

Neue Lanthan-Stannide/Germanide: $\text{La}_3\text{Sn}_{4.4}\text{Ge}_{0.6}$, $\text{La}_3\text{Sn}_{3.1}\text{Ge}_{0.9}$ und $\text{La}_9\text{Sn}_{6.7}\text{Ge}_{3.3}$

New Lanthanum Stannide/Germanides: $\text{La}_3\text{Sn}_{4.4}\text{Ge}_{0.6}$, $\text{La}_3\text{Sn}_{3.1}\text{Ge}_{0.9}$ and $\text{La}_9\text{Sn}_{6.7}\text{Ge}_{3.3}$

Ines Dürr 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*, 1015 – 1028; received August 30, 2011

Three new ternary mixed lanthanum stannide/germanides have been synthesized and characterized in the course of a systematic study of the phase formation at the 3 : 5, 3 : 4 and 1 : 1 pseudo-binary sections of the ternary system La - Ge - Sn, *i. e.* a study of the 'coloring' in mixed tetrelides. The structures of the title compounds have been determined using single-crystal X-ray data, and the electronic structure was analyzed by means of simple electron counting rules and FP-LAPW band structure methods. Even a very minor substitution of Sn by Ge in the 3 : 5 stannide La_3Sn_5 already changes the structure from the Pu_3Pd_5 type of the binary stannide towards the Ti_4PbTe_3 type ($\text{La}_3\text{Sn}_{4.4}\text{Ge}_{0.6}$: tetragonal, space group $I4/mcm$, $a = 861.35(10)$, $c = 1211.48(13)$ pm, $Z = 4$, $R1 = 0.0420$). According to the anionic building blocks present, isolated $[\text{Ge/Sn}]^{4-}$ anions and heavily puckered 4.8^2 nets of three-bonded tin atoms (*i. e.* $[\text{Sn}_4]^{4-}$ Zintl ions), a small formal electron excess (+9/−8) occurs, which is also apparent from the position of the minimum in the calculated tDOS. In contrast, starting from the known binary stannide La_3Sn_4 (orthorhombic, space group $Cmcm$, Er_3Ge_4 structure type) a substitution of tin by germanium is possible without a change of the structure type up to the border composition $\text{La}_3\text{Sn}_{3.1}\text{Ge}_{0.9}$ ($a = 448.61(5)$, $b = 1170.68(14)$, $c = 1556.0(2)$ pm, $Z = 4$, $R1 = 0.0380$). Germanium preferentially occupies the sites of the $[\text{Ge/Sn}]_3$ trimers, whereas the site of the square-planar coordinated Sn(3), which is stabilized by hypervalent bonding, is not populated by germanium. Taking the respective partial bonding into account, the Zintl electron count is also nearly exact (+9/−8). The new complex mixed tetrelide $\text{La}_9\text{Sn}_{6.7}\text{Ge}_{3.3}$ (tetragonal, space group $P4_2/nm$, $a = 1602.04(3)$, $c = 1724.42(5)$ pm, $Z = 8$, $R1 = 0.0706$) exhibits nine crystallographically different tetrel positions, which are occupied by isolated Sn and Ge atoms, $[\text{Sn/Ge}]_2$ dumbbells, bent $[\text{Sn}_3]$ trimers, planar four-membered rings $[\text{Ge}_4]$, and planar six-membered rings $[\text{M}_6]$. In this compound, the electron count following the Zintl concept also reveals only a very small formal excess of electrons (+54/−52).

Key words: Lanthanum, Tetrelides, Stannides, Germanides, Band Structure Calculation

Einleitung

Die strukturelle Vielfalt binärer Lanthan-Stannide [1, 2] reicht von sehr elektronenreichen Verbindungen wie z. B. La_5Sn_3 mit isolierten Sn-Atomen und linearen Sn-Ketten, über die polymorphe Verbindung LaSn (CrB-Typ und eigener komplexer Strukturtyp, u. a. mit den Bauelementen der Nachbarphase $\text{La}_{11}\text{Sn}_{10}$) bis hin zu Elektronenmangelverbindungen mit isolierten (La_3Sn_5 , Pu_3Pd_5 -Typ) bzw. kondensierten Clustern (LaSn_3 , Cu_3Au -Typ). Die z. T. komplexen Strukturen mit mehreren kristallographischen Lagen erscheinen für die Substitution durch isovalenzelektronische Elemente geeignet und erlauben damit die Betrachtung

der Unterschiede in der chemischen Bindung der leichteren Tetrele Silicium und Germanium einerseits und der schwereren Elemente Zinn und Blei andererseits ('Kolorierung' der Anionen [3]). Im Unterschied zu gemischten Siliciden/Germaniden, bei denen eine weitgehende Substitution der beiden chemisch ähnlichen Tetrele für viele Zusammensetzungen möglich ist, gibt es nur relativ wenige Beispiele für den Ersatz von Germanium durch Zinn in polaren Tetreliden. Die Erdalkalimetall-Verbindungen $\text{CaSn}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$ (KSnAs-Typ, [4]) und $\text{Ba}_3\text{Sn}_{2.8}\text{Ge}_{2.2}$ (Pu_3Pd_5 -Typ, [5]) sind singuläre Beispiele, die jeweils ternäre Varianten der binären Randphasen CaGe_2 bzw. Ba_3Sn_5 darstellen. Für die späten Lanthanoide sind

Tabelle 1. Ausgewählte Proben im ternären System La - Sn - Ge (s. Text; Strukturtyp jeweils in Klammern; LB: Lichtbogenprobe, s. auch Abb. 1).

Nr.	Probenzusammensetzung	La [mg]	La [mmol]	Sn [mg]	Sn [mmol]	Ge [mg]	Ge [mmol]	T_{\max} [°C]	Phasenzusammensetzung lt. Pulverdiffraktogramm (Strukturtyp)
1	$\text{La}_3\text{Sn}_{4.8}\text{Ge}_{0.2}$	416	3.00	569	4.80	15	0.12	1200	La_3Sn_5 (Pu_3Pd_5)
2	$\text{La}_3\text{Sn}_4\text{Ge}$	432	3.11	492	4.15	75	1.04	1100	$\text{La}_3\text{Sn}_{4.3}\text{Ge}_{0.6}$ (I , Tl_4PbTe_3)
3	$\text{La}_3\text{Sn}_{3.5}\text{Ge}_{1.5}$	443	3.19	442	3.72	116	1.60	1100	LaSn_3 (Cu_3Au), $\text{La}(\text{Sn/Ge})_{2-x}$ (V), geringe Anteile/Einkristalle von II und III
4	$\text{La}_3\text{Sn}_3\text{Ge}_2$	454	3.28	388	3.27	158	2.18	1200	$\text{La}(\text{Sn/Ge})_{2-x}$ (V)
5	$\text{La}_3\text{Sn}_{2.5}\text{Ge}_{2.5}$	466	3.35	203	2.80	332	2.80	1100	$\text{La}(\text{Sn/Ge})_{2-x}$ (V)
6	La_2SnGe_2	513	3.69	268	3.69	219	1.84	1200	La_2SnGe_2 (VI , Mo_2FeB_2), LaGe_{2-x} , geringe Anteile von II und III
7	$\text{La}_3\text{Sn}_2\text{Ge}_2$	521	3.75	297	2.50	182	2.50	1200	$\text{La}(\text{Ge/Sn})_{2-x}$ (V), La_2SnGe_2 (VI , Mo_2FeB_2), Einkristalle von IV
8	$\text{LaSn}_{0.55}\text{Ge}_{0.36}$	121	0.87	56	0.47	23	0.32	LB	$\text{La}_{55}\text{Sn}_{36.6}\text{Ge}_{24.4}$ (IV)
9	$\text{LaSn}_{0.71}\text{Ge}_{0.44}$	54	0.39	36	0.28	13	0.18	LB	III , IV
10a	$\text{LaSn}_{0.77}\text{Ge}_{0.46}$	527	3.79	346	2.92	127	1.75	1200	II , IV
10b	$\text{LaSn}_{0.77}\text{Ge}_{0.46}$	53	0.38	35	0.29	13	0.17	LB	III
11	$\text{LaSnGe}_{0.25}$	504	3.63	430	3.63	66	0.90	1250	II , geringe Anteile von III

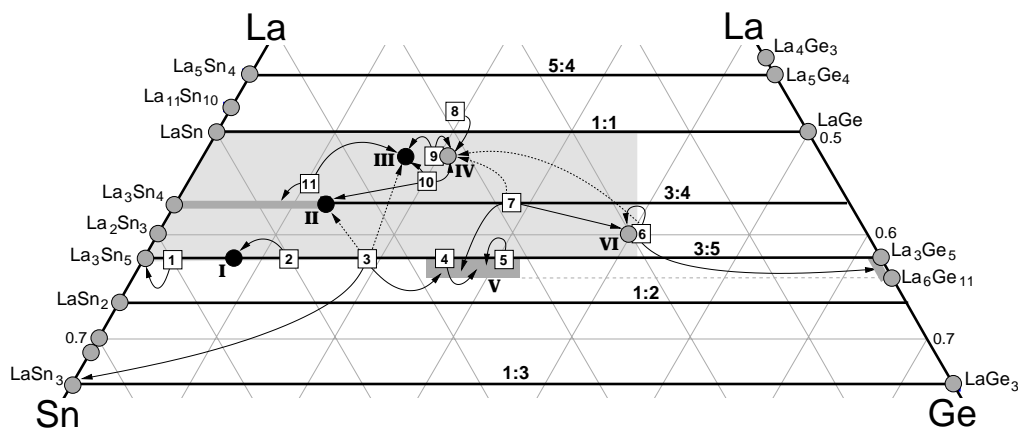


Abb. 1. Ausschnitt aus dem Lagediagramm des Systems La-Sn-Ge mit den bekannten Verbindungen (graue Kreise), den Titelverbindungen (schwarze Punkte und römische Zahlen) und den Zusammensetzungen der Proben (weiße Vierecke und arabische Zahlen). Von den Probenvierecken ausgehende Pfeile bezeichnen die in den Pulverdiffraktogrammen indizierten Hauptphasen, gestrichelte Linien bezeichnen Nebenprodukte (s. Tab. 1).

die annähernd stöchiometrischen Stannid/Germanide LnSnGe [6] und $\text{Ln}_2\text{Sn}_4\text{Ge}$ [7] der Reihe LnM_2 (ZrSi_2 -Typ) – LnM_3 (DyGe_3 -Typ) systematisch untersucht, bei denen eine nahezu vollständige Ausordnung der Ge/Sn-Positionen erfolgt und Germanium ausschließlich die Zick-Zack-Ketten in der Struktur besetzt. Ein neuer Strukturtyp mit einer Vielzahl von Tetrelid-Bauelementen findet sich dagegen in der kürzlich von uns beschriebenen komplexen Verbindung $\text{La}_{55}\text{Sn}_{36.6}\text{Ge}_{24.4}$ [8]: Neben bekannten anionischen Strukturelementen wie isolierten Ge- und Sn-Atomen, $[\text{M}_2]$ -Hanteln, $[\text{Sn}_3]$ -Trimeren und planaren Vierringen $[\text{Sn}_4]$ liegen ebene Kettenstücke $[\text{M}_8]$ mit wechselnder Konformation vor. Weitere neuarti-

ge Strukturelemente sind Achtringe aus trigonal-planar koordinierten Germanium-Atomen, die über kurze Kettenstücke zu Bändern verknüpft sind und zusätzlich durch vier Sn-Atome bzw. zwei M_5 -Kettenstücke terminiert werden.

Im folgenden berichten wir über die Synthesen, die Kristallstrukturanalysen und die chemische Bindung weiterer gemischter Lanthan-Stannid/Germanide. Dabei handelt es sich bei $\text{La}_3\text{Sn}_{3.1}\text{Ge}_{0.9}$ um eine geordnete Variante des binären Stannids La_3Sn_5 (Er_3Ge_4 -Typ), bei $\text{La}_3\text{Sn}_{4.4}\text{Ge}_{0.6}$ um eine Verbindung mit einem bei den binären Phasen unbekannten Strukturtyp (Tl_4PbTe_3) und bei $\text{La}_9\text{Sn}_{6.7}\text{Ge}_{3.3}$ um ein weiteres komplexes gemischtes Lanthan-Tetrelid.

Verbindung	La ₃ Sn _{4.4} Ge _{0.6} I	La ₃ Sn _{3.1} Ge _{0.9} II	La ₉ Sn _{6.7} Ge _{3.3} III
Strukturtyp	Tl ₄ PbTe ₃ (II32)	Er ₃ Ge ₄ (oS28)	eigener
Kristallsystem	tetragonal	orthorhombisch	tetragonal
Raumgruppe	<i>I4/mcm</i>	<i>Cmcm</i>	<i>P4₂/ncm</i>
	Nr. 140	Nr. 62	Nr. 137
Gitterparameter			
<i>a</i> [pm]	861.35(10)	448.61(5)	1602.04(3)
<i>b</i> [pm]	—	1170.68(14)	—
<i>c</i> [pm]	1211.48(13)	1556.0(2)	1724.42(5)
Volumen der EZ [10 ⁶ pm ³]	898.8(2)	817.2(2)	4425.8(2)
<i>Z</i>	4	4	8
Dichte (röntgenogr.) [g cm ⁻³]	7.25	7.54	6.85
Diffraktometer	Stoe IPDS-II		
	MoK _α -Strahlung, Graphitmonochromator		
Absorptionskoeff. μ _{MoKα} [mm ⁻¹]	27.8	29.0	28.7
θ-Bereich [°]	3.3-29.1	2.6-29.1	1.8-29.2
Zahl der gemessenen Reflexe	4825	4336	46368
Zahl der unabhängigen Reflexe	353	642	3140
<i>R</i> _{int}	0.1256	0.0675	0.1148
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Absorption [36]		
Strukturbestimmung	—	—	SHELXS-97 [18]
Strukturverfeinerung	SHELXL-97 [37]		
Zahl der freien Parameter	16	28	105
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.46	1.25	1.227
<i>R</i> 1 [für Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	0.0420	0.0380	0.0706
<i>wR</i> 2 [für Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	0.0912	0.0715	0.1223
<i>R</i> 1 (alle Daten)	0.0427	0.0419	0.0996
<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0915	0.0730	0.1291
Restelektronendichte [e ⁻ 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	+1.7/−2.0	+1.6/−2.0	+2.3/−2.5

Tabelle 2. Kristallographische Daten, Angaben zur Datensammlung sowie Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen von La₃Sn_{4.4}Ge_{0.6} **I**, La₃Sn_{3.1}Ge_{0.9} **II** und La₉Sn_{6.7}Ge_{3.3} **III**.

Experimenteller Teil

Synthesen und Phasenbestimmungen

Die Titelverbindungen wurden in Schmelzreaktionen aus den Elementen Lanthan (Aldrich, 99 %), Zinn und Germanium (jeweils ABCR Karlsruhe, 99.9 %) dargestellt. Jeweils ca. 1 g der Elemente wurde unter Argonatmosphäre in Tantal-Tiegel eingewogen und eingeschweißt, in Rohröfen mit 200 °C/h auf Maximaltemperaturen zwischen 1100 und 1250 °C erhitzt und mit einer Abkühlrate von 20 °C/h wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Für die Lichtbogen-Proben wurden kleinere Probenmengen im Kupferblock unter He im Lichtbogen für ca. 10 bis 20 s aufgeschmolzen. Die genauen Einwaagen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Zur Phasenbestimmung wurden von allen Proben Pulverdiffraktogramme der Probenquerschnitte mit einem Transmissions-Pulverdiffraktometer-System STADI P mit linearem PSD der Fa. Stoe & Cie., Darmstadt mit MoK_α-Strahlung aufgenommen. Die Ergebnisse wurden mit berechneten Diffraktogrammen (Programm LAZY-PULVERIX [9,10]) der Titelverbindungen (kristallographische Daten s. Tab. 2 und 3) bzw. weiterer Vergleichsverbindungen verglichen. Die Ergebnisse dieser Phasenanalysen sind ebenfalls der Tabelle 1 zu entnehmen und sind in Abbildung 1 grafisch zusammengestellt.

Auf dem quasibinären Schnitt La₃Sn₅ – La₃Ge₅ wurden mit den Proben 1 bis 5 systematische Untersuchungen

der Verbindungsbildung durchgeführt (s. Lagediagramm in Abb. 1 sowie Tab. 1). Die sehr Sn-reiche Probe 1 enthielt dabei lediglich die binäre Randphase La₃Sn₅, Einkristallstrukturverfeinerungen ließen keine signifikante Substitution einer der Sn-Lagen des Sn₅-Clusters durch Germanium erkennen. Die Probe 2 der Zusammensetzung La₃Sn₄Ge war röntgenographisch einphasig, das Pulverdiffraktogramm ließ sich vollständig mit den Daten der Einkristallstrukturanalyse von La₃Sn_{4.4}Ge_{0.6} (Tl₄PbTe₃-Typ, **I**, Tab. 2 und 3) indizieren. Bei weiterer Erhöhung der Germanium-Gehalte der Proben (Nr. 3, 4 und 5) sind die Reflexmuster der Pulverdiffraktogramme einander recht ähnlich: Während die Sn-reichste Probe 3 zusätzlich die Reflexe von LaSn₃ und geringe Anteile der Titelverbindungen La₃Sn_{4.4}Ge_{0.6} (**II**) und La₉Sn_{6.7}Ge_{3.3} (**III**) zeigte, ließen sich die Diffraktogramme der Proben 4 und 5 vollständig mit einer orthorhombischen-zentrierten *pseudo*-tetragonalen Elementarzelle mit den Gitterparametern *a* = 439.9, *b* = 449.6, *c* = 1493.3 pm (*V* = 298.2 10⁶ pm³) indizieren. Auch verschiedene, aus diesen Proben 3 und 4 isolierte Einkristalle lassen sich mit dieser orthorhombisch verzerrten Variante (Raumgruppe *Imma*) der ThSi₂-Struktur (Raumgruppe *I4₁/amd*) indizieren. Teilweise konnten Überstrukturreflexe und entsprechend vergrößerte Elementarzellen beobachtet werden, so dass hier offensichtlich analoge Phasenbreiten und Überstrukturen bzw. inkommensurabel modulierte Strukturen wie bei den rei-

Atom	Lage	Sn-Anteil [%]	x	y	z	$U_{\text{äquiv.}}$
La(1)	8h		0.66264(10)	1/2 + x	0	246(3)
La(2)	4a		0	0	1/4	231(4)
Sn(1)	16h		0.14117(8)	1/2 + x	0.18117(8)	238(3)
M(2)	4c	38(3)	0	0	0	240(9)
La(1)	4c		0	0.03878(8)	1/4	226(3)
La(2)	8f		0	0.32446(5)	0.09751(5)	215(2)
M(1)	4c	79(2)	0	0.76679(10)	1/4	215(4)
M(2)	8f	65(1)	0	0.61395(8)	0.10795(6)	228(3)
Sn(3)	4a		0	0	0	367(4)
La(1)	4c		0	0	1/2	226(4)
La(2)	4e		1/4	1/4	0.19388(12)	193(4)
La(3)	8f		3/4	1/4	0.10535(8)	187(3)
La(4)	8i		0.12945(6)	x	0.00839(8)	194(3)
La(5)	16j		0.00480(6)	0.30813(6)	0.14304(6)	204(2)
La(6)	16j		0.08712(6)	0.57822(6)	0.34482(6)	186(2)
La(7)	16j		0.01811(7)	0.19564(6)	0.36328(6)	205(2)
Ge(1)	16j		0.26006(12)	0.63020(11)	0.25355(10)	172(3)
Sn(21)	4e		1/4	1/4	0.38595(14)	223(5)
Sn(22)	8i		0.15666(8)	x	0.51546(10)	203(3)
Sn(23)	8i		0.12445(8)	x	0.80045(10)	209(3)
M(24)	8i	61(3)	0.00385(9)	x	0.31026(11)	200(7)
Sn(25)	8i		0.10997(7)	x	0.20184(10)	208(3)
M(31)	8g	54(3)	0.36659(9)	-x	1/2	229(7)
Sn(32)	16j		0.30351(8)	0.56979(8)	0.00244(8)	249(3)
Ge(33)	4d		0	0	0	223(7)

Tabelle 3. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [pm^2] in den Kristallstrukturen von $\text{La}_3\text{Sn}_{4.4}\text{Ge}_{0.6}$ (**I**, oben), $\text{La}_3\text{Sn}_{3.1}\text{Ge}_{0.9}$ (**II**, Mitte) und $\text{La}_9\text{Sn}_{6.7}\text{Ge}_{3.3}$ (**III**, unten).

nen Germaniden zwischen $\text{LaGe}_{1.67}$ (La_3Ge_5 , Y_3Ge_5 -Typ) und $\text{La}_6\text{Ge}_{11}$ auftreten [11] (grauer Balken in Abb. 1). Für diese binären La-Germanide und weitere Germanide der frühen Seltenen Erden [12–14] ist bekannt, dass zwischen diesen beiden Grenzzusammensetzungen fünf verschiedene stöchiometrische Verbindungen mit modulierten Strukturen liegen, deren gemittelte Struktur dem orthorhombisch-verzerrten ThSi_2 -Typ entspricht. Da die beobachteten Volumina pro Lanthan für die gemischten La-Stannid/Germanide mit z. B. $V = 149.1 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ etwa zwischen denen der binären Tetrelide LaSn_2 ($161.3 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$) und $\text{La}_6\text{Ge}_{11}$ ($134.0 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$) liegen, lässt sich auf ein Sn:Ge-Verhältnis von ca. 1:1 schließen (Verbindungsgruppe V, grauer Balken in Abb. 1). Detaillierte Untersuchungen der Beugungsdaten dieser Phasen stehen noch aus. Das Diffraktogramm der Ge-reichen Probe 6 der Zusammensetzung La_2SnGe_2 lässt sich fast vollständig mit dem Reflexmuster des Mo_2FeB_2 -Strukturtyps (z. B. von La_2InGe_2) und den ThSi_2 -Varianten der reinen Germanide indizieren; eine Phasenbreite zwischen den gemischten ThSi_2 -Varianten und LaGe_{2-x} scheint damit nicht zu bestehen. Aus Probe Nr. 6 konnten die ersten Einkristalle der Verbindungen $\text{La}_3\text{Sn}_{4.4}\text{Ge}_{0.6}$ (**II**) und $\text{La}_{55}\text{Sn}_{36.6}\text{Ge}_{24.4}$ (**IV**, [8]) isoliert werden, die im Pulverdiffraktogramm wegen ihrer ähnlichen Reflexmuster nur schwer zu unterscheiden sind. Zur phasenreinen und gezielten Synthese von **IV** wurden verschiedene Proben in der Nähe dieser Zusammensetzung durchgeführt (Nr. 8, 9 und 10). Die Lichtbogenprobe 8 enthielt ausschließlich die Phase **IV**, während die auf die Zusammensetzung von **IV** ein-

gewogene Probe 9 die im Lagediagramm dicht benachbarten Verbindungen $\text{La}_9\text{Sn}_{6.7}\text{Ge}_{3.3}$ (**III**) und **IV** nebeneinander lieferte. In der etwas La-ärmeren Probe 10 der Zusammensetzung $\text{LaSn}_{0.77}\text{Ge}_{0.46}$ entstand beim Aufschmelzen im Lichtbogen phasenrein die neue Verbindung **III**, während bei der Präparation im Ta-Tiegel neben **IV** die Randphase des quasi-binären Schnitts des Er_3Ge_4 -Typs, $\text{La}_3\text{Sn}_{3.1}\text{Ge}_{0.9}$ (**II**) gebildet wurde. Diese entstand auch (mit Spuren von **III**) aus der nur wenig La-reicheren Probe 11 ($\text{LaSnGe}_{0.25}$).

Kristallstrukturbestimmungen

Die Bestimmung der Kristallstrukturen der Titelverbindungen erfolgte auf einem Image-Plate Diffraktometer Stoe IPDS-II an metallisch glänzenden xenomorphen Kristallbruchstücken, die unter getrocknetem Paraffinöl in Lindemann-Kapillaren eingeschlossen wurden.

$\text{La}_3\text{Sn}_{4.4}\text{Ge}_{0.6}$ (**I**): Die Beugungsbilder verschiedener Kristalle aus Probe 2 ($\text{La}_3\text{Sn}_4\text{Ge}$) zeigten ein tetragonal innenzentriertes Gitter hoher Laue-Klasse mit der weiteren Auslöschungsbedingung '0kl: $k, l = 2n$ ', so dass als Raumgruppen $I4/mcm$, $I\bar{4}c2$ und $I4cm$ möglich waren. Diese Raumgruppenauswahl sowie die Abmessungen der Gitterparameter wiesen auf Isotypie zu $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ [15] (Tl_4PbTe_3 -Strukturtyp) hin. Ausgehend von den Lageparametern dieser Verbindung konnte die Struktur in wenigen Zyklen bereits auf einen $R1$ -Wert von 4.8 % verfeinert werden, wobei die In-Position mit Zinn besetzt wurde. Allerdings zeigte die Ge-Position der Wyckoff-Lage 4c einen mit ca. 150 pm^2 deutlich kleineren äquivalenten Verschiebungsparame-

Atome	Abstände	Hfk.	CN	Atome	Abstände	Bdg.	Hfk.	CN
La(1) - M(2)	322.6(1)	2×		Sn(1) - Sn(1)	294.9(2)	a	2×	
- Sn(1)	324.5(1)	2×		- Sn(1)	313.2(2)	b		
- Sn(1)	342.0(1)	4×		- La(1)	324.5(1)			
- Sn(1)	387.1(1)	2×		- La(1)	342.0(1)		2×	
- La(1)	396.2(2)			- La(2)	342.5(1)		2×	
- La(2)	442.5(1)	4×		- La(1)	387.1(1)			
- La(1)	456.2(1)	4×	10+9	- Sn(1)	343.9(2)			3+6(+1)
La(2) - M(2)	302.9(1)	2×		M(2) - La(2)	302.9(1)		2×	
- Sn(1)	342.5(1)	8×		- La(1)	322.6(1)		4×	0+6
- La(1)	442.5(1)	8×	10+8					

Tabelle 4. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung $\text{La}_3\text{Sn}_{4.4}\text{Ge}_{0.6}$ **I**.

ter als die La- und Sn-Atome. Die Verfeinerung des Sn/Ge-Besetzungsverhältnisses dieser Position (bei gleichen Lage- und ADP-Parametern) ergab eine Normalisierung der ADPs dieser Lage, eine Besetzung mit 38(3) % Zinn und eine weitere Verringerung des *R*1-Werts auf 4.2 %. Die kristallographischen Daten sind in den Tabellen 2 und 3 sowie [16] zusammengestellt.

$\text{La}_3\text{Sn}_{3.1}\text{Ge}_{0.9}$ (**II**): Die Ge-reichsten Kristalle der Verbindungsreihe $\text{La}_3\text{Sn}_{4-x}\text{Ge}_x$ wurden den Proben 6 und 10 entnommen. Sie zeigten orthorhombische Symmetrie mit der integralen Auslöschungsbedingung für *C*-zentrierte Gitter und der zusätzlichen zonalen Auslöschungsbedingung Reflexe *h*0*l* nur vorhanden für *h*, *l* = 2*n*. Die damit infrage kommenden Raumgruppen *Cmcm* und *Cmc*2₁ zeigten die Isotypie zur Randverbindungen La_3Sn_4 [2] (Er_3Ge_4 -Strukturtyp [17]) an. Die anisotrope Verfeinerung der Lage- und ADP-Parameter des Muttertyps zeigte, dass die Positionen Sn(1) und Sn(2) statistisch von Germanium und Zinn eingenommen werden. Diese Positionen wurden wie oben für *M*(2) beschrieben zur Sn/Ge-Besetzung freigegeben. Ähnlich wie für La_3Sn_4 [2] und die Germanide [17] beschrieben, weist die Position Sn(3) bzw. Ge(3) leicht erhöhte Werte für *U*₂₂ und *U*₃₃ (379 bzw. 504 pm²; *U*_{max}:*U*_{min} = 2.5) auf. Das zugehörige Ellipsoid ist wie in La_3Sn_4 [2] innerhalb der quadratischen Koordinationssphäre von Sn(3) etwas vergrößert. Im Unterschied zu den Germaniden [17] liegt jedoch hier – wie auch in der binären Randverbindung La_3Sn_4 – keine Splitlage bzw. Überstruktur vor. Die probeweise Freigabe des Besetzungsparameters von Sn(3) zeigt ferner, dass diese Position nicht von Germanium eingenommen wird.

$\text{La}_9\text{Sn}_{6.7}\text{Ge}_{3.3}$ (**III**): Die Reflexe der neuen Phase $\text{La}_9\text{Sn}_{6.7}\text{Ge}_{3.3}$ ließen sich mit einem tetragonal-primitiven Gitter indizieren. Die Auslöschungsbedingungen 'hk0: *h* + *k* = 2*n*' und 'hhl: *l* = 2*n*' lieferten eindeutig die Raumgruppe *P*4₂/*ncm*. Über Direkte Vorzeichenbestimmungsmethoden (Programm SHELXS-97 [18,19]) konnten sieben Lanthan und sechs Zinn-Lagen ermittelt werden, weitere drei Germanium- bzw. gemischte Ge/Sn-Atompositionen ergaben sich aus den Differenz-Fourier-Synthesen. Die kristallographischen Lagen wurden mit dem Programm STRUCTURE TIDY [20] standardisiert, entsprechend den Bauelementen

(s. u.) nummeriert und teilweise zur statistischen Besetzung mit Sn und Ge freigegeben. Die erhaltenen kristallographischen Daten finden sich ebenfalls in den Tabellen 2 und 3 und sind hinterlegt [16].

Bandstrukturechnung

Die Berechnungen der elektronischen Bandstrukturen und der Zustandsdichten (DOS) der zwei einfacheren Verbindungen $\text{La}_3\text{Sn}_{3.1}\text{Ge}_{0.9}$ (berechnet als reines Stannid) und $\text{La}_3\text{Sn}_{4.4}\text{Ge}_{0.6}$ (als $\text{La}_3\text{Sn}_4\text{Ge}$) wurden mit der FP-LAPW-Methode (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) in der GGA-Näherung (Generalized Gradient Approximation) nach Perdew, Burke und Ernzerhof [21] mit den Programmen WIEN2K [22] und ELK [23] durchgeführt. Als Muffin-Tin-Radius *r*_{MT} wurde für alle Atome 121.7 pm (2.3 a.u.) gewählt. Die Rechnungen erfolgten mit den in Tabelle 7 angegebenen Monkhorst-Pack-Gittern mit Abschneideenergien von *E*_{max}^{pot} = 190 eV (Potential) und *E*_{max}^{wf} = 170 eV (interstitielle PW). Als Kriterium für die Selbstkonsistenz wurde ein 'Charge Distance' von 0.0001 gewählt. Die Integration über die Brillouin-Zone zur Bestimmung der totalen (tDOS) und partiellen (pDOS) Zustandsdichten (s. Abb. 4) erfolgte mit der Tetraedermethode. Die Ladungsverteilung zwischen den Atomen und die Höhe der bindungskritischen Punkte wurden mit einer Topologieanalyse der Elektronendichte nach dem Bader-AIM-Formalismus berechnet [24]. Valenzelektronendichten und die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) wurden mit den Programmen XCRYSDEN [25] bzw. DRAWXTL [26] dargestellt. Weitere Angaben und Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Ergebnisse und Diskussion

$\text{La}_3\text{Sn}_{4.4}\text{Ge}_{0.6}$ **I**: *Tl*₄*PbTe*₃-Typ

Die mit 0.6 Atomprozent Germanium substituierte binäre Phase La_3Sn_5 kristallisiert nicht wie die Randkomponente im Pu_3Pd_5 -Strukturtyp. Vielmehr wird durch diese Substitution – ohne wesentliche Phasenbreite – der bei beiden binären Tetreliden un-

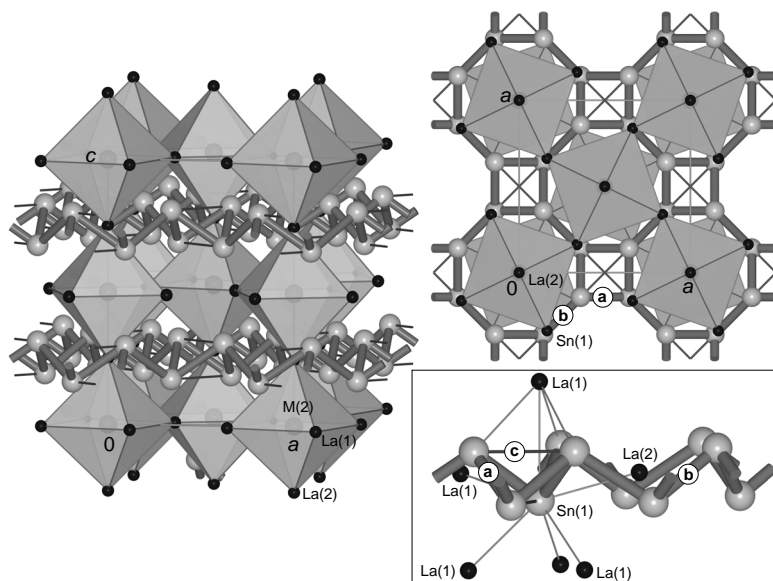


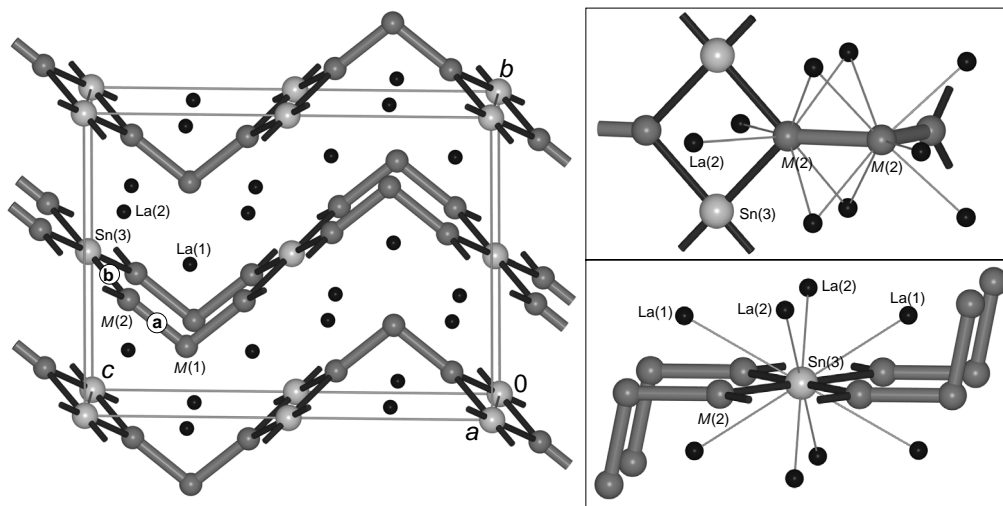
Abb. 2. Kristallstruktur der Verbindung $\text{La}_3\text{Sn}_{4.4}\text{Ge}_{0.6}$ **I** mit Ti_4PbTe_3 -Strukturtyp. Links und rechts oben: Elementarzelle in zwei Ansichten; rechts unten: Koordinationssphäre der Sn(1)-Atome (Sn: hellgraue große Kugeln; M: mittelgraue Kugeln; La: kleine dunkelgraue Kugeln; Koordinationssphären der M(2)-Atome: transparente Polyeder [26]).

bekannte $\text{Ti}_4\text{PbTe}_3/\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Strukturtyp [15] stabilisiert. Die Kristallstruktur (Abb. 2) enthält zwei verschiedene Tetrel-Lagen: Die Atome der 16l-Lage Sn(1) bilden zwei stark gewellte 4.8^2 -Netze pro Elementarzelle. Die Sn–Sn-Abstände innerhalb der Netze betragen 294.9 (Bindungen mit der Bezeichnung **a**) und 313.2 pm (**b**) (Tab. 4). Die Koordinationssphäre der Sn(1)-Atome wird durch sechs La-Atome vervollständigt, die Abstände zwischen 324.5 und 387.1 pm aufweisen (Abb. 2 unten rechts). Die Bindungswinkel $\angle_{\text{Sn–Sn–Sn}}$ an den dreibindigen Zinn-Atomen dieser 4.8^2 -Netze betragen 71.3° (**a**–Sn(1)–**a**) bzw. 101.1° (**a**–Sn(1)–**b**). Die Wellung der Netze ist damit so stark, dass die Vierringe alternativ auch als stark gestauchte Tetraeder beschrieben werden können, die über die Sn–Sn-Bindungen **b** miteinander verknüpft sind. Die durch die Stauchung der Tetraeder geöffneten Kanten weisen jedoch Sn–Sn-Abstände von 343.9 pm auf und weisen keine bindungskritischen Punkte der Elektronendichte auf. Die Zentren der Vierringe befinden sich auf der kristallographischen Lage $4b$ ($\bar{4}2m$ -Symmetrie). Die Netze liegen auf den Höhen $z \approx \frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ und sind entsprechend der Symmetrie der Raumgruppe um $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ gegeneinander verschoben. Im Zentrum der Achtringe befinden sich die La(2)-Atome (Wyckoff-Lage $4a$, 422 -Punktsymmetrie). Die M-Lagen der zweiten Anionen-Position sind statistisch von Germanium und Zinn besetzt. Die Position $4c$ ist dabei verzerrt oktaedrisch

von zwei La(1)- und vier La(2)-Kationen umgeben (graue Polyeder in Abb. 2 links und rechts oben). Diese $[\text{MLa}_6]$ -Oktaeder sind leicht entlang der tetragonalen c -Achse gestaucht, die kurzen axialen La(2)–M(2)-Abstände betragen 302.9 pm, die längeren äquatorialen Kontakte 322.6 pm. Die zweite Koordinationssphäre der M(2)-Atome besteht aus einem Sn(1)-Würfel (Gesamtkoordinationszahl 6+8). Die $[\text{M}(2)\text{La}_6]$ -Oktaeder sind über alle Ecken miteinander verknüpft, so dass ein Symmetriebezug des Ti_4PbTe_3 -Strukturtyps zum Perowskit-Typ besteht (Details s. [27]). Die La-Atome zeigen Koordinationssphären von 10 M + 8 bzw. 9 La, die kürzesten La–La-Abstände betragen 396.2 pm. Mit dem Germaniumeinbau nimmt das Volumen der Elementarzelle von $914.1 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ für La_3Sn_5 [28] auf $898.8 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ab.

Die berechnete Zustandsdichte des Modellsystems $\text{La}_3\text{Sn}_4\text{Ge}$ mit reiner Ge-Lage (29 Valenzelektronen pro Formeleinheit, VE/FE) (s. Abb. 4 oben sowie Tab. 7) zeigt ein deutliches Minimum der totalen Zustandsdichte bei 28 VE/FE, d.h. bei der dem Zintl-Konzept entsprechenden Elektronenzahl ($[\text{Sn}_4^{4-}][\text{Ge}]^{4-}$). Bei dieser Elektronenzahl beginnt auch die Stabilität dieses Strukturtyps auf dem quasibinären Schnitt $\text{La}_3\text{In}_5 - \text{La}_3\text{Pb}_5$ [27]. Wie in vielen anderen La-Tetreliden auch, sind die Abweichungen vom Zintl-Konzept damit sehr gering und entsprechen – wenn Lanthan als dreiwertiges Kation in die Elektronenbilanz einbezogen wird – einem ge-

Atome	Abstände	Hfk.	CN	Atome	Abstände	Bdg.	Hfk.	CN
La(1)	- <i>M</i> (1)	318.4(2)		<i>M</i> (1)	- <i>M</i> (2)	284.4(1)	a	2×
	- <i>M</i> (2)	327.0(1)	4×	- La(1)	318.4(2)			
	- <i>M</i> (1)	348.7(1)	2×	- La(2)	333.4(1)		4×	
	- Sn(3)	391.6(1)	2×	- La(1)	348.7(1)		2×	2+7
	- La(2)	410.1(1)	4×					
	- La(2)	411.8(1)	2×	<i>M</i> (2)	- <i>M</i> (1)	284.4(1)	a	
	- La(1)	448.6(1)	2×	- Sn(3)	310.4(1)		b	2×
La(2)	- <i>M</i> (2)	327.7(1)		- La(2)	327.7(1)			
	- <i>M</i> (1)	333.4(1)	2×	- La(1)	327.0(1)		2×	
	- <i>M</i> (2)	333.6(1)	2×	- La(2)	333.6(1)		2×	
	- Sn(3)	340.0(1)	2×	- La(2)	339.3(1)			3+6
	- <i>M</i> (2)	339.3(1)						
	- Sn(3)	409.0(1)		Sn(3)	- <i>M</i> (2)	310.5(1)	b	4×
	- La(1)	410.0(1)	2×	- La(2)	340.0(1)		4×	
	- La(1)	411.8(1)	2×	- La(1)	391.6(1)		2×	
	- La(2)	415.7(1)	2×	- La(2)	409.0(1)		2×	4+8
	- La(2)	448.6(1)	2×					
			8+7(+1)					

Tabelle 5. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung $\text{La}_3\text{Sn}_{3.1}\text{Ge}_{0.9}$ **II**.Abb. 3. Kristallstruktur der Verbindung $\text{La}_3\text{Sn}_{3.1}\text{Ge}_{0.9}$ **II** mit Er_3Ge_4 -Strukturtyp. Links: Elementarzelle, rechts: Koordinatonsphären der Sn/Ge-Atome (Sn: hellgraue große Kugeln; M: mittelgraue Kugeln; La: kleine dunkelgraue Kugeln [26]).

ringfügigen Elektronenüberschuss. Die bevorzugte Besetzung der isolierten *M*(2)-Position mit Germanium bei der 'Kolorierung' des Anionenverbands wird hier ganz offensichtlich durch zwei Faktoren begünstigt: Zum einen ist ein isoliertes $[\text{Ge}]^{4-}$ -Anion kleiner als $[\text{Sn}]^{4-}$, passt also besser in die relativ kleine oktaedrische La-Koordinatonsphäre. Zum zweiten folgt die Verteilung dem Prinzip, dass das elektronegativere Element (Elektronegativitäten nach Allred und Rochow: Ge: 2.02, Sn: 1.72) die Tetrel-Position mit der höheren Formalladung (-4 für *M*(2) gegenüber -1 für Sn(1)) einnimmt. Eine Ge-Substitution bis $\text{La}_3\text{Sn}_4\text{Ge}$ scheint möglich, konnte experimentell jedoch nicht erreicht werden. Bemerkenswert ist der Un-

terschied zu den Erdalkalimetallstanniden: In Ba_3Sn_5 (26 VE/FE), das isotyp zu La_3Sn_5 im Pu_3Pd_5 -Typ kristallisiert, kann Zinn in den *nido-M*₅-Clustern bis zu einem Anteil von 2.2 Atomprozent durch Germanium ersetzt werden, ohne dass es zu einem Strukturwechsel kommt [5].

$\text{La}_3\text{Sn}_4 - \text{La}_3\text{Sn}_{3.1}\text{Ge}_{0.9}$ **II**: *Er*₃*Ge*₄-Typ

$\text{La}_3\text{Sn}_{3.1}\text{Ge}_{0.9}$ kristallisiert wie die Randverbindung La_3Sn_4 im *Er*₃*Ge*₄-Typ (oS28), der auch bei den Germaniden der späten dreiwertigen Lanthanoide von Dy bis Lu und von Y auftritt. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 3 dargestellt. Die Atome der kristallogra-

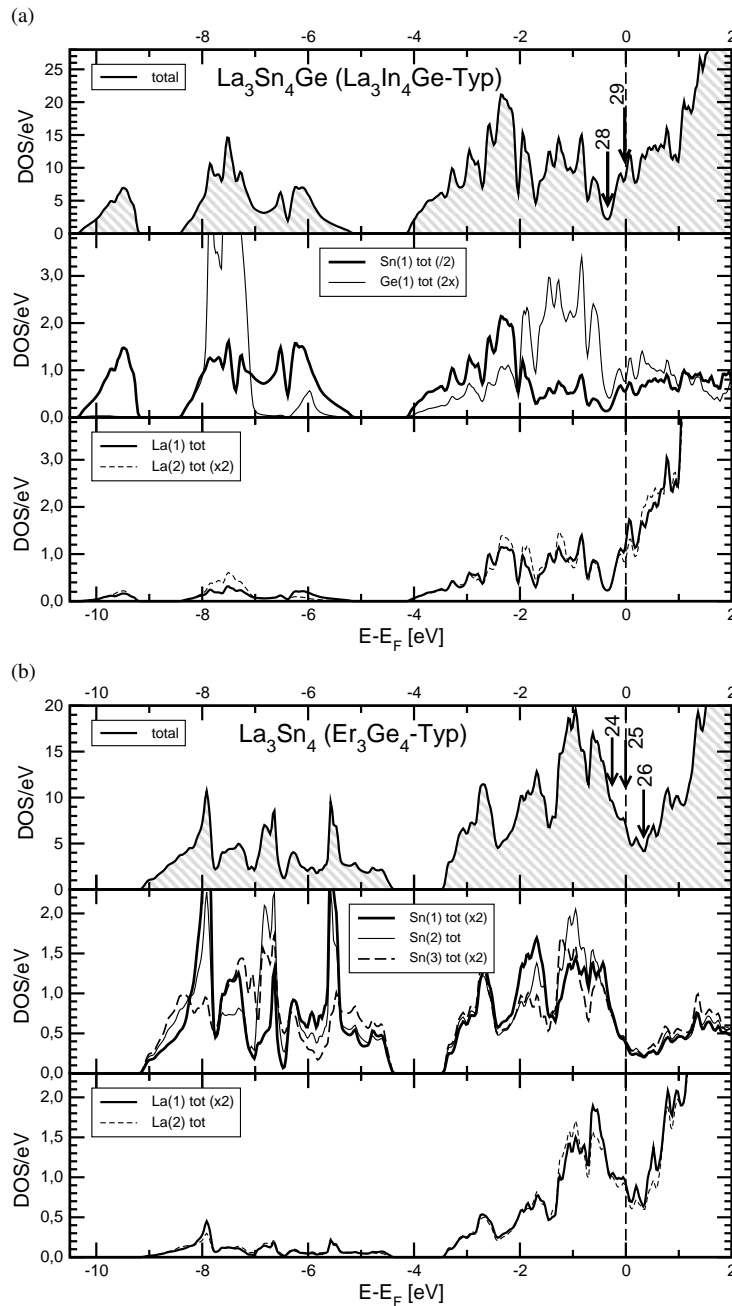


Abb. 4. Berechnete totale (jeweils oben) bzw. partielle Sn/Ge (Mitte) und La (unten) Zustandsdichte in $\text{La}_3\text{Sn}_4\text{Ge}$ (Tl₄PbTe₃-Typ, oben) und La_3Sn_4 (Er₃Ge₄-Typ, unten) (Energien in eV relativ zur Fermienergie E_F).

phischen Lagen $M(1)$ und $M(2)$, die in der Randverbindung mit 79 bzw. 65 % Zinn besetzt sind, bilden gewinkelte trimere Kettenstücke, die als Ausschnitt aus den Zick-Zack-Ketten des CrB/FeB-Typs von HT-LaSn/HT-LaGe angesehen werden können. Die $M-M$ -Bindungslängen a sind mit $d_{M(2)-M(1)}^{\text{La}} = 284.4$ pm erwartungsgemäß etwas kürzer als im reinen Stannid

(291.4 pm) (Tab. 5). Die Verkürzung dieses Abstands ist im Einklang mit den Abstandsänderungen bei gemischten Stanniden/Germaniden (s. ausführliche Diskussion in [8]). Der Winkel \angle_{M-M-M} beträgt 102.0° . Die zentralen $M(1)$ -Atome des Kettenstücks weisen die gleiche Umgebung auf wie die Sn-Atome im CrB-Typ, sie sind zusätzlich zu den beiden Bindungen zu

$M(2)$ von einem einfach überkappten trigonalen Prisma aus La-Atomen koordiniert. Auch die endständigen $M(2)$ -Atome sind von sechs La-Atomen trigonal prismatisch umgeben. In diesem Fall sind alle drei Rechteckflächen der Prismen von Sn/ M -Atomen überkappt ($CN = 3 + 6$): Neben den $M(1)$ -Atomen des Kettenstücks befinden sich zwei weitere Sn-Atome ($Sn(3)$) im Abstand **b** von 310.4 pm. Die $Sn(3)$ -Atome selber sind annähernd quadratisch planar von $M(2)$ umgeben. Weitere vier La-Atome im Abstand von 340.0 pm ergeben eine verzerrte Würfelkoordination um $Sn(3)$ (Abb. 3 rechts unten). Berücksichtigt man schließlich noch vier weitere La-Atome zwischen 391 und 409 pm, so ergibt sich insgesamt eine kuboktaedrische 4+8-Umgebung.

In den Ln -Germaniden dieses Strukturtyps [17] sind die Ge(3)-Atome statistisch aus den Zentren der Ge(2)-Quadrate heraus verschoben, so dass mit 263 und 303 pm zwei sehr unterschiedliche Ge(3)–Ge(2)-Abstände resultieren und die Ge(3)-Atome im Mittel nur zweibindig sind. Die $Sn(3)$ -Atome in La_3Sn_4 und den hier untersuchten ternären Stannid/Germaniden sind dagegen nicht wesentlich aus dem Zentrum des $[M(2)_4]$ -Quadrats heraus verschoben (s. Strukturbestimmung im Experimentellen Teil sowie [2]). Sie sind vielmehr ebenso wie in $LaSn_2$ ($d_{Sn-Sn} = 318$ pm) (ZrGa₂-Typ, [29]) oder in den gemischten Phasen $LnSnGe$ (z. B. $d_{Sn-Sn} = 291$ pm in $TmSnGe$ [6]) quadratisch-planar von M -Nachbarn koordiniert. Diese hypervalente planare Vierfachkoordination ist mit dem Zintl-Konzept nur bei Berücksichtigung von Mehrzentrenbindungen vereinbar [30]. In Analogie zu XeF_4 gibt es für eine formal-ionische Zerlegung zwei Möglichkeiten: Werden die $Sn(3)$ – $M(2)$ -Bindungen homöopolar gespalten, dann muss Sn als Sn^{4-} berücksichtigt werden. Wird das zum planar koordinierten $Sn(3)$ benachbarte M -Anion dagegen als 'Ligand' ($2e^-$ -Donor) betrachtet, dann ist $Sn(3)$ als Sn^0 zu rechnen. Für La_3Sn_4 ergibt sich in diesem Fall mit dem gewinkelten $[M(1/2)_3]^{8-}$ -Kettenstück und $Sn(3)^0$ die gleiche Anionenladung wie im Fall der Germanide mit im Mittel zweibindigen Ge-Atomen.

Die Zustandsdichte von La_3Sn_4 (Abb. 4 unten) zeigt ein breites Minimum im Bereich des Fermi-Niveaus, wobei sich allerdings das eigentliche tDOS-Minimum etwas oberhalb von E_F (bei 26 VE/FE) befindet. Wie in La_3Sn_4Ge liegen erhebliche La- d pDOS-Beiträge unterhalb des Fermi-Niveaus, so dass die einfache Berücksichtigung von Lanthan als La^{3+} in

der Elektronenbilanz die Details der chemischen Bindung nicht vollständig wiedergibt. Die daraus folgenden starken La–Sn-Wechselwirkungen schlagen sich in den sehr kurzen La–Sn-Abständen von lediglich 322 pm ($La(1)$ – $Sn(1)$) nieder und bewirken zudem bindungskritische Punkte zwischen La und Sn mit relativ hohen Elektronendichten (Tab. 7).

Die berechnete Bader-Ladung von $Sn(3)$ beträgt -0.595 und ist damit deutlich geringer als die der übrigen Sn-Atome. Auch ist die Ladung der endständigen $Sn(2)$ -Atome mit -1.036 geringer als für einbindige Sn-Atome (formal -3) erwartet. Die Höhe des bindungskritischen Punkts von $0.199 e^- 10^{-6} pm^{-3}$ auf den $Sn(2)$ – $Sn(3)$ -Kontakten **b** (vgl. $\rho_{BCP}^a = 0.280 e^- 10^{-6} pm^{-3}$) steht ebenfalls in Übereinstimmung mit einer durch Mehrzentrenbindung verringerten Bindungsordnung. Betrachtet man den sukzessiven Einbau von Germanium auf die drei Zinn-Positionen der Randverbindung, so folgt dieser wie in La_3Sn_4Ge den Bader- und Formalladungen: Die Positionen $M(1)$ und $M(2)$ mit vergleichbaren und negativeren Bader-Ladungen werden zu etwa gleichen Anteilen von Germanium besetzt. Die dritte Tetrel-Position mit der geringeren negativen Ladung, deren Einbeziehung zudem durch die Hypervalenz des schwereren Tetrels bestimmt ist, wird von Ge-Atomen zunächst nicht besetzt. In den annähernd isotypen reinen Germaniden [17] erfolgt dann Peierls-Verzerrung, aus vier Bindungen der formalen Bindungsordnung $\frac{1}{2}$ werden durch die Atomverschiebung von Ge(3) zwei Bindungen der Bindungsordnung 1.

$La_9Sn_{6.7}Ge_{3.3}$ III

Die neue Verbindung $La_9Sn_{6.7}Ge_{3.3}$ kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $P4_2/nm$. Die Struktur enthält drei verschiedene Bauelemente, die allerdings z. T. aus mehreren unterschiedlichen Anionen bestehen (s. Abb. 5):

- Die Atome der Lage Ge(1) bilden vier annähernd planare Vierringe pro Elementarzelle, deren Zentren sich auf der Wyckoff-Lage $2b$ mit der Lagesymmetrie $\bar{4}m2$ befinden (Abb. 5 unten links). Der Ge-Ge-Abstand **a** beträgt 272.7 pm (vgl. 256.8 pm in den Vierringen von $Yb_{11}Ge_{10}$ mit $Ho_{11}Ge_{10}$ -Strukturtyp), der Bindungswinkel am Germanium 89.88° . Die Ge-Atome sind insgesamt verzerrt oktaedrisch von sechs La-Kationen koordiniert ($d_{Ge-La} = 308.2–329.3$ pm), die beiden direkt verknüpften Ge(1)-Nachbarn befin-

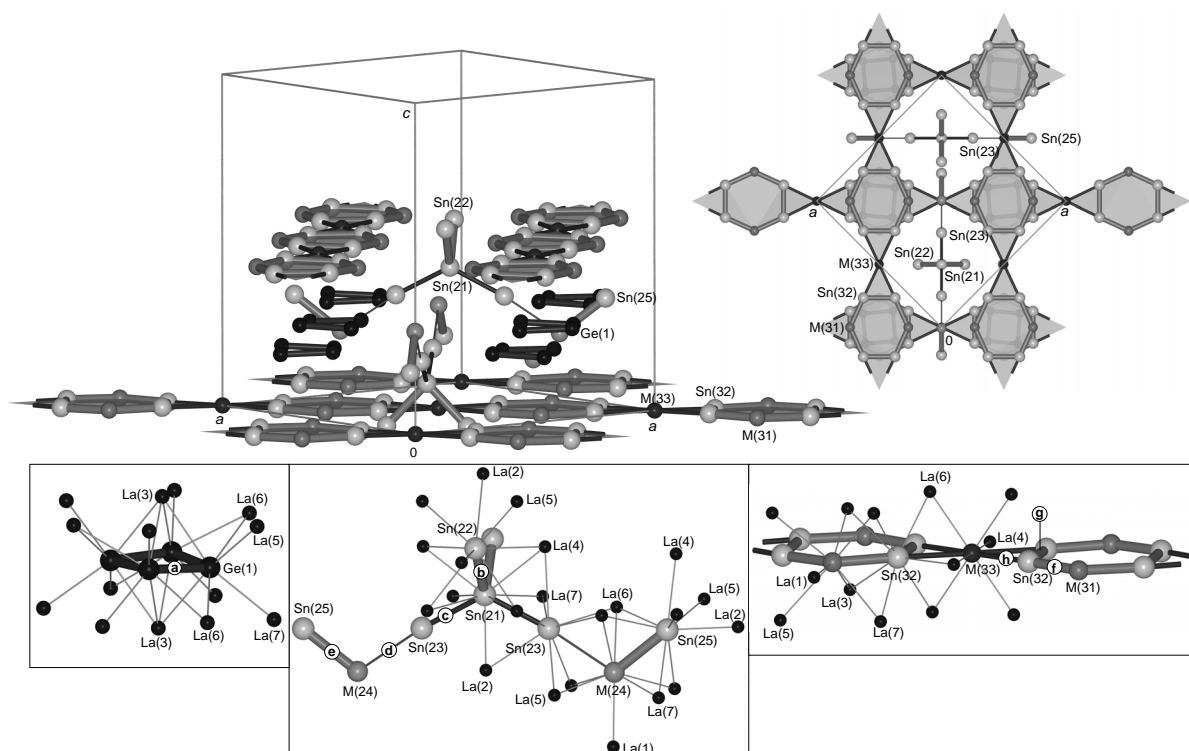


Abb. 5. Kristallstruktur der Verbindung $\text{La}_9\text{Sn}_{6.7}\text{Ge}_{3.3}$ **III**: Oben: Anordnung der Sn/Ge-Anionen in der tetragonalen Elementarzelle im Bereich zwischen $0 < z < \frac{1}{2}$; unten: einzelne Anionengruppen mit La-Koordinationssphären der Sn/Ge-Atome (Sn: hellgraue große Kugeln; M: mittelgraue Kugeln; Ge: dunkelgraue Kugeln; La: kleine dunkelgraue Kugeln [26]).

den sich über den aufgeweiteten Dreiecksflächen dieses Oktaeders ($\text{CN} = 2 + 6$).

• Das zweite Strukturelement wird überwiegend aus Sn-Atomen (allgemeine Atombezeichnung: $M(2X)$) gebildet (Abb. 5 unten Mitte). Zentrum dieser Baugruppe sind die Atome Sn(21) auf der Wyckoff-Lage $4b$ ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z$) mit der Punktsymmetrie $2mm$ (4 pro Elementarzelle). Diese Sn(21)-Atome sind mit zwei Atomen Sn(22) zu gewinkelten Trimeren $[\text{Sn}(22) - \text{Sn}(21) - \text{Sn}(22)]$ verknüpft. Der Bindungswinkel am Sn(21) beträgt dabei 89.8° , der Abstand $\text{Sn}(21) - \text{Sn}(22)$ liegt mit 307.5 pm im oberen Bereich gewöhnlicher Sn–Sn-Einfachbindungen. Zwei weitere Sn-Atome, Sn(23), ergänzen dieses Trimer zu einem stark aufgeweiteten Tetraeder. Die Abstände $\text{Sn}(23) - \text{Sn}(21)$ (**c**) sind allerdings mit 320.4 pm deutlich größer als typische Einfachbindungslängen. In linearer Koordination an Sn(23) sind jeweils Hanteln $[\text{M}(24) - \text{Sn}(25)]$ ($d_{\text{M-Sn}}^{\text{c}} = 304.6 \text{ pm}$) positioniert. Deren Abstand **d** zu den verzerrten Tetraedern beträgt bereits 347.8 pm und ist damit, ins-

besondere vor dem Hintergrund der partiellen Besetzung der Lage $M(24)$ mit Sn und Ge, ebenfalls nicht als kovalente Tetrel-Tetrel-Bindung anzusehen. Er entspricht z. B. den Sn–Sn-Abständen zwischen den Zinn-Hanteln und -Vierringen in $\text{La}_{11}\text{Sn}_{10}$ oder TT-LaSn [2]. Insgesamt besteht diese Sn-reiche Baugruppe $[\text{M}(2X)_9]$ demnach aus drei unterschiedlichen Anionen, zwei isolierten Sn(23)-Atomen (formal Sn^{4-}), zwei Hanteln $[\text{M}(24) - \text{Sn}(25)]^{6-}$ und einem Trimer $[\text{Sn}(21/22)_3]$ mit der formalen Ladung -8 .

• Auch die dritte Baugruppe, Bänder aus über Ge(33) locker verknüpften Sechsringen, besteht aus verschiedenen, nur über lange $M-M$ -Kontakte gruppierten Anionen: Die Atome der Lagen $M(31)$ und Sn(32) bilden annähernd planare Sechsringe um die Position $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \approx 0$ (Punktgruppe: $2mm$). Die Abstände innerhalb des Sechsrings betragen 291.0 pm ($M(31) - \text{Sn}(32)$, $4 \times$, **f**) und 287.1 pm ($\text{Sn}(32) - \text{Sn}(32)$, $2 \times$, **g**) (Tab. 6). Zwischen je zwei Sechsringen sind Ge(33)-Atome positioniert, die ver-

Atome	Abstand	Bdg.	Hfk.	CN	Atome	Abstand	Bdg.	Hfk.	CN
Ge(1) - Ge(1)	272.7(2)	a	2×						
- La(5)	308.2(2)								
- La(3)	310.3(2)								
- La(7)	311.9(2)								
- La(6)	317.3(2)								
- La(3)	320.0(2)								
- La(6)	329.3(2)			2+6					
Sn(21) - Sn(22)	307.5(2)	b	2×		Sn(22) - Sn(21)	307.5(2)	b		
- Sn(23)	320.4(2)	c	2×		- La(5)	332.9(2)		2×	
- La(2)	331.3(3)				- La(4)	345.6(2)		2×	
- La(4)	345.2(2)		2×		- La(7)	349.3(2)		2×	
- La(7)	383.6(1)		4×	2(+2)+7	- La(1)	355.9(2)			
					- La(2)	373.4(2)			1+8
Sn(23) - Sn(21)	320.4(2)	c			M(24) - Sn(25)	304.6(3)	e		
- La(2)	338.7(2)				- La(7)	321.4(2)		2×	
- La(6)	338.9(2)		2×		- La(5)	324.0(2)		2×	
- M(24)	347.8(3)	d	2×		- La(6)	327.0(2)		2×	
- La(5)	349.4(2)		2×		- La(1)	327.3(2)			
- La(7)	351.9(1)		2×		- Sn(23)	347.8(3)	d		1+7(+1)
- La(4)	358.7(2)			1+8(+1)					
Sn(25) - M(24)	304.6(3)	e							
- La(2)	317.5(2)								
- La(6)	329.8(2)		2×						
- La(4)	336.5(2)		2×						
- La(7)	343.5(2)		2×						
- La(5)	373.4(1)		2×	1+8					
M(31) - Sn(32)	291.0(2)	f	2×		Sn(32) - Sn(32)	287.1(2)	g		
- La(1)	302.2(2)				- M(31)	291.0(2)	f		
- La(3)	320.7(2)		2×		- La(6)	323.6(2)			
- La(5)	344.4(1)		2×		- La(5)	324.2(2)			
- La(7)	352.7(1)		2×	2+7	- La(6)	325.7(2)			
					- La(7)	327.5(2)			
Ge(33) - La(4)	293.7(1)		2×		- Ge(33)	334.1(1)	h		
- La(6)	326.8(1)		4×		- La(4)	336.9(1)			
- M(32)	334.1(1)	h	4×	6(+4)	- La(3)	349.6(1)			
					- La(3)	353.9(2)			2+7(+1)

Tabelle 6. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung $\text{La}_9\text{Sn}_{6.7}\text{Ge}_{3.3}$ **III**.

zerzt oktaedrisch von La-Kationen umgeben sind ($d_{\text{Ge-La}} = 293.7\text{--}326.8$ pm). Erst im weiten Abstand **h** von 334.1 pm folgen die vier Sn(32)-Atome der zwei benachbarten Ringe. Obwohl die Bindungssituation auf den ersten Blick ähnlich der von Sn(3) in $\text{La}_3\text{Sn}_{3.1}\text{Ge}_{0.9}$ erscheint, sind die Tetrel-Tetrel-Abstände hier nicht mehr bindend: In $\text{La}_3\text{Sn}_{3.1}\text{Ge}_{0.9}$ beträgt der Abstand von Sn(3) zu den weiteren Tetrel-Nachbarn bei einem mittleren Sn-Anteil von 83 % 310.4 pm, während er hier bei einem mittleren Sn-Anteil von nur 50 % 334.1 pm erreicht. Die Koordination dieser Ge(33)-Atome entspricht damit der der isolierten $M(2)$ -Atome in $\text{La}_3\text{Sn}_{4.4}\text{Ge}_{0.6}$ bzw. der der ebenfalls isolierten Ge(3X)-Atome in $\text{La}_{55}\text{Sn}_{36.6}\text{Ge}_{24.4}$ [8].

Die Bänder aus über Ge(33) lose verknüpften Sechsringen verlaufen auf den Höhen $z = 0$ und $\frac{1}{2}$ entlang der Flächendiagonalen [110] der tetragonalen Elementarzelle (Abb. 5 oben). Entsprechend der 4_2 -Schraubenachse der Raumgruppe sind die Bänder benachbarter Schichten senkrecht zueinander angeordnet. Die $[\text{Ge}(1)_4]$ -Vierringe liegen zwischen diesen fast planaren Bändern auf den Höhen $z = \frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ und kommen jeweils zwischen zwei der Sechsringe benachbarter Schichten zu liegen. Die aufgeweiteten Tetraeder mit angelagerten $[M_2]$ -Hanteln sind zwischen diesen Baugruppen auf den Höhen $z = \frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{5}{8}$ und $\frac{7}{8}$ so eingebettet, dass die terminalen Sn-Atome (Sn(22)) und die Hanteln $[M(24) - \text{Sn}(25)]$ in die Lücken der Nachbarschichten hineinragen.

Verbindung		La ₃ Sn ₄ Ge	La ₃ Sn ₄
Strukturtyp		La ₃ In ₄ Ge	Er ₃ Ge ₄
kristallogr. Daten		Tab. 2 und 3	
r_{MT} (alle Atome)		2.3 a.u.; 121.7 pm	
$r_{MT} \cdot k_{max}$		8.0	
Zahl k-Punkte/BZ		1000	900
Zahl k-Punkte/IBZ		99	128
Monkhorst-Pack-Grid		10×10×10	15×15×4
Ladungs-	La(1)	+1.286	+1.238
verteilung	La(2)	+1.2525	+1.261
nach Bader	Sn(1)	−0.637	−1.093
	Sn(2)	—	−1.036
	Sn(3)	—	−0.595
	Ge(1)	−1.288	—
	Bdg.		
ρ_{BCP}	a	0.2764 (294.9)	0.2802 (291.4)
[e [−] · 10 ^{−6} pm ^{−3}]	b	0.2164 (313.2)	0.1992 (315.0)
(d/pm)	La-Sn	0.1731 (324.5)	0.1874 (322.2)
	La-Ge	0.2264 (302.9)	—

Tabelle 7. Angaben zu und ausgewählte Ergebnisse von Berechnungen der elektronischen Strukturen von La₃Sn₄ (als Modellsystem für La₃Sn_{3.1}Ge_{0.9}) und La₃Sn₄Ge (als Modell für La₃Sn_{4.4}Ge_{0.6}). (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).

Da die Berechnung der elektronischen Struktur von La₉Sn_{6.7}Ge_{3.3} wegen der Größe der Elementarzelle nicht möglich ist, kann in diesem Fall nur eine Elektronenbilanz nach dem Zintl-Konzept aufgestellt werden. Die Summation über alle Anionen

$$\begin{aligned}
 & [\text{Ge}(1)_4]^{8-} + [\text{Sn}(21/22)_3]^{8-} \\
 & + 2 \times [\text{Sn}(23)]^{4-} + 2 \times [M(24) - \text{Sn}(25)]^{6-} \\
 & + [M(31/32)_6]^{12-} + [\text{Ge}(33)]^{4-}
 \end{aligned}$$

ergibt danach eine negative Ladung von −52 pro doppelter Formeleinheit. Dieser Wert weicht wiederum nur sehr geringfügig (und in die stets beobachtete Richtung eines nicht ganz vollständigen Elektronentransfers La→M^{IV}) von der Gesamtladung der 18 La³⁺-Kationen von +54 ab.

Aspekte der 'Kolorierung' gemischter Tetrelide

Bei der Verteilung von Germanium und Zinn auf die unterschiedlichen Tetrel-Positionen, d. h. bei der Kolorierung der Anionen, sind (a) sterische Effekte, (b) die Ladungsverteilung und (c) die spezifischen Bindungsmöglichkeiten des leichteren Tetrels Germanium und des schwereren Elementes Zinn relevant.

(a) Eine statistische Sn/Ge-Besetzung der Tetrel-Positionen in den hochgeladenen kleinen Anionen wie isolierten [M]-Atomen und Hanteln ist vergleichsweise selten. Dies folgt vermutlich aus den deutlichen Unterschieden der La-Umgebung dieser Baugruppen, z. B. der isolierten [Ge]^{4−}- bzw. [Sn]^{4−}-Anionen: Typisch für isolierte Ge-Anionen ist eine oktaedrische Koordination durch La, mit kurzen La–Ge-

Abständen im Bereich zwischen 290 und 330 pm (z. B. Ge(3X) in La₅₅Sn_{36.6}Ge_{24.4} **IV** [8]). Dagegen bevorzugt isoliertes Zinn eine acht- bis zehnfache Umgebung durch Lanthan (Dodekaeder und überkappte quadratische Antiprismen z. B. in La₁₁Sn₁₀, TT-LaSn oder **IV**) mit Sn–La-Abständen im Bereich zwischen 335 und 420 pm. Im Gegensatz dazu sind die zweibindigen Ge/Sn-Lagen, insbesondere im Fall der planaren Ketten, kristallchemisch deutlich ähnlicher. Die Hochtemperaturformen von LaGe (FeB-Typ, [31]) und LaSn (CrB-Typ [2]) gehören zur gleichen Strukturfamilie, und die Koordinationszahl von Sn/Ge in beiden Verbindungen ist einheitlich 2 M + 7 La (dreifach überkappte trigonale Prismen). Folgerichtig sind in den gemischten Tetreliden vor allem die planaren Ketten und Kettenstücke, aber auch die Sechsringe in der neuen Titelverbindung **III**, diejenigen Bauelemente, in denen eine statistische Sn/Ge-Besetzung auftritt. Dabei kommt es, wie die komplexen Kettenstücke in **IV** zeigen, zu einer leichten, von der Ge/Sn-Besetzung abhängigen Anpassung der M-Umgebung (Koordinationszahlen und Abständen) und der Kettenkonformation [8]. Das elektroneγαtivere Germanium besetzt in Kettenstücken bevorzugt die terminalen Positionen (s. dazu (b)); lineare Bereiche der Ketten werden dagegen von Sn-Atomen eingenommen (s. (c)).

(b) Diese bevorzugte Besetzung der terminalen, d. h. formal höher geladenen Position in Kettenstücken durch Germanium lässt sich mit der höheren Elektronegativität dieses Tetrel-Elements begründen. Auch in vielen anderen gemischten Verbindungen folgt die Ge/Sn-Besetzung den formalen bzw. den aus Band-

strukturechnungen berechneten Ladungsunterschieden der *M*-Positionen. Diese Ladungseinflüsse sind besonders bei ein- und zweibindigen Tetrelen, d. h. in Ketten und Kettenstücken, für die Elementverteilung relevant.

(c) Tetrel-Positionen mit geringeren Formalladungen und höherem Verknüpfungsgrad zeigen z. T. ungewöhnliche trigonal-planare Drei- (*M* = Ge) bzw. quadratisch-planare (*M* = Sn) Vierbindigkeit. Auch in ternären Tetreliden sind die entsprechenden Positionen ausschließlich von Germanium bzw. Zinn besetzt. Germanium als das leichtere Tetrel zeigt eine erhöhte Tendenz zur Ausbildung von *s-p*-Hybridzuständen und damit von entsprechenden Mehrfachbindungsanteilen und des für die leichten Tetrele typischen trigonal-planaren Bindungsmodus. Dieser liegt nicht nur bei den binären Verbindungen der LaGe_{2-x} -Reihe [11] vor, er tritt vielmehr auch in den ungewöhnlichen Achtringen des gemischten Tetrelids **IV** auf. Die lineare und die quadratisch-planare *M*-Umgebung werden dagegen durch die bei den schwereren Hauptgruppenelementen typischen hypervalenten Bindungsanteile ermöglicht [30]. Diese Positionen werden daher praktisch ausschließlich von Zinn eingenommen. Einzelne quadratisch-planar koordinierte Zinn-Atome finden sich z. B. in La_3Sn_4 und seinen gemischten Ge-Varianten **II** (s. o.) sowie in der bislang noch nicht auf der Basis von Einkristalldaten charakterisierten Phase La_2SnGe_2 . In den Stannid/Germaniden der schwereren Lanthanoide LnSnGe [6] und $\text{Ln}_2\text{Sn}_4\text{Ge}$ [7] sowie auch in LaSn_2 oder YbSn sind schließlich sogar zweidimensional ausgedehnte quadratische Sn-Netze zu finden. Auch eine lineare Verknüpfung von Tetrelen ist nur durch Oktetaufweitung erklärbar; entsprechend wird auch hier fast ausschließlich Zinn-Besetzung gefunden. Beispiel sind die linearen Trimeren in TT-LaSn [2] und die Kettenstücke der *M*(5*X*)-Baugruppe in **IV** [8]. Unendliche Sn-Ketten liegen auch in den reinen Stanniden La_5Sn_3 (W_5Si_3 -Typ), $\text{Ca}_{31}\text{Sn}_{20}$ [32,33] oder Ca_7Sn_6 [34] oder in den Al-Stanniden $(\text{Sr/Ba})_{18}[\text{Al}_4(\text{Al/Sn})_2\text{Sn}_4][\text{Sn}_4][\text{Sn}]_2$ [35] vor. Aufgrund der Teilbindungen sind auch hier deutlich verlängerte Sn–Sn-Bindungslängen zwischen 300 und 320 pm typisch. Ebenfalls charakteristisch für das schwerere Element ist die Ausbildung 'sekundärer' Wechselwirkungen zwischen den Anionen.

Diese längeren Sn–Sn-Kontakte im Bereich zwischen 320 und 350 pm entsprechen keinen direkten bindenden Wechselwirkungen und zeigen auch keine bindungskritischen Punkte. Trotzdem tragen sie offensichtlich zur Gesamtanordnung der Anionen mit bei. Beispiele für die Ausbildung solcher Kontakte finden sich in TT-LaSn und $\text{La}_{11}\text{Sn}_{10}$ aber auch in dem Sn-reichen Bauelement $[\text{M}(2\text{X})_9]$ der Titelverbindung $\text{La}_9\text{Sn}_{6,7}\text{Ge}_{3,3}$ **III**.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Unterschiede in den Radien und Elektronegativitäten, aber besonders auch die spezifischen Bindungsmöglichkeiten von leichten und schweren Hauptgruppenelementen führen in ternären gemischten Stannid/Germaniden zur Ausbildung neuer komplexer Strukturen wie z. B. denen von $\text{La}_9\text{Sn}_{6,7}\text{Ge}_{3,3}$ **III** oder $\text{La}_{55}\text{Sn}_{36,6}\text{Ge}_{24,4}$ **IV** [8]. Daneben treten – wie im Fall von $\text{La}_3\text{Sn}_{4,4}\text{Ge}_{0,6}$ **I** – Strukturtypen auf, die bei den binären Randphasen unbekannt sind. In den Fällen, in denen ausgehend von den reinen Lanthanoid-Stanniden Substitutionen von Zinn durch Germanium möglich sind (z. B. in La_3Sn_4 **II**, LnSn_2 oder Ln_3Sn_5) folgt die Verteilung von Sn und Ge auf den verschiedenen kristallographischen Lagen den Formalladungen.

In Analogie zu den gemischten Tetreliden der späten Seltenen Erden LnSnGe und $\text{Ln}_2\text{Sn}_4\text{Ge}$ [6,7] der allgemeinen Reihe LnM_2 (ZrSi_2 -Typ) – LnM_3 (DyGe_3 -Typ) (Ge–Ge-Zick-Zack-Ketten neben planaren Sn-Netzen, Raumgruppe *Cmcm*) sollten sich auch in der nahe verwandten Reihe LaSn_2 (ZrGa_2 -Typ) – LaSn_3 (Cu_3Au -Typ) [1] (Sn–Sn-Zick-Zack-Ketten neben Oktaederschichten, Raumgruppe *Cmmm*) die Positionen der Zick-Zack-Ketten durch Germanium substituieren lassen. Ebenfalls Gegenstand laufender Arbeiten ist die Synthese von Einkristallen von La_2SnGe_2 sowie die Aufklärung der Überstrukturen der ThSi_{2-x} -Varianten von $\text{La}(\text{SnGe})_{2-x}$.

Dank

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

[1] I. Dürr, M. Schwarz, C. Röhr, *J. Solid State Chem.* **2011**, 184, 2220.

[2] I. Dürr, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (eingereicht).

[3] G. J. Miller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 523.

- [4] A. K. Ganguli, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1993**, 107, 480.
- [5] F. Zuercher, R. Nesper, S. Hoffmann, T. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2211.
- [6] P. H. Tobash, J. J. Meyers, G. DiFilippo, S. Bobev, F. Ronning, J. D. Thompson, J. L. Sarrao, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 2151.
- [7] P. H. Tobash, S. Bobev, F. Ronning, J. D. Thompson, J. L. Sarrao, *J. Alloys Compd.* **2009**, 488, 511.
- [8] I. Dürr, C. Röhr, *J. Alloys Compd.* (eingereicht).
- [9] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, Program LAZY-PULVERIX. University Geneva, Switzerland, **1976**.
- [10] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **1977**, 10, 73.
- [11] G. Venturini, I. Ijjaali, B. Malaman, *J. Alloys Compd.* **1999**, 289, 168.
- [12] P. H. Tobash, D. Lins, S. Bobev, N. Hur, J. D. Thompson, J. L. Sarrao, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 7286.
- [13] P. Schobinger-Papamantellos, K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.* **1989**, 82, 99.
- [14] G. Venturini, *J. Alloys Compd.* **2000**, 308, 200.
- [15] A. M. Guloy, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2616.
- [16] Details zu den Röntgenstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, (Fax: +49-7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de, http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DB/icsd/depot_anforderung.html) unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-423484 ($\text{La}_3\text{Sn}_{3.1}\text{Ge}_{0.9}$), CSD-423485 ($\text{La}_3\text{Sn}_{4.4}\text{Ge}_{0.6}$) und CSD-423486 ($\text{La}_9\text{Sn}_{6.7}\text{Ge}_{3.3}$) erhalten werden.
- [17] P. H. Tobash, G. DiFilippo, S. Bobev, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8690.
- [18] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
- [19] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467.
- [20] E. Gelato, E. Parthé, STRUCTURE TIDY, Program to standardize structure data. University of Geneva, Geneva (Switzerland) **1986**.
- [21] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [22] 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, Vienna (Austria) **2006**, ISBN3-9501031-1-2.
- [23] 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>.
- [24] R. W. F. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory* Clarendon Press, Oxford, **1994**.
- [25] A. Kokalj, *J. Mol. Graphics Modelling* **1999**, 17, 176.
- [26] L. W. Finger, M. Kroeker, B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, 40, 188.
- [27] I. Dürr, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 368.
- [28] M. T. Klem, J. T. Vaughey, J. G. Harp, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 7020.
- [29] F. Weitzer, K. Hiebl, P. Rogl, *J. Solid State Chem.* **1992**, 98, 291.
- [30] G. A. Papoian, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2500; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2408.
- [31] A. G. Tharp, G. S. Smith, Q. Johnson, *Acta Crystallogr.* **1966**, 20, 583.
- [32] M. L. Fornasini, E. Franceschi, *Acta Crystallogr.* **1977**, B33, 3476.
- [33] A. K. Ganuli, A. M. Guloy, E. A. Leon-Escamilla, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4349.
- [34] A. Palenzona, P. Manfrinetti, M. L. Fornasini, *J. Alloys Compd.* **2000**, 312, 165.
- [35] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1541.
- [36] X-SHAPE (version 1.01), Crystal Optimization for Numerical Absorption Correction, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany) **2005**.
- [37] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**. Siehe auch: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112.