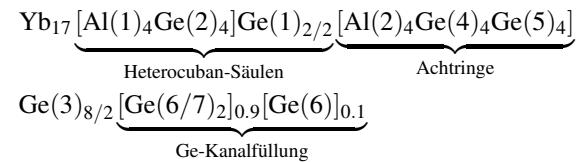
	Atome	Abst.	Hfk.	CN		Atome	Abst.	Bdg.	Hfk.	CN
Yb(1)	– Ge(1)	285.5(1)			Al(1)	– Ge(3)	247.3(2)	a		
	– Ge(3)	290.7(1)	2×			– Ge(2)	257.6(1)	b	2×	
	– Ge(5)	304.0(1)	2×			– Al(1)	285.7(4)	c		
	– Ge(2)	318.9(1)	2×			– Ge(1)	293.1(2)	d		
	– Al(1)	331.3(2)	2×			– Ge(2)	294.5(3)	e		
	– Yb(3)	371.4(1)	2×			– Yb(2)	319.4(1)		2×	
	– Yb(4)	376.6(1)	2×			– Yb(1)	331.3(2)		2×	6+4
	– Yb(2)	403.2(1)	2×							
	– Yb(1)	403.7(1)	2×	9+8		Al(2)	– Ge(3)	243.1(3)	f	
							– Ge(4)	252.3(2)	g	2×
Yb(2)	– Ge(4)	303.1(1)	2×				– Yb(3)	302.1(3)		
	– Ge(2)	304.6(1)	2×				– Ge(2)	312.1(5)		
	– Al(1)	319.4(1)	2×				– Yb(5b)	313.7(6)		
	– Ge(5)	327.1(1)	2×				– Yb(4)	318.8(3)		2×
	– Al(2)	333.7(3)	2×				– Yb(5)	323.3(4)		
	– Yb(2)	349.4(1)					– Yb(2)	333.7(3)		2×
	– Ge(3)	379.8(1)	2×			Ge(1)	– Yb(1)	285.5(1)		3+1+6
	– Yb(4)	383.6(1)	2×				– Al(1)	293.1(2)	d	
	– Yb(1)	403.2(1)					– Ge(2)	326.6(1)		4+4+4
	– Yb(3)	433.5(1)	2×	12(+2)+6						
Yb(3)	– Ge(2)	294.8(1)				Ge(2)	– Al(1)	257.6(1)	b	2×
	– Ge(3)	295.6(1)					– Al(1)	294.5(3)	e	
	– Ge(6)	301.5(1)					– Yb(3)	294.8(1)		
	– Al(2)	302.1(3)					– Yb(2)	304.6(1)		2×
	– Ge(4)	306.5(1)	2×				– Al(2)	312.1(5)		
	– Ge(5)	326.5(1)	2×				– Yb(1)	318.9(1)		2×
	– Yb(5)	347.6(1)					– Ge(1)	326.6(1)		3(+3)+5
	– Yb(4)	358.2(1)	2×			Ge(3)	– Al(2)	243.1(3)	f	
	– Yb(5b)	368.8(9)					– Al(1)	247.3(2)	a	
	– Yb(1)	371.4(1)	2×				– Yb(1)	290.7(1)		2×
	– Yb(3)	404.8(1)	2×				– Yb(4)	291.9(1)		2×
	– Yb(2)	433.5(1)	2×	8+9			– Yb(3)	295.6(1)		
Yb(4)	– Ge(3)	291.9(1)	2×				– Yb(2)	379.8(1)		2×
	– Ge(4)	308.3(1)				Ge(4)	– Al(2)	252.3(2)	g	2×
	– Ge(5)	310.8(1)					– Ge(5)	256.7(1)	h	
	– Ge(7)	318.7(1)					– Yb(2)	303.1(1)		2×
	– Al(2)	318.8(3)	2×				– Yb(5)	304.5(1)		
	– Ge(5)	318.8(1)					– Yb(5b)	305.5(1)		
	– Yb(3)	358.2(1)	2×				– Yb(3)	306.5(1)		2×
	– Ge(6)	361.2(1)					– Yb(4)	308.3(1)		
	– Yb(1)	376.6(1)	2×			Ge(5)	– Ge(4)	256.7(1)	h	
	– Yb(2)	383.6(1)	2×				– Yb(1)	304.0(1)		
	– Yb(5b)	421.6(9)					– Yb(4)	310.8(1)		
	– Yb(4)	443.5(1)	2×				– Ge(5)	315.3(1)		
	– Yb(5)	446.0(1)		8+1+9			– Yb(4)	318.8(1)		
Yb(5)	– Ge(7)	260.5(3)					– Yb(3)	326.5(1)		2×
	– Ge(6)	292.0(2)					– Yb(2)	327.1(1)		2×
	– Ge(4)	304.5(1)	4×			Ge(6)	– Ge(7)	235.8(3)	i	1(+1)+8
	– Al(2)	323.3(4)	4×				– Yb(3)	301.5(1)		
	– Yb(3)	347.6(1)	4×				– Yb(5b)	327.3(1)		
	– Yb(4)	446.0(1)	4×	10+8			– Yb(4)	361.2(1)		
Yb(5b)	– Ge(7)	225(1)*								1+9
	– Ge(4)	305.5(1)	4×			Ge(7)	– Yb(5b)	225(1)*		
	– Al(2)	313.7(6)	4×				– Ge(6)	235.8(3)	i	
	– Ge(6)	327(1)					– Yb(5b)	260.5(3)*		
	– Yb(3)	368.8(9)	4×				– Yb(4)	318.7(1)		
	– Yb(4)	421.6(9)	4×	9+8			– Al(2)	343.7(5)		
							– Yb(3)	437.2(2)		1(+4)+8

Tabelle 7. Angaben zu den Berechnungen der elektronischen Strukturen von $A_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$, $A_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$ ($A = \text{Sr}, \text{Eu}$) und Yb_2AlGe_3 (r_{MT} : Muffin-Tin Radius; k_{max} : maximaler Wellenvektor für die Entwicklung der PW im Interstitium; BCP: bond critical point; IBZ: irreduzibler Teil der Brillouin-Zone).

	$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$	$\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$	$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$	$\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$	Yb_2AlGe_3
Kristallogr. Daten	[1]	Tab. 2 u. 3	[5]		Tab. 2 u. 3
R_{mt} (alle Atome)			121.7 pm (2.3 a.u.)		
$R_{\text{mt}} \cdot K_{\text{max}}$			8.0		
Hubbard U-Parameter [eV]	–	6	–	6	7
k-Punkte/BZ		864		1000	836
k-Punkte/IBZ		234		170	120
Monkhorst-Pack-Grid		$12 \times 6 \times 12$		$10 \times 10 \times 10$	$11 \times 19 \times 4$
DOS	–	Abb. 4	–	Abb. 5	Abb. 7
Bandstruktur	–	–	–	Abb. 6	Abb. 8
	Bdg.				
Elektronendichten	a	0.325 (251.8)	0.326 (251)	0.315 (255.9)	0.331 (251.1)
am BCP	b	0.282 (263.9)	0.282 (263)	0.311 (255.6)	0.319 (253.3)
$[\text{e}^{-10^{-6} \text{ pm}^{-3}}]$	c	0.270 (268.1)	0.276 (266)	–	0.283 (262.8)
(d [pm])	d	0.360 (263.9)	0.371 (260)	–	0.423 (249.1)
	e	–	–	–	0.411 (251.2)
Ladungsverteilung nach Bader	Al(1)	+1.340	+1.368	+0.087	+0.339
	Ge(1)	-1.160	-1.075	-1.790	-2.014
	Ge(2)	-2.086	-2.001	–	-0.706
	Ge(3)	–	–	–	-1.897
	A(1)	+1.302	+1.188	+1.261	+1.139
	A(2)	+1.256	+1.115	+1.246	+1.105
					+1.161

stapelten Achtringen gebildet werden, [Ge(6)-Ge(7)]-Hanteln (90 %) bzw. isolierte Ge(6)-Atome (10 %), die durch die Yb(5)- bzw. Yb(5b)-Atome separiert sind (Verfeinerung s. Kristallstrukturanalyse). Die Ge(6)-Lage ist damit voll besetzt, und die Elementzuordnung ist durch die weitere Koordination durch acht bzw. neun Yb-Kationen gesichert. Die Position Ge(7), die ebenfalls eine acht-fache Yb-Koordination aufweist, ist dagegen nur zu 90 % besetzt. Die Yb(5)-Atome, die von neun Al/Ge-Atomen umgeben sind, wurden als Split-Position verfeinert: Bei Abwesenheit der Ge(7)-Atome rückt Yb(5) auf die Position Yb(5b). Damit ergibt sich in 90 % der Fälle im Kanal die Atomfolge |: - Yb(5) – Ge(7) – Ge(6) - :| und statisch in 10 % der Fälle |: - Yb(5b) – Ge(6) - :|. Aufgrund des großen räumlichen Abstands zwischen den Kanälen ist eine rein statistische Verteilung der beiden Strukturelemente folgerichtig. Die aus diesem Fehlordnungsmodell resultierenden Yb-Ge-Abstände sind sämtlich im üblichen Bereich, lediglich der Abstand $d_{\text{Ge}(6)\text{-Ge}(7)}^{\text{i}} = 235$ pm innerhalb der Ge₂-Hantel ist vergleichsweise kurz. Insgesamt ist die Fehlordnung plausibel, da die c-Achse, die durch die anderen Bauelemente der Struktur vorgegeben ist, mit 788 pm zu kurz für die Abfolge Yb-Ge₂ (ca. 850 pm), aber zu lang für die Kombination Yb-Ge (ca. 620 pm) ist.

Die Summenformel der neuen Phase lässt sich damit zusammenfassend wie folgt formulieren:



Chemische Bindung, elektronische Strukturen

Grundsätzliches zur chemischen Bindung in Aluminium-Germaniden

Die Elemente Aluminium und Germanium unterscheiden sich deutlich in ihren Elektronegativitäten (für Al/Ge: Pauling 1.5/1.8; Allred-Rochow: 1.47/2.02), so dass in den Polyanionen der Al-Germanide Aluminium stets der positiv polarisierte Bindungspartner ist. Die Bindungen sind zwar polar, zeigen aber jeweils sehr deutlich ausgeprägte bindungskritische Punkte (BCP) auf den bei den Strukturbeschreibungen hervorgehobenen Al-Ge-Verbindungsachsen (Tabelle 7). Beispielsweise liegt der bindungskritische Punkt der Al-Ge-Bindung **b** in $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$ ($\rho_{\text{BCP}} = 0.32 \text{ e}^{-10^{-6} \text{ pm}^{-3}}$) 95 pm von Al und 158 pm von Ge entfernt. Die Elektronendichten an den bindungskritischen Punkten

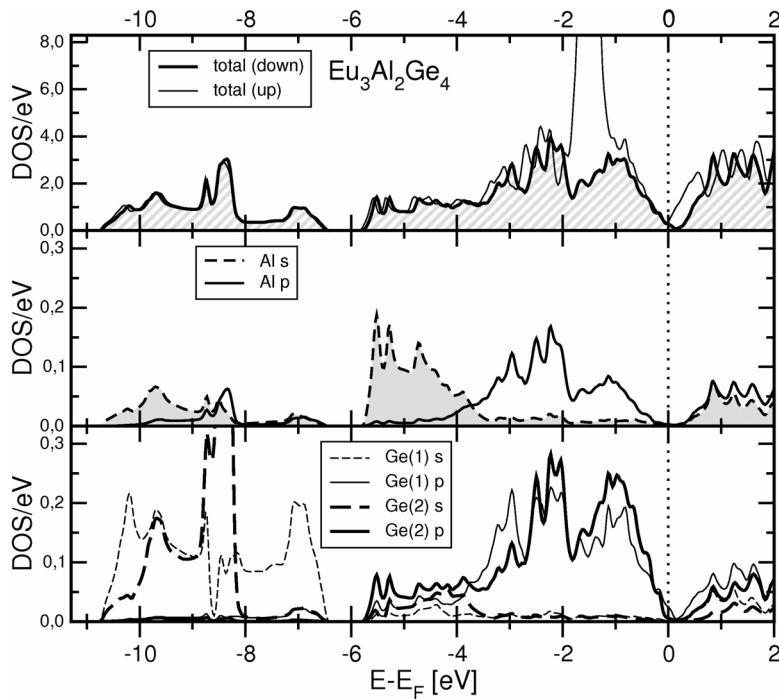


Abb. 4. Berechnete totale (oben, spin-up und spin-down) bzw. partielle (nur spin-down) Al- (Mitte) und Ge- (unten) Zustandsdichten in $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4$ (Energien in eV relativ zur Fermi-Energie E_F).

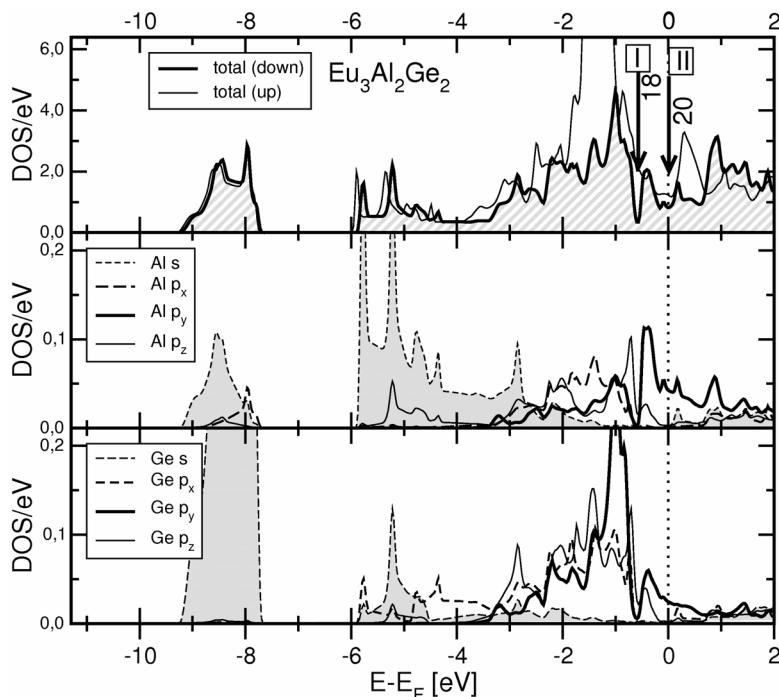


Abb. 5. Berechnete totale (oben, spin-up und spin-down) bzw. partielle (nur spin-down) Al- (Mitte) und Ge- (unten) Zustandsdichten in $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$ (Energien in eV relativ zur Fermi-Energie E_F).

verlaufen bei gleichen Bindungspartnern parallel mit den Bindungslängen. Sie liegen z. B. für die starken Al-Ge-Bindungen der planaren Baugruppen mit Bin-

dungslängen zwischen 250 und 257 pm oberhalb von $0.32 \text{ e}^{-10^{-6}} \text{ pm}^{-3}$, für Bindungen im Bereich von 260 bis 270 pm sind sie mit 0.27 bis $0.28 \text{ e}^{-10^{-6}} \text{ pm}^{-3}$

geringer. Die höchsten Werte für ρ_{BCP} liegen auf den kurzen Ge-Ge-Bindungen der planaren Zick-Zack-Kette in Yb_2AlGe_3 . Durch die ausgeprägte Polarität der Al-Ge-Bindungen sind hier im Unterschied zu den homoatomaren Zintl-Anionen die nach dem Bader-Formalismus berechneten AIM-Ladungen der Al/Ge-Atome (Tabelle 7) zum Verständnis der chemischen Bindung wenig hilfreich. Die Ladungen werden im Wesentlichen von der Zahl und der Elektronegativität der direkten Bindungspartner bestimmt. So sind die tetraedrisch von vier Ge-Atomen koordinierten Al-Atome mit Ladungen von +1.3 bis +1.4 immer positiver als die trigonal-planar von 3 Ge (+0.278 in BaAlGe) bzw. 2 Ge/1 Al (+0.34 in $Eu_3Al_2Ge_2$) koordinierten.

Aus den Bader-Ladungen der Gegenionen wird jedoch deutlich, dass sich Europium und Ytterbium mit Werten zwischen +1.1 und +1.2 nicht voneinander unterscheiden, und auch die Ladungen der Sr-Kationen in den isotypen Vergleichsverbindungen mit +1.2 und +1.3 vergleichbar sind.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied der beiden Elemente Aluminium und Germanium ist jedoch auch der energetische Abstand zwischen den jeweiligen *s*- und *p*-Zuständen: Al zeigt in polaren intermetallischen Verbindungen noch eine deutliche Tendenz zur Hybridisierung, die bei Germanium nur noch schwach ausgeprägt ist (s. pDOS in Abb. 4 und 5). So ist Aluminium in der Lage, durch Mischung von *s*- und *p*-Zuständen sowohl tetraedrische als auch trigonal-planare Bindungsgeometrien zu stabilisieren. In Germaniden tragen dagegen meist nur die Ge-*p*-Zustände zur chemischen Bindung bei, die *s*-Zustände sind i. A. voll besetzt und liegen deutlich unterhalb des Valenzbandbereichs (bei -6 bis -11 eV relativ zu E_F). Die chemische Bindung wird primär durch die Überlappung *p*-artiger Atomorbitale erreicht.

Die erfreuliche Konsequenz der unterschiedlichen Elektronegativitäten und Orbital-Lagen sind eine Vielzahl z. T. strukturell komplexer Verbindungen, in denen – im Unterschied zu den Ga-Tetreliden [19, 20] – statistische Al/Ge-Verteilungen die Ausnahme darstellen.

Eu₃Al₂Ge₄: Eine elektronenpräzise Zintl-Phase

Entsprechend der Zerlegung $Eu_3Al_2Ge_4 \longrightarrow 3 Eu^{2+} + 2 {}^{4b}Al^- + 4 {}^{3b}Ge^-$ ist $Eu_3Al_2Ge_4$ eine klassische elektronenpräzise Zintl-Phase. Die totale Zustandsdichte aus der spinpolarisierten FP-LAPW-DFT-

Bandstrukturrechnung (s. Experimenteller Teil) in Abbildung 4 oben zeigt die damit erwartete sehr ausgeprägte Pseudobandlücke, am Fermi-Niveau E_F fällt die Zustandsdichte auf 0. Im Bereich zwischen -6 und -2 eV relativ zu E_F bilden Al-*sp*²- und Ge-*p*-artige Bänder die kovalente Bindung der Polyanionenschicht. Zwischen -2 und 0 eV befinden sich im Wesentlichen die nichtbindenden Ge(1/2)-*p*-Zustände. Die Zustandsdichten unterscheiden sich von denen der isotypen Sr-Verbindung [1] nur durch die Eu-*f*-Zustände, die für den ‚spin-up‘ Fall bei ca. -1.5 eV (bestimmt durch den *U*-Parameter der Rechnung) liegen.

Zu den Bindungsverhältnissen in planaren Baugruppen

Bei den beiden anderen berechneten Verbindungen, $Eu_3Al_2Ge_2$ und Yb_2AlGe_3 , handelt es sich nicht um einfache Zintl-Phasen. Die Planarität der bei beiden Strukturen in *b*-Richtung identisch übereinander angeordneten Al/Ge-Anionen sowie die gegenüber $Eu_3Al_2Ge_4$ deutlich stärkeren und kürzeren Al-Al-, Al-Ge- und Ge-Ge-Bindungen sind Hinweise auf *p*_π-*p*_π-Beiträge zur chemischen Bindung.

Wie bereits für die planaren Anionen in anderen Al-Tetreliden [1, 3] und den Sr-Al-Germanid-Oxiden [5] diskutiert, lassen sich die Bindungsverhältnisse in den planaren Baugruppen zwischen zwei Grenzmodelle einordnen: Unter der Annahme einer vollständigen Hybridisierung sowohl der Al- als auch der Ge-*s*- und -*p*-Zustände entstehen in einem elektronenärmeren Modell (I) planare durchkonjugierte π -Systeme wie z. B. analog Graphit im Fall von SrAlGe oder Paracyan ($[CN]_x$) im Fall von $Eu_3[Al_2Ge_2]$ oder Polyacetylen im Fall von CaGa. In der zweiten, elektronenreichen Grenzformulierung (Modell II) wird die Hybridisierung von *s*- und *p*-Zuständen von Germanium vernachlässigt, und die planar koordinierten zwei- und drei-bindigen Ge-Atome werden mit voll besetzten *s*- und *p*_z-Orbitalen (z senkrecht zur Anionenebene) in der Elektronenbilanz berücksichtigt (z. B. als Ge²⁻ in den planaren Zick-Zack-Ketten von EuGe). Diese beiden Grenzformulierungen unterscheiden sich damit vor allem in der Besetzung *p*_π-*p*_π-artiger Bänder. Die bislang bekannten Beispiele zeigen, dass die polaren intermetallischen Phasen mit planaren Anionen stets zwischen diese beiden Modellsysteme eingeordnet werden können. Phasenbreiten, die zu Elektronenbilanzen zwischen den beiden Modellen führen, sind nicht selten [3, 33].

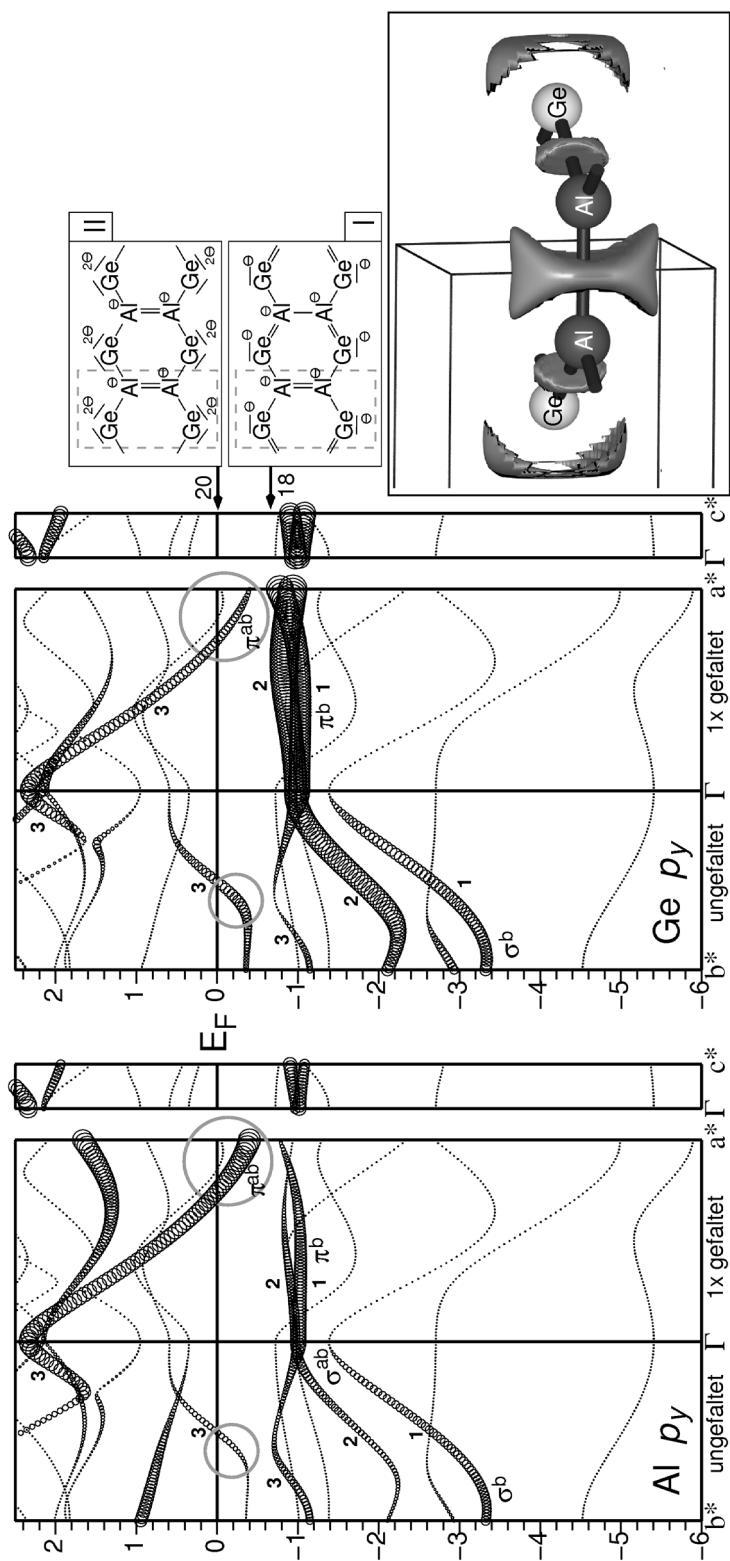


Abb. 6. Links: Bandstruktur von $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$ in fat band-Darstellungen der $\text{Al } p_y$ (links) bzw. $\text{Ge } p_y$ (rechts) Bänder (spin-down-Fall, Energien in eV relativ zur Fermi-Energie E_F); rechts oben: Valenzstrichformeln für die beiden Modelle I und II; rechts unten: Ausschnitt aus der Elektronenlokalisierungsfunktion von $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$ mit einem ELF-Level von 0.75.

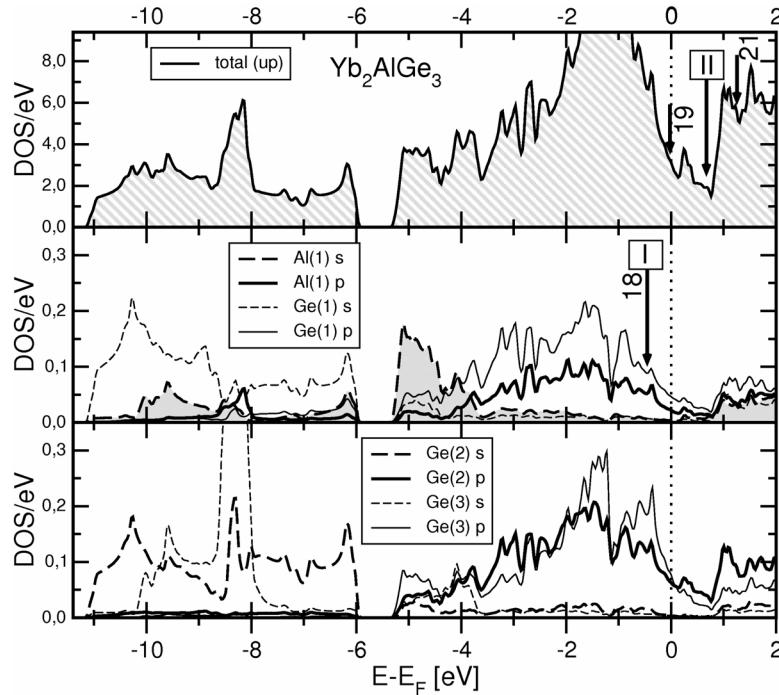


Abb. 7. Berechnete totale (oben) bzw. partielle Al(1)/Ge(1)- (Mitte) und Ge(2,3)-Zustandsdichten (unten) in Yb_2AlGe_3 (Energien in eV relativ zur Fermi-Energie E_F).

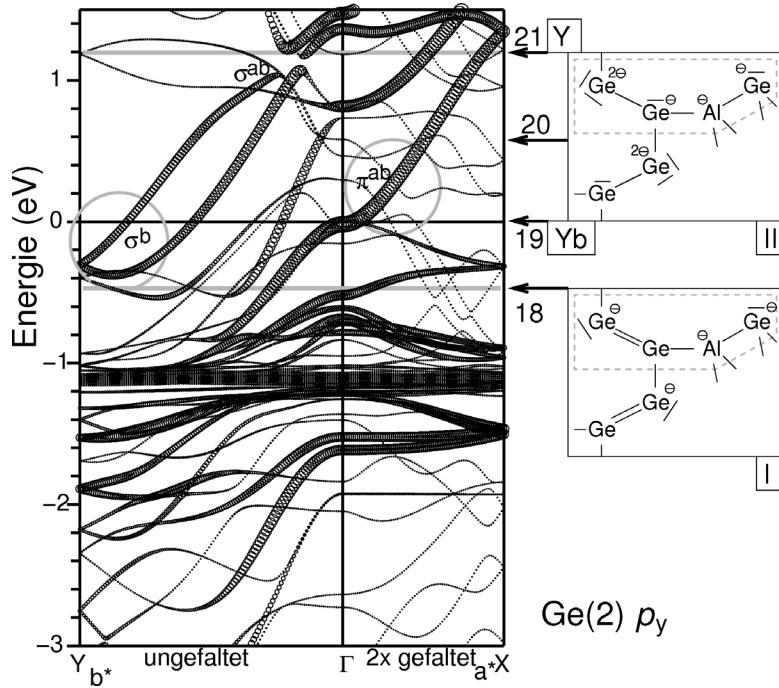


Abb. 8. Bandstruktur von Yb_2AlGe_3 in einer fatband Darstellung der $\text{Ge}(2) p_y$ Bänder sowie Valenzstrichformeln für die Modelle I und II (Energien in eV relativ zur Fermi-Energie E_F).

Für $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$ und Yb_2AlGe_3 sind in den Abbildungen der berechneten Zustandsdichten (Abb. 5 und 7) die Elektronenzahlen dieser beiden Model-

le I und II mit eingetragen. Die Bandstrukturen (Abb. 6 und 8) sind in fat band-Darstellungen der $\text{Ge}-p_y$ -Zustände gezeigt. Diese Orbitale stehen in bei-

den Strukturen senkrecht zur Ebene der planaren Strukturelemente, so dass ihr Bandverlauf in Ketten- bzw. Bandrichtung (a^* , rechte Hälften der Bandstrukturdarstellungen in Abb. 5 und 7) das Ausmaß der π -Wechselwirkungen innerhalb der Ebenen erkennen lässt. Hierbei ist jedoch die Faltung der Bänder (in $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$ einfach, in Yb_2AlGe_3 doppelt) zu berücksichtigen. In Richtung a^* (in Abb. 5 und 7 jeweils linke Hälfte) sind diese Bänder wegen der identischen Anordnung der Strukturelemente nicht gefaltet, die Bandunterkanten am Brillouin-Zonenrand entsprechen σ -bindenden Beiträgen von p -Orbitalen zwischen den planaren Baugruppen.

$\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$

Für $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$ bzw. $\text{Eu}_3\text{Al}_{1.8}\text{Ge}_{2.2}$ sind die Bindungsverhältnisse analog von $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$ [5] übertragbar. Die beobachteten Valenzelektronenzahlen aller Vertreter dieses Strukturtyps liegen im engen Bereich zwischen 19.8 und 20.3 Valenzelektronen/Formeleinheit (VE/FE) und entsprechen damit dem Modell II. Die tDOS zeigt ein energetisch tieferliegendes Minimum bei -0.60 eV, das mit 18 VE/FE dem aromatischen Modell I von Paracyan entspricht, jedoch von keiner der bisher bekannten intermetallischen Verbindungen erreicht wird. Ausgehend von diesem Modell I mit fünf σ - und zwei π -Bindungen/FE werden bei Erhöhung der Elektronenzahl (Übergang Modell I \rightarrow II) Al/Ge- p_{π} - p_{π} -antibindende Bänder populiert, das aromatische System wird zugunsten einer Al-Al-Doppelbindung aufgelöst. Die Al-Al-Bindung **a** ist mit 251 pm und $\rho_{BCP} = 0.33 \text{ e}^{-10^{-6} \text{ pm}^{-3}}$ entsprechend stark und die Elektronenlokalisierungsfunktion (s. Abb. 6 rechts unten für $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{Ge}_2$) zeigt mit der stark von der Zylindersymmetrie abweichen den Form deutlich den Mehrfachbindungsanteil dieser Bindung an. Bei dieser Erhöhung der VE-Zahl werden nur schwach σ -bindende Ge- p_y -Zustände zwischen den Bandebenen (graue Kreise jeweils links) populiert, es handelt sich bei dem gekennzeichneten Bandbereich um den nichtbindenden Teil des dritten p_y -Bandes. Der Abstand zwischen diesen Ebenen ist daher mit 471 pm identisch mit dem Abstand zwischen den Kettenebenen in EuGe (CrB-Strukturtyp), in dem wie auch in CaGe nur schwach bindende Wechselwirkungen zwischen den ebenen Ketten bestehen [33].

Yb_2AlGe_3

Wie die Valenzstrichformeln für den Al/Ge-Anionenverband in Abbildung 8 rechts zeigen, liegen auch die VE-Zahlen der beiden isotopen Verbindungen Yb_2AlGe_3 (19 VE/FE) und Y_2AlGe_3 (21 VE/FE) im Bereich der beiden Modelle I (18 VE/FE, mit Ge(1/2)-Mehrfachbindungsanteilen) und II (20 VE/FE, ohne Mehrfachbindungsanteile). Die totale Zustandsdichte zeigt im Bereich des Fermi-Niveaus ein breites Minimum zwischen 19 und 20 VE/FE (Abb. 7). Die Al- s -Bänder sind im Sinne einer sp^3 -Hybridisierung am Valenzband beteiligt. Die pDOS der Anionenbildner wird unterhalb von E_F von Ge(1/2)- p_y -Zuständen dominiert, die wie in $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$ für die π -Anteile innerhalb der planaren Baugruppen verantwortlich sind. Die Bandstruktur selber ist durch die komplexe Raumnetzstruktur und die Yb- f -Zustände im Detail nicht mehr einfach interpretierbar (Abb. 8). Die Unterschiede in den Bindungsverhältnissen der beiden Modellsysteme und der Yb- und Y-Verbindung werden jedoch erkennbar, wenn die relevanten p_y -Zustände von Ge(2) (mit Ge(1) vergleichbar) wie in Abbildung 8 als ‚fat bands‘ markiert werden. Wegen der *cis-trans*-Form der Ge(1/2)-Kette sind die Bänder in der Kettenrichtung a^* zweifach gefaltet.

Der Vergleich der Atomabstände in Yb_2AlGe_3 und Y_2AlGe_3 zeigt, dass die Ge-Ge-Bindungen in den *cis-trans*-Ketten von Yb_2AlGe_3 mit 249.1 (Bdg. **e**) bzw. 251.2 pm (Bdg. **f**) erheblich kürzer sind als in Y_2AlGe_3 (255.3 bzw. 264.9 pm). Diese Verlängerung der Ge-Ge-Bindungen mit steigender Valenzelektronenzahl wird in der Bandstruktur in Richtung a^* ($\Gamma \rightarrow X$) erkennbar, da von 18 VE/FE (Yb) nach 21 VE/FE (Y) Ge-Ge- π -antibindende Zustände populiert werden (grauer Kreis in Abb. 8 rechts).

Die b -Achse, deren Länge dem Abstand der planaren Ketten entspricht, ist in beiden Verbindungen mit ca. 420 pm, z.B. im Vergleich mit dem Wert in $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{Ge}_2$ von 471 pm, sehr kurz. Dieser Abstand wird jedoch hier – im Unterschied zur Eu-Verbindung und auch zu den Vertretern mit CrB-Typ – durch die Al/Ge-Leitern bestimmt, die senkrecht zur Schichtebene verlaufen und mit den Ge-Ge-Ketten kovalent verknüpft sind. Während die a - und c -Gitterparameter entsprechend dem etwas größeren Ionenradius von Yb^{2+} gegenüber Y^{3+} in Yb_2AlGe_3 vergrößert sind, ist die b -Achse in der Yb-Verbindung sogar etwas kürzer als in Y_2AlGe_3 . Aus der Bandstruk-

tur wird im Bereich $\Gamma \rightarrow Y$ (b^* -Richtung) deutlich, dass in Übereinstimmung mit dem kurzen Interketten-Abstand erhebliche $Ge(1/2)$ - σ -bindende Wechselwirkungen bestehen, die in der Yb-Verbindung durch die Besetzung zweier σ -bindender Bänder (grauer Kreis am BZ-Rand in Abb. 8) stärker ausgeprägt sind als in Y_2AlGe_3 .

Yb₁₇Al₈Ge₁₉

Auch für die komplexe neue Verbindung $Yb_{17}Al_8Ge_{19}$ lassen sich die Elektronenbilanzen nach diesen beiden Modellen aufstellen. Für das elektronenreichere Modell II ergibt sich dabei eine Gesamtladung der Anionen von 38 VE/FE, die nur wenig oberhalb der Summe der Ladungen der Yb^{2+} -Kationen von 34 liegt. Im Modell I erhält man mit –30 eine Anionenladung, die etwas geringer als der beobachtete Wert ist. Wie in Yb_2AlGe_3 liegt damit auch in dieser Verbindung die beobachtete Valenzelektronenzahl zwischen denen der beiden einfachen Modellsysteme I und II.

Fazit und Ausblick

Die beiden Europium-Verbindungen $Eu_3Al_2Ge_4$ und $Eu_3Al_{1.8}Ge_{2.2}$ sind isotyp zu den entsprechenden Sr-Phasen, auch die Bindungsverhältnisse sind sehr gut vergleichbar. Dass Europium in diesen Verbindungen als Eu(II) vorliegt, wird auch durch die Tatsache gestützt, dass für zahlreiche Eu-Germanide wie $EuGe_2$ [38], Eu_3Ge_5 [55] oder $EuAl_2Ge_2$ [14] die Zweiseitigkeit des Seltenerd-Elementes durch magnetische Messungen bzw. ^{151}Eu -Mössbauer-Spektroskopie experimentell belegt ist.

Die beiden Yb-Verbindungen Yb_2AlGe_3 und $Yb_{17}Al_8Ge_{19}$ kennen dagegen trotz großer Ähnlichkeit

der Strukturelemente keine direkten Entsprechungen bei den Ca-Al-Germaniden. Yb_2AlGe_3 kristallisiert im Gegenteil isotyp zu den Al-Germaniden der späten dreiwertigen Seltenen Erden. Berücksichtigt man die Ionenradien-Unterschiede zwischen 114 pm für Yb^{2+} und den annähernd gleichen Werten für Yb^{3+} (98.5 pm) bzw. Y^{3+} (101.9 pm), dann sind sowohl das deutlich größere Elementarzellvolumen der Yb-Verbindung ($517.1 \cdot 10^6$ pm 3) im Vergleich zur Y-Phase ($502.4 \cdot 10^6$ pm 3) als auch die durchschnittlich ca. 20 pm größeren $Ln-Ln$ -Abstände in der Yb-Verbindung als Indiz für das Vorliegen von Yb^{2+} zu sehen. Auch die erheblichen Differenzen in den Ge-Ge-Abständen innerhalb der planaren Ketten sind ein Hinweis auf die geänderte Valenzelektronenzahl des Al-Ge-Polyanions und damit auf die unterschiedliche formale Ladung der Gegenkationen in Yb_2AlGe_3 und Y_2AlGe_3 . Die berechneten Bader-Ladungen der Kationen, die sich für Ca-, Sr-, Yb- und Eu-Al-Germanide nur wenig unterscheiden, und die energetische Lage der Yb-*f*-Zustände sprechen ebenfalls für das Vorliegen von Yb(II). Da allerdings eine temperaturabhängige magnetische Messung des binären Germanids Yb_3Ge_5 eine Tendenz zur Gemischvalenz und bei Raumtemperatur eine Yb-Ladung von ca. +2.3 ergab [40], sind auch für die hier neu vorgestellten Yb-Verbindungen magnetische Untersuchungen in Vorbereitung. Für die Al-Stannide (z. B. $Yb_9Al_{5.1}Sn_{9.9}$ [56]) zeigt sich schließlich wieder eine weitgehende Analogie der Ytterbium-Verbindungen mit den Calcium-Phasen [57].

Dank

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

-
- [1] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 1071.
 - [2] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 1227.
 - [3] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 1059.
 - [4] A. Widera, B. Eisenmann, H. Schäfer, K. Turban, *Z. Naturforsch.* **1977**, *32b*, 1592.
 - [5] B. Eisenmann, M. Wendorff, M. Rhode, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 153.
 - [6] O. I. Bodak, Y. M. Kalychak, *Vestn. Lvov Univ., Ser. Khim.* **1965**, *11*.
 - [7] C. Kranenberg, D. Johrendt, A. Mewis, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 261.
 - [8] S. Leoni, W. Carrillo-Cabrera, W. Schnelle, Y. Grin, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 139.
 - [9] G. Cordier, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *490*, 136.
 - [10] A. Widera, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1977**, *32b*, 619.
 - [11] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751.
 - [12] E. I. Gladyshevskii, P. I. Kripyakevich, O. I. Bodak, *Ukr. Fiz. Zh.* **1967**, *12*, 447.
 - [13] R. Ramirez, R. Nesper, H. G. von Schnerring, M. C. Böhm, *Z. Naturforsch.* **1987**, *42a*, 670.

- [14] C. Kranenberg, D. Johrendt, A. Mewis, R. Pöttgen, G. Kotzyba, C. Rosenhahn, B. D. Mosel, *Solid State Sci.* **2000**, 2, 215.
- [15] J.-T. Zhao, H. Borrmann, S. P. W. Schnelle, Y. Grin, Z. *Kristallogr. NCS* **2000**, 215, 200.
- [16] J.-T. Zhao, W. Schnelle, Y. Grin, *J. Solid State Chem.* **2002**, 163, 113.
- [17] J.-T. Zhao, X.-X. Yang, H.-H. Chen, W. Schnelle, Y. Grin, *Chem. Met. Alloys* **2008**, 1, 348.
- [18] N. L. Kutsenok, T. I. Yanson, *Izv. Akad. Nauk SSSR Metallofiz.* **1987**, 2, 204.
- [19] T.-S. You, J. Zhao, R. Pöttgen, W. Schnelle, U. Burkhardt, Y. Grin, G. J. Miller, *J. Solid State Chem.* **2009**, 182, 2430.
- [20] T.-S. You, Y. Grin, G. J. Miller, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8801.
- [21] S. Kuroiwa, H. Sagayama, T. Kakiuchi, H. Sawa, Y. Noda, J. Akimitsu, *Phys. Rev. B* **2006**, 74, 14517.
- [22] I. I. Mazin, D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. B* **2004**, 69, 180512.
- [23] M. Giantomassi, L. Boeri, G. B. Bechelet, *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 224512.
- [24] P. Adelmann, T. Wolf, R. Müller, G. Roth, Z. *Kristallogr. Suppl.* **2005**, 22, 75.
- [25] J. T. Zhao, E. Parthé, *Acta Crystallogr.* **1990**, C46, 2276.
- [26] A. M. Guloy, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4789.
- [27] A. Raman, H. Steinfink, *Inorg. Chem.* **1967**, 10, 1789.
- [28] T. I. Yanson, Diss Kand. Khim. Nauk, Lvov, pp. 10–12, **1975**.
- [29] I. Mel'nyk, V. Kuprysyuk, R. Gladyshevskii, S. Pikus, P. Steszczuk, *J. Alloys Compd.* **2005**, 397, 74.
- [30] D. Johrendt, A. Mewis, K. Drescher, S. Wasser, G. Michels, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 589.
- [31] A. Widera, H. Schäfer, Z. *Naturforsch.* **1977**, 32b, 1349.
- [32] A. Widera, H. Schäfer, Z. *Naturforsch.* **1979**, 34b, 1769.
- [33] W. Harms, M. Wendorff, C. Röhr, *J. Alloys Compd.* **2009**, 469, 89.
- [34] I. Dürr, C. Röhr, Z. *Kristallogr. Suppl.* **2009**, 29, 35.
- [35] I. Dürr, B. Bauer, C. Röhr, in Vorbereitung.
- [36] J. T. Zhao, E. Parthé, *Acta Crystallogr.* **1991**, C47, 1.
- [37] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, Program LAZY-PULVERIX. University Geneve, Switzerland, **1976**.
- [38] S. Bobev, E. D. Bauer, J. D. Thompson, J. L. Sarrao, G. J. Miller, B. Eck, R. Dronskowski, *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 3545.
- [39] G. S. Smith, Q. Johnson, A. G. Tharp, *Acta Crystallogr.* **1965**, 18, 1085.
- [40] A. Grytsiv, D. Kaczorowski, A. Leithe-Jasper, P. Rogl, M. Potel, H. Noel, A. P. Pikul, T. Velikanova, *J. Solid State Chem.* **2002**, 165, 178.
- [41] M. Pani, A. Palenzona, *J. Alloys Compd.* **2003**, 360, 151.
- [42] G. M. Sheldrick, SHELXL-97 – Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Göttingen, (Deutschland) **1997**.
- [43] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112.
- [44] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 423343 – 423346, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [45] G. M. Sheldrick, SHELXS-97 – Program for the Solution of Crystal Structures. University of Göttingen, Göttingen (Deutschland) **1997**. Siehe auch: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467–473.
- [46] E. Gelato, E. Parthé, STRUCTURE TIDY: Program to standardize structure data. University Geneva, Switzerland, **1986**.
- [47] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [48] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K – An Augmented Plane Wave and Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties. TU Wien, ISBN3-9501031-1-2, **2006**.
- [49] J. K. Dewhurst, S. Sharma, L. Nordstrom, F. Cricchio, F. Bultmark, E. K. U. Gross, Program ELK (Vers. 1.3.2) – The Elk – FP-LAPW Code, **2011**. <http://elk.sourceforge.net>.
- [50] R. W. F. Bader, Atoms in Molecules. A Quantum Theory. International Series of Monographs on Chemistry (Clarendon Press, Oxford, **1994**).
- [51] L. W. Finger, M. Kroeker, B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, 40, 188.
- [52] H. Mattausch, A. Simon, Z. *Naturforsch.* **2004**, 59b, 559.
- [53] C. Kranenberg, A. Mewis, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1448.
- [54] W. Harms, M. Wendorff, C. Röhr, Z. *Naturforsch.* **2007**, 62b, 177.
- [55] S. Budnyk, F. Weitzer, C. Kubata, Y. Prots, L. G. Akselrud, W. Schnelle, K. Hiebl, R. Nesper, F. R. Wagner, Y. Grin, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 2329.
- [56] B. Bauer, C. Röhr, in Vorbereitung.
- [57] M. Wendorff, C. Röhr, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1541.
- [58] Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany. X-SHAPE (version 1.01): Crystal Optimization for Numerical Absorption Correction, **2005**.