

Lanthan-Triel/Tetrel-ide $\text{La}(\text{Al,Ga})_x(\text{Si,Ge})_{1-x}$. Experimentelle und theoretische Studien zur Stabilität intermetallischer 1 : 1-Phasen

Lanthanum Triel/Tetrel-ides $\text{La}(\text{Al,Ga})_x(\text{Si,Ge})_{1-x}$. Experimental and Theoretical Studies on the Stability of Intermetallic 1:1 Phases

Ines Dürr, 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, 1107 – 1121; received September 29, 2011

Systematic studies of the phase formation at the binary sections $\text{LaSi} - \text{LaGa}$ and $\text{LaGe} - \text{LaAl}$ have been carried out by means of synthetic, crystallographic and bond theoretical methods. The high-temperature forms of the two binary monotetrelides LaSi and LaGe crystallize with the FeB structure type, whereas LaGa forms the related CrB type and LaAl the significantly different CeAl type. Starting from LaSi/LaGe , the FeB type (orthorhombic, space group $Pnma$, $Z = 4$, $a = 839.2(1)/842.7(1)$, $b = 399.9(1)/412.3(1)$, $c = 606.2(2)/612.2(1)$ pm, $R1 = 0.0356/0.0298$) remains stable only down to a valence electron number per M atom ($M = \text{Si, Ge, Al, Ga}$) of 6.9 ($\text{LaGa}_{0.10}\text{Si}_{0.90}$: $a = 840.14(7)$, $b = 404.12(12)$, $c = 608.5(2)$ pm, $R1 = 0.0513$; $\text{LaAl}_{0.15}\text{Ge}_{0.85}$: $a = 845.40(7)$, $b = 414.08(13)$, $c = 614.08(14)$ pm, $R1 = 0.0213$). In the system $\text{LaGa}_x\text{Si}_{1-x}$, the stability range of the CrB type (orthorhombic, space group $Cmcm$, $Z = 4$) starts at a gallium proportion of 25 % ($\text{LaGa}_{0.25}\text{Si}_{0.75}$: $a = 450.03(8)$, $b = 1140.5(2)$, $c = 406.05(6)$ pm, $R1 = 0.0163$) and extends to the border compound LaGa (v. e./ $M = 6$). The CrB type also occurs in the system La-Al-Ge , but is in this case only formed around the 1 : 1 composition in between $\text{LaAl}_{0.42}\text{Ge}_{0.58}$ ($a = 455.90(12)$, $b = 1161.1(3)$, $c = 418.05(9)$ pm, $R1 = 0.0474$) and $\text{LaAl}_{0.61}\text{Ge}_{0.39}$ ($a = 454.89(10)$, $b = 1168.8(2)$, $c = 420.41(11)$ pm, $R1 = 0.0447$). These stability ranges, the variations of several key geometric parameters such as the $M-M$ distances or the heights of the trigonal prisms, and the main aspects of the chemical bonding in these lanthanum monometallics are analyzed using FP-LAPW band structure methods. The structure of the new compound $\text{La}_2\text{Al}_2\text{Ge}$ (V_2B_3 structure type, orthorhombic, space group $Cmcm$, $a = 416.69(4)$, $b = 2719.7(4)$, $c = 450.46(5)$ pm, $Z = 2$, $R1 = 0.0458$) combines the structural elements of the CrB/FeB structure family (two-bonded M atoms) with the trigonally planar bonded M atoms of the ThSi_2 type in a fully ordered Al and Ge atom distribution and thus without phase width.

Key words: Lanthanum, Gallium, Aluminum, Tetrelides, Band Structure Calculation

Einleitung

Systematische experimentelle und bindungstheoretische Untersuchungen gemischter Erdalkalimetall-Triel/Tetrel-ide der quasibinären Schnitte $A^{\text{II}}M_x^{\text{III}}M_{1-x}^{\text{IV}}$ haben für die Ca-Phasen der Triel/Tetrel-Kombination Ga/Si, deren beide Randverbindungen isotyp im CrB-Typ (zweibindige planare M -Polyanionen) kristallisieren, gezeigt, dass trotz der Isotypie der beiden Randverbindungen keine durchgehende Phasenbreite existiert [1]: Ausgehend von der binären Zintl-Phase CaSi (CrB-I; gestreckte trigonale Prismen [MCa_6]) lassen sich einerseits nur bis zu 58 % des Siliciums gegen Gallium substituieren, andererseits ist die Randlöslichkeit von Si in CaGa (CrB-II; gestauchte

Prismen) gering. Dieser elektronisch bedingte Strukturwechsel, die Prismenhöhen, die Planarität der M -Ketten und der Einfluss des unvollständigen Elektronenübertrags vom A-Kation auf das Polyanion konnte – wie auch später für BaSi [2] – mittels Bandstrukturrechnungen erklärt werden [1]. In den analogen Al-Systemen wie $A^{\text{II}}\text{-Al-Ge}$, wo die Randphasen $A^{\text{II}}\text{Al}$ unbekannt sind, treten dagegen nahe der Zusammensetzung AM viele neue, strukturell komplexere Phasen mit vollständiger Al/Ge-Ausordnung auf [3–5]. Ausgehend von diesen Untersuchungen wurde in der vorliegenden Arbeit [6] das Erdalkalimetall Calcium durch das formal Elektronen-reichere Lanthan substituiert, da einerseits die Ionenradien von La^{3+} und Ca^{2+} vergleichbar sind und anderer-

Tabelle 1. Proben auf den Schnitten LaGa – LaSi und LaAl – LaGe (s. Text; Strukturtyp jeweils in Klammern; LB: Synthese im Lichtbogen).

Probenzusammensetzung	La		Al/Ga		Si/Ge		T_{max}	Phasenzusammensetzung lt. Pulverdiffraktogramm (Strukturtyp)
	[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	[K]	
LaSi	166	1.20	–	–	34	1.20	LB	LaSi (FeB)
$\text{LaGa}_{0.17}\text{Si}_{0.83}$	798	5.74	68	0.98	134	4.77	1670	$\text{LaGa}_{0.10}\text{Si}_{0.90}$ (FeB); $\text{LaGa}_{0.25}\text{Si}_{0.75}$ (CrB); $\text{LaGa}_x\text{Si}_{2-x}$ (ThSi ₂)
$\text{LaGa}_{0.25}\text{Si}_{0.75}$	784	5.65	99	1.41	119	4.24	1700	$\text{LaGa}_{0.24}\text{Si}_{0.76}$ (CrB)
$\text{LaGa}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$	628	4.52	158	2.26	63	2.26	1700	$\text{LaGa}_{0.49}\text{Si}_{0.51}$ (CrB)
$\text{LaGa}_{0.60}\text{Si}_{0.40}$	724	5.21	218	3.13	59	2.08	1700	$\text{LaGa}_{0.47}\text{Si}_{0.53}$ (CrB)
$\text{LaGa}_{0.80}\text{Si}_{0.20}$	694	4.99	279	3.99	28	1.00	1700	$\text{LaGa}_{0.53}\text{Si}_{0.47}$ (CrB); LaSi (FeB); $\text{LaGa}_{2-x}\text{Si}_x$ (ThSi ₂)
$\text{LaGa}_{0.90}\text{Si}_{0.10}$	679	4.89	307	4.40	14	0.49	1700	$\text{LaGa}_{0.73}\text{Si}_{0.27}$ (CrB); $\text{LaGa}_{0.88}\text{Si}_{0.12}$ (CrB); LaGa_2 (AlB ₂)
LaGa	645	4.64	324	4.65	–	–	1700	LaGa (CrB); $\text{La}_5\text{Ga}_{3-x}\text{Si}_x$ (Cr ₅ B ₃)
LaGe	657	4.73	–	–	343	4.73	1650	LaGe (FeB)
$\text{LaAl}_{0.20}\text{Ge}_{0.80}$	686	4.94	27	1.00	287	3.95	1650	$\text{LaAl}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$ (FeB)
$\text{LaAl}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}$	694	5.00	34	1.26	272	3.75	1470	$\text{LaAl}_{0.54}\text{Si}_{0.46}$ (CrB)
$\text{LaAl}_{0.50}\text{Ge}_{0.50}$	736	5.30	71	2.65	193	2.65	1700	$\text{La}_2\text{Al}_2\text{Ge}$ (V ₂ B ₃); $\text{LaAl}_{0.61}\text{Ge}_{0.39}$ (CrB)
$\text{LaAlGe}_{0.50}$	688	4.95	134	4.95	180	2.47	1470	$\text{LaAl}_{0.42}\text{Si}_{0.58}$ (CrB); LaAl (CeAl)
$\text{LaAl}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$	784	5.64	114	4.23	103	1.41	1700	$\text{LaAl}_{0.61}\text{Si}_{0.39}$ (CrB); LaAl (CeAl)

seits die Lanthan-Monotriellide und -tetrelide (trotz der geänderten Valenzelektronenzahlen) eine den Erdalkalimetall-Verbindungen vergleichbare Strukturchemie zeigen. So sind LaSi und LaGe dimorph, der FeB-Typ ist jeweils die Hochtemperaturform [7, 8]. Bei tieferen Temperaturen tritt eine Struktur auf, in der die planaren *M*-Ketten eine *cis-trans*-Konformation mit deutlicher Bindungslängenalternanz zeigen [9, 10]. Während LaAl [11] mit dem CeAl-Strukturtyp vergleichbar den Ca-Aluminiden, eine deutlich andere, packungsdominierte Strukturchemie aufweist, kristallisiert LaGa wie auch CaGa wiederum im CrB-Typ [12, 13]. Im Unterschied zu den Erdalkalimetall-Verbindungen, unter denen erst die Tetrelide nach Zintl elektronenpräzise sind, ist dies in den Lanthan-Phasen formal bereits bei den Trielliden wie z. B. LaGa der Fall. Damit erlaubt die systematische Studie der Phasenbreiten $\text{LaGa}_x\text{Si}_{1-x}$ und $\text{LaAl}_x\text{Ge}_{1-x}$ eine detaillierte Untersuchung der Einflüsse besetzter Kationen-*d*-Zustände sowohl auf die Stabilitäten als auch auf die kontinuierlichen Änderungen der Bindungsverhältnisse in den einfachen und sehr häufigen Basis-Strukturen des FeB- bzw. CrB-Typs.

Experimenteller Teil

Synthesen und Phasenbestimmungen

Die Titelverbindungen wurden in Schmelzreaktionen aus den Elementen Lanthan, Aluminium, Germanium (jeweils ABCR Karlsruhe, 99.9 %) bzw. Gallium und Silicium (ABCR Karlsruhe, 99.999 %) dargestellt. Jeweils ca. 1 g der Elemente wurde unter Argonatmosphäre in Tantal-Tiegel eingewogen und eingeschweißt, in Rohröfen mit 200 K/h auf Maximaltemperaturen zwischen 1470 und 1700 K erhitzt und

mit einer Abkühlrate von 20 K/h wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Untersuchung der beiden Phasenbreiten $\text{LaGa}_x\text{Si}_{1-x}$ und $\text{LaAl}_x\text{Ge}_{1-x}$ wurden die Triell/Tetrel-Verhältnisse in Schritten von 10 bis 20 % variiert; die genauen Einwaagen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Zur Herstellung der binären Phase LaSi wurden Lanthan und Silicium im Verhältnis 1 : 1 direkt im Kupferblock unter He im Lichtbogen für ca. 10 bis 20 s aufgeschmolzen. Von allen Proben wurden zur Phasenbestimmung Pulverdiffraktogramme der Probenquerschnitte mit einem Transmissions-Pulverdiffraktometer-System STADI P mit linearem PSD der Fa. Stoe & Cie., Darmstadt mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung aufgenommen. Die Ergebnisse der Phasenanalysen sind ebenfalls der Tabelle 1 zu entnehmen.

$\text{LaGa}_x\text{Si}_{1-x}$: Ausgehend von der binären Randphase LaSi, deren Hochtemperaturform im FeB-Typ kristallisiert, bleibt dieser Strukturtyp nur bis zu einem Gallium-Gehalt von ca. 10 % erhalten. Einer Probe der Bruttozusammensetzung $\text{LaGa}_{0.17}\text{Si}_{0.83}$, die bereits im Pulverdiffraktogramm die Reflexmuster des FeB- und des CrB-Typs nebeneinander zeigte, konnten mit $\text{LaGa}_{0.10}\text{Si}_{0.90}$ (FeB) und $\text{LaGa}_{0.25}\text{Si}_{0.75}$ (CrB) Phasen der Zusammensetzungen, die die Stabilitätsbereiche der beiden Strukturtypen im System LaSi-LaGa begrenzen, entnommen werden. In weiteren Proben $\text{LaGa}_x\text{Si}_{1-x}$ mit höheren Gallium-Anteilen *x* von 0.5, 0.6, 0.8 und 0.9 entsteht der CrB-Typ, der auch für die binäre Randverbindung LaGa im Jahr 1965 bereits mittels Pulverdaten strukturell zugeordnet werden konnte [12], phasenrein mit den den Einwaagen entsprechenden röntgenographischen Zusammensetzungen.

$\text{LaAl}_x\text{Ge}_{1-x}$: Im System La-Al-Ge reicht die Phasenbreite des FeB-Typs ausgehend von LaGe, das wegen der abweichenden kristallographischen Daten in der Literatur [7, 8], wie auch LaSi und LaGa, erneut dargestellt und röntgenographisch charakterisiert wurde, nur geringfügig weiter als im System La-Ga-Si: Eine Probe der Einwaage-

Tabelle 2. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung der Strukturen von $\text{LaGa}_x\text{Si}_{1-x}$.

x	0	0.10(2)	0.25(1)	0.47(1)	0.73(1)	0.88(2)	1
Strukturtyp	⊢	FeB, <i>oP8</i>	⊢		CrB, <i>oS8</i>		⊢
Kristallsystem	⊢			orthorhombisch			⊢
Raumgruppe	⊢	<i>Pnma</i>	⊢		<i>Cmcm</i>		⊢
	⊢	Nr. 62	⊢		Nr. 63		⊢
Gitterkonstanten: a [pm]	839.2(1)	840.1(1)	450.03(8)	448.27(6)	447.88(13)	447.32(7)	451.34(12)
b [pm]	399.9(1)	404.1(1)	1140.5(2)	1150.8(2)	1165.8(5)	1170.7(2)	1156.0(2)
c [pm]	606.2(2)	608.5(2)	406.05(6)	411.44(6)	417.11(12)	421.19(10)	424.76(8)
Prismenhöhe [pm]	1.128	1.117	1.108	1.089	1.074	1.062	1.063
Volumen der EZ [10^6 pm^3]	203.46(8)	206.60(9)	208.41(6)	212.25(5)	217.79(13)	220.56(7)	221.61(8)
Z	⊢			4			⊢
Dichte (röntgenogr.) [g cm^{-3}]	5.45	5.50	5.65	5.84	6.02	6.13	6.25
Diffraktometer	⊢			Stoe IPDS-II			⊢
	⊢			Mo K_α -Strahlung, Graphitmonochromator			⊢
Absorptionskoeff. $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ [mm^{-1}]	21.1	21.9	23.6	25.8	28.1	29.4	30.7
θ -Bereich [$^\circ$]	4.2–28.8	4.1–29.2	3.6–29.1	3.5–29.2	3.5–29.1	3.5–29.1	4.9–31.9
Zahl der gemessenen Reflexe	1596	2120	1143	1371	1191	1797	990
Zahl der unabhängigen Reflexe	299	315	179	181	182	190	221
R_{int}	0.1288	0.2180	0.0382	0.0927	0.0588	0.1964	0.0515
Korrekturen	⊢			Lorentz, Polarisation, Absorption [43]			⊢
Strukturverfeinerung	⊢			SHELXL-97 [14, 15]			⊢
Zahl der freien Parameter	14	15	⊢	11		⊢	10
Goodness-of-fit on F^2	1.455	1.132	1.245	1.039	1.184	1.209	1.111
$R1$ [für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0356	0.0513	0.0163	0.0267	0.0233	0.0609	0.0437
$wR2$ [für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$]	0.1159	0.1398	0.0292	0.0555	0.0589	0.1505	0.1042
$R1$ (alle Daten)	0.0358	0.0576	0.0189	0.0361	0.0257	0.0650	0.0784
$wR2$ (alle Daten)	0.1160	0.1433	0.0298	0.0580	0.0598	0.1535	0.1113
Restelektronendichte [$\text{e}^- 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	2.4/–1.6	2.6/–3.6	0.7/–0.7	2.7/–1.4	1.1/–1.1	4.6/–3.2	4.4/–2.0

Tabelle 3. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung der Strukturen von $\text{LaAl}_x\text{Ge}_{1-x}$ und von $\text{La}_2\text{Al}_2\text{Ge}$.

x	0	0.15(1)	0.42(3)	0.54(1)	0.61(2)	$\text{La}_2\text{Al}_2\text{Ge}$
Strukturtyp	⊢	FeB, <i>oP8</i>	⊢	CrB, <i>oS8</i>	⊢	V_2B_3 , <i>oS20</i>
Kristallsystem	⊢			orthorhombisch		⊢
Raumgruppe	⊢	<i>Pnma</i>	⊢	<i>Cmcm</i>		⊢
	⊢	Nr. 62	⊢	Nr. 63		⊢
Gitterkonstanten: a [pm]	842.71(10)	845.40(7)	455.90(12)	449.8(2)	454.89(10)	416.69(4)
b [pm]	412.28(6)	414.08(13)	1161.1(3)	1178.4(4)	1168.8(2)	2719.7(4)
c [pm]	612.15(7)	614.08(14)	418.05(9)	421.02(11)	420.41(11)	450.46(5)
Prismenhöhe [pm]	1.101	1.096	1.091	1.068	1.082	–
Volumen der EZ [10^6 pm^3]	212.68(5)	214.97(9)	221.30(9)	223.14	223.51(9)	510.49(10)
Z	⊢		4		⊢	8
Dichte (röntgenogr.) [g cm^{-3}]	6.61	6.33	5.78	5.56	5.46	5.26
Diffraktometer	⊢			Stoe IPDS-II		⊢
	⊢			Mo K_α -Strahlung, Graphitmonochromator		⊢
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ [mm^{-1}]	33.4	31.1	26.8	25.0	24.0	22.4
θ -Bereich [$^\circ$]	4.1–29.1	4.1–29.2	3.5–29.1	3.5–29.1	3.5–29.1	3.0–29.2
Zahl der gemessenen Reflexe	2835	1900	998	1064	1150	4764
Zahl der unabhängigen Reflexe	325	330	189	190	191	435
R_{int}	0.0563	0.0365	0.0853	0.0427	0.1324	0.1259
Korrekturen	⊢			Lorentz, Polarisation, Absorption [43]		⊢
Strukturverfeinerung	⊢			SHELXL-97 [14, 15]		⊢
Zahl der freien Parameter	14	15	⊢	11	⊢	22
Goodness-of-fit on F^2	1.190	1.130	1.596	1.506	1.441	1.116
$R1$ [für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0298	0.0213	0.0474	0.0284	0.0447	0.0458
$wR2$ [für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0622	0.0463	0.1363	0.0874	0.1265	0.1209
$R1$ (alle Daten)	0.0317	0.0271	0.0686	0.0298	0.0600	0.0476
$wR2$ (alle Daten)	0.0630	0.0476	0.1397	0.0882	0.1299	0.1221
Restelektronendichte [$\text{e}^- 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	2.2/–1.0	1.3/–1.1	3.3/–3.8	2.7/–2.0	3.6/–3.1	5.3/–1.9

Atom	W.-Lage	Ga/Al-Anteil	x	y	z	$U_{\text{äquiv.}}$
La	4c		0.17942(9)	1/4	0.61350(12)	86(5)
Si	4c	–	0.0335(5)	1/4	0.1173(6)	110(8)
La	4c		0.17855(9)	1/4	0.61404(11)	138(5)
<i>M</i>	4c	0.10(2)	0.0331(5)	1/4	0.1176(5)	150(14)
La	4c		0.17999(6)	1/4	0.61649(6)	118(2)
Ge	4c	–	0.03636(11)	1/4	0.12888(14)	151(3)
La	4c		0.17927(5)	1/4	0.61558(5)	151(2)
<i>M</i>	4c	0.15(1)	0.03604(10)	1/4	0.12661(11)	173(3)
La(1)	4c		0	0.79427(3)	1/4	203(4)
La(2)	4c		0	0.42585(3)	1/4	199(4)
Ge(1)	4c		0	0.67104(6)	1/4	238(4)
Al(1)	4c		0	0.11733(17)	1/4	212(9)
Al(2)	4c		0	0.02324(17)	1/4	260(9)

Tabelle 4. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [pm^2] in den Kristallstrukturen der gemischten Ga/Si- (oben) bzw. Al/Ge-Verbindungen LaM (Mitte) mit FeB-Struktur und von $\text{La}_2\text{Al}_2\text{Ge}$ (unten).

Tabelle 5. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [pm^2] in den Kristallstrukturen der Verbindungen $\text{LaGa}_x\text{Si}_{1-x}$ (oben) bzw. $\text{LaAl}_x\text{Ge}_{1-x}$ (unten) mit CrB-Strukturtyp (alle Atome auf Wyckoff-Lagen 4c: 0, y , 1/4).

Atom		$x = 0.25$	$x = 0.47$	$x = 0.73$	$x = 0.88$	1
La	$y =$	0.35730(3)	0.35648(6)	0.35609(5)	0.35620(9)	0.35686(12)
	$U_{\text{äquiv.}} =$	92(2)	148(3)	194(3)	262(7)	143(5)
<i>M</i>	$y =$	0.06745(14)	0.0667(2)	0.06619(14)	0.0658(3)	0.0666(2)
	$U_{\text{äquiv.}} =$	103(4)	173(7)	215(6)	273(10)	167(6)
	Ga-Anteil	0.25(1)	0.47(1)	0.73(1)	0.88(2)	1
Atom		$x = 0.42$	$x = 0.54$	$x = 0.61$		
La	$y =$	0.35624(9)	0.35353(4)	0.35518(5)		
	$U_{\text{äquiv.}} =$	154(9)	132(3)	108(7)		
<i>M</i>	$y =$	0.0697(3)	0.0653(2)	0.0674(2)		
	$U_{\text{äquiv.}} =$	185(16)	149(8)	116(14)		
	Al-Anteil	0.42(3)	0.54(1)	0.61(2)		

stöchiometrie $\text{LaAl}_{0.20}\text{Ge}_{0.80}$ lieferte die Al-reichste Verbindung mit FeB-Strukturtyp, $\text{LaAl}_{0.15}\text{Ge}_{0.85}$. Proben mit Al:Si-Verhältnissen von 1:3, 1:1 und 3:1 zeigten im Pulverdiffraktogramm das Reflexmuster des CrB-Typs. Die diesen drei Proben entnommenen Einkristalle dieses Strukturtyps liegen jedoch mit röntgenographisch ermittelten Zusammensetzungen zwischen $\text{LaAl}_{0.54}\text{Si}_{0.46}$ und $\text{LaAl}_{0.61}\text{Si}_{0.38}$ sämtlich im Bereich der 1:1-Stöchiometrie. Bei den Ge-ärmeren Proben entstand zusätzlich LaAl (CeAl-Typ). Die neue Verbindung $\text{La}_2\text{Al}_2\text{Ge}$ wurde als Nebenphase der Probe $\text{LaAl}_{0.50}\text{Ge}_{0.50}$ entnommen, die phasenreine Synthese aus stöchiometrischen Schmelzen gelang trotz vielfältiger Variationen des Temperaturprogramms und der Probenzusammensetzungen bislang bedauerlicherweise nicht.

Kristallstrukturbestimmungen

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

Die gesammelten Reflexe aller Lanthan-Monometallide ließen sich mit orthorhombischen Gittern indizieren. Im Fall der Al/Ga-reicheren Vertreter mit CrB-Strukturtyp liegt in Übereinstimmung mit der erwarteten Raumgruppe

Cmcm eine C-Gesamtzentrierung und zusätzlich die zonale Auslöschungsbedingung 'Reflexe $h0l$ nur vorhanden für $l = 2n$ ' vor. In den Al/Ga-ärmeren Monometalliden mit FeB-Typ liegen ebenfalls die für die Raumgruppe *Pnma* dieses Typs erwarteten zonalen Auslöschungen 'Reflexe $0kl$ nur vorhanden für $k+l = 2n$ ' und 'Reflexe $hk0$ nur vorhanden für $h = 2n$ ' vor. Weder im System La-Ga-Si noch für die Al/Ge-Verbindungen, bei denen der CrB-Typ nur innerhalb eines engen Bereiches um die 1:1-Zusammensetzung auftritt, konnten Überstrukturreflexe beobachtet werden, die auf eine langreichweitige Ordnung der Triel- und Tetrel-Atome innerhalb der planaren Zick-Zack-Ketten hinweisen würden. Die Verfeinerung der Vertreter der beiden bekannten Strukturtypen gelang ausgehend von den Lageparametern von LaGa (CrB-Typ) bzw. LaSi (FeB-Typ) nach dem Least-Squares-Verfahren in wenigen Zyklen (Programm SHELXL-97 [14, 15]). Hierbei konnten die Verschiebungsparameter aller Atome anisotrop verfeinert werden, die Lage- und Verschiebungsparameter der mit Si und Ga bzw. Al und Ge statistisch besetzten Positionen wurden gemeinsam verfeinert. Die auf diese Weise ermittelten Triel/Tetrel-Verhältnisse sind in den Tabellen der kristallographischen Daten (Tab. 2, 3, 4 und 5) enthalten.

Die Beugungsbilder der neuen Phase $\text{La}_2\text{Al}_2\text{Ge}$ ließen sich mit einem orthorhombisch C-zentrierten Gitter indizieren, das ebenfalls die oben für den CrB-Typ angegebene

ne zusätzliche zonale Auslöschungsbedingung zeigt. Auch der a - und c -Gitterparameter sind vergleichbar mit dem der CrB-Vertreter, die b -Achse ist jedoch mit *ca.* 2700 pm deutlich größer. Die Achslängen ließen auf Isotypie zu den Siliciden der frühen Lanthanoide Ce bis Ho und damit dem V_2B_3 -Strukturtyp schließen. Die drei B-Positionen des Muttertyps sind hier geordnet ausschließlich von Aluminium bzw. Germanium besetzt. Unterbesetzungen einzelner M -Lagen, wie sie bei den genannten Siliciden teilweise vorliegen, können nicht beobachtet werden. Die kristallographischen Daten sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt und hinterlegt [16].

Bandstrukturrechnung

Die Berechnungen der elektronischen Bandstrukturen und der Zustandsdichten (DOS) der vier Randphasen der Systeme $\text{LaM}_x^{\text{III}}\text{M}_{1-x}^{\text{IV}}$ sowie der neuen Phase $\text{La}_2\text{Al}_2\text{Ge}$ wurden mit der FP-LAPW-Methode (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) in der GGA-Näherung (Generalized Gradient Approximation) nach Perdew, Burke und Ernzerhof [17] mit den Programmen WIEN2K [18] und ELK [19] durchgeführt. Als Muffin-Tin-Radien r_{MT} wurden für alle Atome 121.7 pm (2.3 a.u.) gewählt. Die Rechnungen erfolgten mit den in Tabelle 9 angegebenen Monkhorst-Pack-Gittern mit Abschneideenergien von $E_{\text{max}}^{\text{pot}} = 190$ eV (Potential) und $E_{\text{max}}^{\text{wf}} = 170$ 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. 3 bzw. 7) 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 [20]. Valenzelektronendichten und die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) wurden mit den Programmen XCRYSDEN [21] bzw. DRAWXTL [22] analysiert. Die Bandstrukturen sind für Vertreter des einfachen CrB-Typs in fatband Darstellung verschiedener Zustände entlang ausgewählter Richtungen im k -Raum in Abbildung 5 zusammengefasst. Weitere Angaben und Ergebnisse der Rechnungen finden sich in Tabelle 9.

Ergebnisse und Diskussion

Die Randverbindungen der Schnitte

$\text{La}(\text{Al/Ga})_x(\text{Si/Ge})_{1-x}$

Die binäre Randverbindung *LaGa* kristallisiert im *CrB-Typ* (Abb. 1 links). Sie wurde von Parthé und Mitarbeitern [12,13] im Jahr 1965 erstmals synthetisiert und auf der Basis von Debye-Scherrer-Pulverdiffraktogrammen diesem Strukturtyp zugeord-

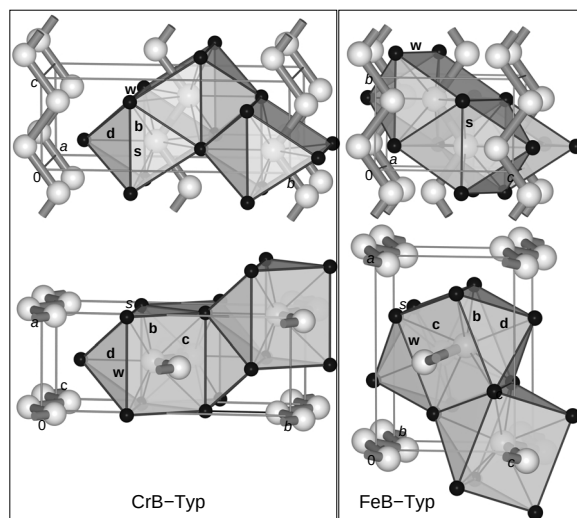


Abb. 1. Kristallstrukturen der Verbindungen LaM mit CrB- (links) bzw. FeB-Strukturtyp (rechts). (M : große hellgraue Kugeln; La: kleine schwarze Kugeln; Koordinationssphären der M -Atome: transparente Polyeder [22]).

net. Eine Neubestimmung der Gitterkonstanten ebenfalls aus Pulverdaten wurde 1979 von Yatsenko und Mitarbeitern im Zuge einer Studie des Phasendiagramms La-Ga vorgenommen [23], lieferte jedoch deutlich abweichende Gitterparameter (z. B. $a = 466.2$ gegenüber 450 pm nach [13]). Aufgrund dieser Diskrepanzen und da nach unserer Kenntnis eine vollständige Strukturbestimmung und verfeinerte Atomparameter nicht vorlagen, wurde die Kristallstruktur dieser binären Randphase im Rahmen der vorliegenden Arbeit ergänzt (kristallographische Daten s. Tab. 2 und 4). *LaGa* gehört zur Familie der elektronenreichen Verbindungen mit CrB-I Struktur und kann wie z. B. Ca-Si formal als elektronenpräzise Zintl-Phase ($\text{La}^{3+} + 2^{\text{b}}\text{Ga}^{3-}$) betrachtet werden. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Abbildung 1 links dargestellt. Die Gallium-Atome bilden *all-trans* konfigurierte planare Zick-Zack-Ketten, die in Richtung der c -Achse verlaufen und senkrecht [100] identisch übereinander gestapelt sind. Der Ga-Ga-Abstand innerhalb der Kette (Bezeichnung **a**) ist mit 262.3 pm (Tab. 7) deutlich kürzer als z. B. in CaGa (267 pm [1]), der Bindungswinkel $\angle_{\text{Ga-Ga-Ga}}$ beträgt $108.1(2)^\circ$. Die Ga-Atome befinden sich in den Zentren einfach überkappter trigonaler Prismen aus Lanthan-Atomen (CN = 7; $d_{\text{La-Ga}} = 322.3-335.6$ pm, Bezeichnungen **b**, **c** und **d**), das Verhältnis Höhe (**w**) zu Seite (**s**) dieser Prismen beträgt 1.063 (gestreckte Prismen und damit CrB-I-

Atome	Bez.	Abstand in				Hfk.	CN
		LaSi	LaGa _{0,10} Si _{0,90}	LaGe	LaAl _{0,15} Ge _{0,85}		
La	- <i>M</i>	b	313.1(4)	314.8(3)	315.7(1)	317.5(1)	2×
	- <i>M</i>	b'	313.9(3)	315.4(4)	316.3(1)	317.9(1)	2×
	- <i>M</i>	d	324.8(4)	325.8(3)	322.1(1)	323.8(1)	
	- <i>M</i>	c	328.4(4)	329.6(4)	335.8(1)	336.3(1)	
	- <i>M</i>	c'	329.0(4)	329.9(3)	336.2(1)	336.4(1)	
	- La		382.0(1)	384.5(1)	387.4(1)	389.2(1)	4×
	- La		386.8(1)	387.4(1)	393.5(1)	393.6(1)	2×
	- La	s	399.9(1)	404.1(1)	412.3(1)	414.1(1)	2×
<i>M</i>	- La	w	451.1(1)	451.5(1)	452.0(1)	453.8(1)	2×
	- <i>M</i>	a	251.7(5)	253.8(4)	266.7(1)	266.0(1)	2×
	- La	b	313.1(4)	314.8(3)	315.7(1)	317.5(1)	2×
	- La	b'	313.9(3)	315.4(4)	316.3(1)	317.9(1)	2×
	- La	d	324.8(4)	325.8(3)	322.1(1)	323.8(1)	
	- La	c	328.4(4)	329.6(4)	335.8(1)	336.3(1)	
	- La	c'	329.0(4)	329.9(3)	336.2(1)	336.4(1)	
							2+7

Tabelle 6. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in den Kristallstrukturen der Verbindungen LaM mit FeB-Struktur (**w**: Prismenhöhe).

Tabelle 7. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in den Kristallstrukturen der Verbindungen $\text{LaGa}_x\text{Si}_{1-x}$ (oben) bzw. $\text{LaAl}_x\text{Ge}_{1-x}$ (unten) mit CrB-Strukturtyp.

Atome	Bez.	Abstände in $\text{LaGa}_x\text{Si}_{1-x}$ mit $x =$					Hfk.	CN
		0.25	0.47	0.73	0.88	1		
La	- <i>M</i>	b	315.0(1)	316.8(1)	319.1(1)	320.5(1)	322.3(1)	4×
	- <i>M</i>	c	328.8(1)	329.8(2)	331.9(2)	332.0(3)	331.2(2)	2×
	- <i>M</i>	d	330.6(2)	333.5(3)	338.0(2)	339.9(4)	335.6(3)	
	- La		383.6(1)	389.2(1)	395.1(2)	397.1(2)	393.2(2)	2×
	- La		389.6(1)	390.7(1)	393.5(1)	395.2(1)	396.3(2)	4×
	- La	s	406.1(1)	411.4(1)	417.1(1)	421.2(1)	424.9(1)	2×
	- La	w	450.0(1)	448.3(1)	447.9(1)	447.3(1)	451.3(1)	2×
<i>M</i>	- <i>M</i>	a	254.7(2)	256.7(3)	259.4(2)	261.0(4)	262.3(3)	2×
	- La	b	315.0(1)	316.8(1)	319.1(1)	320.5(1)	322.3(1)	4×
	- La	c	328.8(1)	329.8(2)	331.9(2)	332.0(3)	331.2(2)	2×
	- La	d	330.6(2)	333.5(3)	338.0(2)	339.9(4)	335.6(3)	
Atome			Abstände in $\text{LaAl}_x\text{Ge}_{1-x}$ mit $x =$				Hfk.	CN
			0.42	0.54	0.61			
La	- <i>M</i>	b		321.0(1)	322.6(1)	322.7(1)	4×	
	- <i>M</i>	d		332.8(4)	335.9(2)	336.4(3)		
	- <i>M</i>	c		336.7(3)	339.7(2)	336.5(2)	2×	
	- La			393.8(2)	404.3(1)	398.5(1)	2×	
	- La			395.7(1)	393.0(1)	395.4(1)	4×	
	- La	s		418.1(1)	421.8(2)	420.4(1)	2×	
	- La	w		455.9(1)	449.8(2)	454.9(1)	2×	7+10
<i>M</i>	- <i>M</i>	a		264.3(4)	260.7(2)	262.6(3)	2×	
	- La	b		321.0(1)	322.6(1)	322.7(1)	4×	
	- La	c		336.7(3)	335.9(2)	336.5(2)	2×	
	- La	d		332.8(4)	335.9(2)	336.4(3)		2+7

Typ [24]). Die Prismen um die in der Kette benachbarten Gallium-Atome sind über gemeinsame Vierecksflächen verknüpft. Sie weisen zudem gemeinsame Dreiecksflächen mit den Prismen der ober- und unterhalb parallel verlaufenden Ga-Ketten auf. Das überlappende siebente La-Atom ist zugleich Bestandteil eines trigonalen Prismas der in *b*-Richtung benachbarten, um 1/2 in *a*-Richtung versetzten Kette. Die La-

Kationen haben insgesamt eine 7 (Ga) + 10 (La) Koordination (Tabelle 7).

Auf der anderen Seite der quasibinären Schnitte, bei *LaSi* und *LaGe*, ist dagegen der *FeB-Strukturtyp*, ebenfalls in der Variante I mit gestreckten Prismen, stabil. Diese beiden Verbindungen bilden zusätzlich eine Tieftemperaturmodifikation, die 1999 [9] bzw. 2004 [10] von Mattausch,

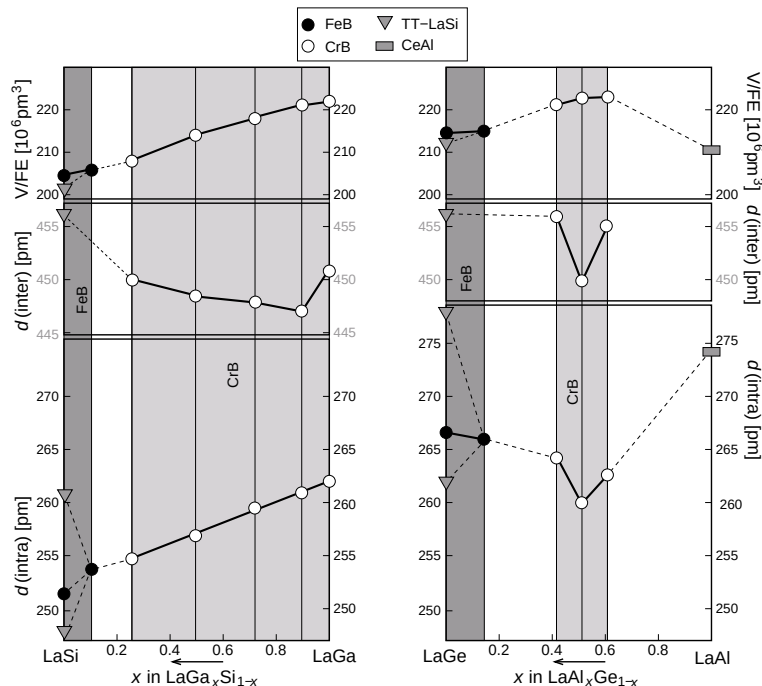


Abb. 2. Phasenbreiten mit Strukturtypen, Volumina der Elementarzellen (oben), inter- (d_{inter} , Mitte) und intra- (d_{intra} , unten) M - M -Abstände in den Verbindungen der Serien $\text{LaGa}_x\text{Si}_{1-x}$ (links) und $\text{LaAl}_x\text{Ge}_{1-x}$ (rechts).

Oeckler und Simon bei Anwesenheit von LaBr_3 bei 1230 K erhalten wurde. In diesen Tieftemperatur-Formen, die bei 1380 K in die Hochtemperatur-Formen mit FeB-Struktur übergehen, liegen ebene *cis-trans*-Ketten vor (Abb. 6d), in denen kürzere und längere Si–Si- (248.2, 260.5 pm) bzw. Ge–Ge-Bindungslängen (262.1, 279.9 pm) alternieren. Wie im Fall von LaGa waren auch für die HT-Formen von LaSi und LaGe nur sehr alte und stark differierende Angaben zu den Gitterparametern und M - M -Abständen bekannt: In den Arbeiten von Gladyshevskii und Kryp'yakevich (1964, [25]), Hohnke und Parthé (1966, [8]) bzw. Raman und Steinfink (1967, [26]) wurden beide Verbindungen synthetisiert und die Strukturen mittels Einkristallfilmdaten bestimmt. Für LaSi schwanken die Angaben des Si–Si-Abstands in den o. g. Arbeiten zwischen 244 und 264 pm. Nur mit den extrapolierten Werten einer neueren Phasenuntersuchung des Systems $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Si}$ [27] ergibt sich mit 252.2 pm [27] ein Wert für den Si–Si-Abstand in LaSi, der mit dem der Neubestimmung übereinstimmt (vgl. **a** in Tabelle 6: 251.7 pm). Auch für den Ge–Ge-Abstand in LaGe weichen die Literaturwerte [28] beispielsweise mit 253.9 pm deutlich von dem neu bestimmten Abstand von 266.7 pm (Tabelle 6) ab. Die Struktur der HT-Formen von LaSi und LaGe ist in Abbildung 1

rechts dargestellt. Ausgewählte interatomare Abstände der binären sowie der ternären Varianten finden sich in Tabelle 6. Wie in LaGa liegen planare, *all-trans*-verknüpfte Zick-Zack-Ketten vor, die hier entlang der *b*-Richtung verlaufen. Im Unterschied zum CrB-Typ sind die Ketten gegeneinander um *ca.* 20° verkippt und auf Lücke zueinander angeordnet. Die Si/Ge-Atome sind auch hier Zentren einfach überkappter gestreckter trigonaler La-Prismen (graue Polyeder in Abb. 1 rechts), in denen die kurzen La– M -Abstände zu einer Vierecksfläche (Abstände mit der Bezeichnung **b**, z. B. $d_{\text{La-Ge}} = 315$ pm) besonders auffallen. Im Unterschied zu den Prismen im CrB-I-Typ ist der La– M -Abstand **d** zum überkappenden La kürzer als die beiden Abstände **c** zur Prismenkante. Diese geringen Unterschiede in der Koordination von M sind offensichtlich für die geometrische Bevorzugung des CrB-Typs bei größeren Radienverhältnissen $M:A$, z. B. in der Reihe der Lanthanoid-Tetrelide [8] oder bei den Erdalkalimetall-Argentiden [29, 30], bedeutsam. Die Koordinationszahl von Lanthan beträgt wie im CrB-Typ 7 (Si, Ge) + 10 (La).

$\text{LaGa}_x\text{Si}_{1-x}$

Da Gallium eine vergleichsweise hohe Elektronegativität aufweist, sind sich die Elemente Silicium

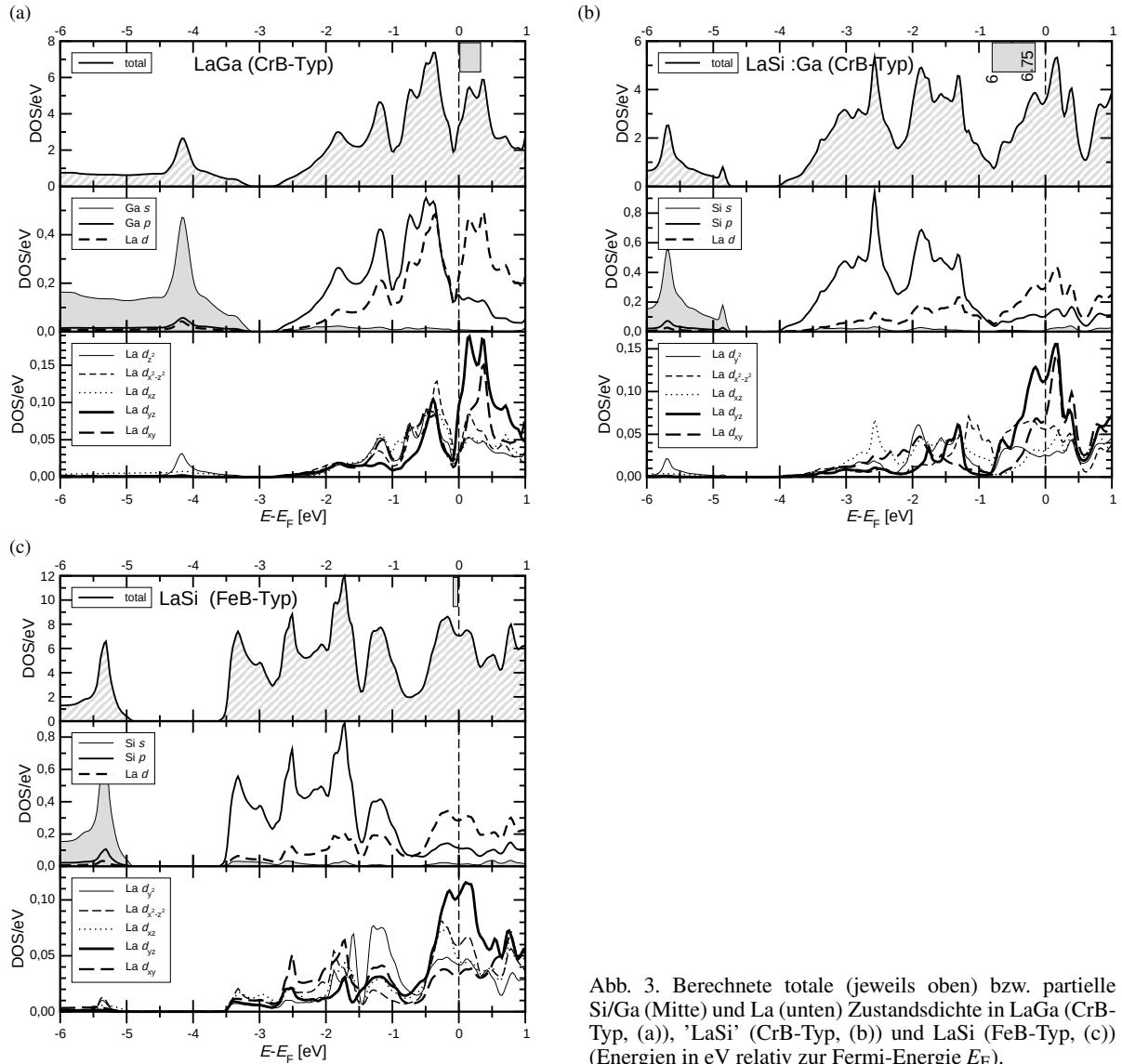


Abb. 3. Berechnete totale (jeweils oben) bzw. partielle Si/Ga (Mitte) und La (unten) Zustandsdichte in LaGa (CrB-Typ, (a)), 'LaSi' (CrB-Typ, (b)) und LaSi (FeB-Typ, (c)) (Energien in eV relativ zur Fermi-Energie E_F).

und Gallium – im Unterschied zum Paar Germanium und Aluminium (s. u.) – chemisch so ähnlich, dass sehr weitgehende statistische Substitution in intermetallischen Phasen möglich wird. Diese erlaubt die Untersuchung von Einflüssen geänderter Valenzelektronen(VE)-Zahlen auf die strukturellen Stabilitäten und die Korrelation der geometrischen Parameter wie $M-M$ -Abstände oder Prismenverhältnisse mit den berechneten Bandstrukturen.

Eine graphische Übersicht der Stabilitäten der Monometallide auf dem quasibinären Schnitt $\text{LaGa}_x\text{Si}_{1-x}$ ist in Abbildung 2 dargestellt. Neben den Exis-

tenzbereichen des FeB- und CrB-Typs sind oben die Volumina pro Formeleinheit (V/FE), in der Mitte die Abstände zwischen den M -Zick-Zack-Ketten ($d_{\text{inter}} = \mathbf{w} = \text{Gitterparameter } a$) und unten die $M-M$ -Abstände in den planaren Ketten ($d_{\text{intra}} = \mathbf{a}$) gegen den Triell-Gehalt x aufgetragen. Ausgehend von LaGa (6 VE/FE) ist der CrB-Typ mit statistischer Verteilung von Gallium und Silicium über einen sehr weiten Zusammensetzungsbereich (in Abb. 2 hellgrau unterlegt) bis zur Grenzzusammensetzung $\text{LaGa}_{0.25}\text{Si}_{0.75}$ (6.75 VE/FE) stabil. Die Gänge der Gitterkonstanten bzw. der Atomabstände sind in den Tabellen 2

und 7 bzw. auszugsweise graphisch in Abbildung 2 zu finden.

Entsprechend der Größenunterschiede zwischen Gallium (Kovalenzradius $r_{\text{kov.}} = 126$ pm) und Silicium ($r_{\text{kov.}} = 117$ pm) sinkt das Molvolumen mit dem Si-Gehalt kontinuierlich (Abb. 2 links oben). Diese lineare Abnahme erstreckt sich auch in den Bereich des FeB-Typs, der bei Ga-Gehalten x zwischen 0 und 0.10 liegt. Lediglich die Tieftemperatur-Form von LaSi zeigt ein geringfügig kleineres Volumen. Auch der $M-M$ -Abstand verläuft zwischen LaGa und LaSi trotz des Strukturwechsels linear. Auffällig ist die starke Verkürzung der a -Achse (d_{inter} , Abb. 2 links Mitte) beim Einbau von 10 % Si in LaGa. Danach steigt der Abstand zwischen den ebenen Ketten wieder kontinuierlich an, nimmt also den umgekehrten Verlauf zu den $M-M$ -Abständen innerhalb der Kette. Diese gegenläufigen Gänge von d_{inter} und d_{intra} sowie der obere Stabilitätsbereich des CrB-Typs lassen sich aus den elektronischen Strukturen verstehen, wenn neben den Zustandsdichten auch die Bandstrukturen detailliert analysiert werden.

Im Unterschied zu den noch einfach interpretierbaren elektronischen Strukturen der Erdalkalimetall-Tetrelide und von CaGa [1] zeigen bereits die totale und insbesondere die partiellen Zustandsdichten von LaGa (Abb. 3a, 6 VE/FE) und der Modellverbindung 'LaSi' im CrB-Typ (berechnet mit den Koordinaten von $\text{LaGa}_{0.25}\text{Si}_{0.75}$, Abb. 3b), dass die Bindungsverhältnisse in den Lanthan-Verbindungen durch die Beteiligung der La- d -Zustände deutlich komplexer werden. In allen Fällen liegen die insgesamt nichtbindenden Ga/Si- s -Zustände unterhalb von -3 eV relativ zum Fermi-Niveau E_F . Zwischen -3 und 0 (LaGa) bzw. -4 und -0.8 eV (LaSi), d. h. bis zur 'Zintl'-Grenze von 6 VE/FE, die in beiden Fällen mit einem Minimum der tDOS zusammenfällt, wird die tDOS von $M-p$ -Zuständen dominiert. Die La-Anteile sind zwar auch hier bereits beträchtlich, jedoch sind alle d -Zustände in vergleichbarem Ausmass beteiligt. Die partiellen La- d - und Ga- p -Zustandsdichten zeigen dagegen, dass bei den elektronenreicheren Systemen (bzw. bei LaGa oberhalb von E_F) zwischen 6 und ca. 6.7 VE/FE La- d_{yz} -Bänder dominieren (fette durchgezogene Linien in den Abb. 3 jeweils unten). Dieser Bereich der Valenzelektronenkonzentration wird durch die Phasenbreite im System $\text{LaGa}_x\text{Si}_{1-x}$ vollständig experimentell erfasst und verläuft sowohl ausgehend von der DOS von LaGa als auch für 'La-

Si' im CrB-Typ einheitlich bis zu einem kleinen Minimum der tDOS (graue Bereiche existierender Phasen in Abb. 3 jeweils oben). Offensichtlich ist das Ende der Stabilität des CrB-Typs und der Wechsel zum FeB-Typ erreicht, wenn oberhalb von ca. 6.75 VE/FE die Besetzung von La- d_{xy} -Zuständen (fette gestrichelte Linien in Abb. 3 jeweils unten) erfolgt. Im Verlauf der Phasenbreite werden kontinuierlich La- d_{yz} -Zustände besetzt. Die Auswirkung ihrer Besetzung lässt sich anhand der fat-band Plots der Bandstruktur erkennen. Hierzu zeigt Abbildung 5 die Bandstrukturen der Modellverbindung LaSi:Ge (links) sowie von LaGa (rechts), jeweils in einer La- d_{yz} fat-band Darstellung. Die $M-p_x$ -artigen Bänder, anhand derer die π -Bindungsanteile in den planaren Ketten deutlich werden [1], sind durch ihre Hauptanteile als graue Unterlegung gekennzeichnet; weitere relevante La- d - und $M-p$ -Anteile sind ebenfalls mit angegeben. Zusätzlich sind wie bei den DOS-Plots die beobachteten Phasenbreiten des CrB-Typs (6 bis 6.75 VE/FE) als grau unterlegte Bereiche eingetragen. Der zugehörige k -Pfad ist in Abbildung 4 angegeben, weitere Details zur Wahl des k -Pfades finden sich auch in [1]. Die vier Bereiche des k -Pfades sind so gewählt, dass im ersten Abschnitt (nicht gefaltete Bänder) die Wechselwirkung zwischen den Ketten erkennbar wird ($a^* \rightarrow \Sigma_0 \rightarrow \Gamma$). Im zweiten Abschnitt (Bänder ebenfalls nicht gefaltet) wird die Wechselwirkung der Ketten in Richtung der langen b -Achse ($\Gamma \rightarrow Y_2 \rightarrow b^*$) deutlich, während der dritte und vierte Abschnitt die Bindung innerhalb der Kettenebene wiedergibt (jeweils gefaltete Bänder). In LaSi:Ga bestehen die Valenzbänder, die die Bindung senkrecht zu den Kettenebenen repräsentieren ($\Sigma_0 \rightarrow \Gamma$, Abb. 5, Bereich ①) nicht nur aus Si- p_x -Anteilen wie z. B. in CaSi, sondern sie enthalten (entsprechend des Bandverlaufes) zusätzlich Si- p_y - bzw. La- d_{xy} -Zustände. In diesem Bereich des k -Raums wird deutlich, dass der Stabilitätsbereich des CrB-Typs genau mit der vollständigen Besetzung dieser bindenden Si- $p_{x,y}$ -Bänder beginnt und vor der Besetzung der in a -Richtung antibindenden $p_{x,y}$ -Zustände, die erhebliche Anteile an La- d_{xy} aufweisen, endet. Da über die Phasenbreite hier keine Bänder besetzt werden, sich die chemische Bindung also nicht ändert, bleiben auch die relevanten geometrischen Parameter, die Prismenhöhe w bzw. die Länge der a -Achse, im wesentlichen unverändert. Im Unterschied zu CaSi, wo das Valenzband in diesem Bereich des k -Pfades ausschließlich aus Si- p_x -Zuständen gebildet wird, tritt in 'LaSi' eine durch

Atome	Bez.	Abstand	Hfk.	CN	Atome	Bez.	Abstand	Hfk.	CN
La(1)	- Ge(1)	321.0(1)	4×		La(2)	- Al(1)	328.5(2)	4×	
	- Al(1)	329.4(3)	2×			- Al(2)	336.6(2)	4×	
	- Ge(1)	335.1(2)	1×			- Al(2)	337.0(4)	2×	
	- La(1)	390.0(1)	4×			- Ge(1)	346.7(2)	2×	
	- La(2)	414.1(1)	2×			- La(1)	414.1(1)	2×	
	- La(1)	416.7(1)	2×			- La(2)	416.7(1)	2×	
	- La(1)	450.5(1)	2×	7+10	- La(2)	450.5(1)	2×		
					- La(2)	461.9(1)	2×	12+8	
Al(1)	- Ge(1)	a 254.4(3)	2×		Al(2)	- Al(1)	b 255.9(7)		
	- Al(2)	b 255.9(7)				- Al(2)	c 258.3(4)	2×	
	- La(2)	328.5(2)	4×			- La(2)	336.6(2)	4×	
	- La(1)	329.4(3)	2×	3+6		- La(2)	337.0(4)	2×	3+6
Ge(1)	- Al(1)	a 254.4(3)	2×						
	- La(1)	321.0(1)	4×						
	- La(1)	335.1(2)							
	- La(2)	346.7(2)	2×	2+7					

Tabelle 8. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung $\text{La}_2\text{Al}_2\text{Ge}$.

ist die Ga-Ga-Bindung stärker und der $M-M$ -Abstand liegt nur 4 % oberhalb der Summe der Einfachbindungsradien, während der Si-Si-Abstand in LaSi um 8 % gegenüber der Summe der Kovalenzradien vergrößert ist.

Die La-Orbitale d_{yz} (s. fat-bands in Abb. 5) und $d_{x^2-z^2}$ bilden, mit geringeren Beiträgen von La- d_{yz^2} (⑤) und Ga/Si- p_y - (④) Orbitalen, neue, bei den Erdalkalimetall-Verbindungen nicht vorkommende Bänder im 2., 3. und 4. Abschnitt des k -Pfades. Bereits bei 6 VE/FE (1.5 eV) sind die $d_{x^2-z^2}$ -Anteile des untersten Bandes populiert, woraus die insgesamt kurzen La-La- und die ebenfalls kurzen La- M -Kontakte **b** und **d** resultieren. Diese Bänder werden mit steigender VE-Zahl kontinuierlich weiter besetzt, bis das energetisch niedrigste Band vollständig unter dem Fermi-Niveau zu liegen kommt. Die Auswirkungen ihrer Population zeigen sich an den geometrischen Parametern über die Phasenbreite: Die Prismenbasis **s** verkleinert sich sehr deutlich von 424.9 pm in LaGa auf 406.1 pm in $\text{LaGa}_{0.25}\text{Si}_{0.75}$ (4. Abschnitt des k -Pfades); auch die kurzen La-Si-Kontakte **b** verringern sich weiter. Für die kontinuierlich mit steigender VE-Zahl einhergehende Verkürzung der b -Achse ist das La- $d_{x^2-z^2}$ -artige Band, das im zweiten k -Pfad-Bereich zusätzlich geringe $M-p_y$ -Anteile enthält (Abb. 5 ②), ebenfalls entscheidend.

Insgesamt verursacht die Besetzung dieser überwiegend aus La- d -Orbitalen bestehenden Bänder die kurzen La-La-Kontakte und die La- M -Wechselwirkungen **b**, **c** und **d**. Die deutliche Population von La- d -Zuständen und damit der unvollständige Elektronenübertrag von Lanthan auf das Zintl-Anion führt zu Bader-La-

dungen von Lanthan (LaGa: +1.03; LaSi: +1.14), die trotz der höheren formalen Ladung von Lanthan sogar noch etwas geringer sind als die in den Calcium-Verbindungen (CaGa: +1.27; CaSi: +1.25 [1]).

$\text{LaAl}_x\text{Ge}_{1-x}$

Aluminium und Germanium unterscheiden sich vor allem in ihrer Elektronegativität sehr deutlich, so dass – wie auch bereits bei den Erdalkalimetall-Verbindungen – hier keine ausgedehnte Al/Ge-Phasenbreite auftritt. Die Phasenbreite des FeB-Typs ist ausgehend von LaGe mit 15 % vergleichbar wie im System La-Ga-Si. Während die beiden binären Randphasen des Schnittes $\text{LaAl}_x\text{Ge}_{1-x}$, LaAl (CeAl-Typ, Abb. 6(a), [11]) und LaGe (FeB- bzw. LaSi-Typ [10]) nicht im CrB-Typ kristallisieren, ist dieser über den kleinen Bereich der Zusammensetzung von $x = 0.62$ bis 0.54 jedoch auch auf diesem quasibinären Schnitt stabil. Obwohl eine langreichweitige Ordnung der Al- und Ge-Atome in den Ketten experimentell nicht beobachtet werden konnte, muss hier von einer weitgehenden alternierenden Besetzung der M -Positionen durch Aluminium und Germanium ausgegangen werden. Auch der ungewöhnliche Verlauf der Abstände zwischen und innerhalb der Ketten mit der Zusammensetzung (s. Abb. 2), die beide bei der 1:1-Zusammensetzung Minima zeigen, lassen auf eine Bevorzugung der geordneten Elementverteilung schliessen. Der Al-Ge-Abstand innerhalb der Kette ist mit 260.7 pm in guter Übereinstimmung mit entsprechenden Abständen in geordneten Erdalkalimetall- und Europium-Al-Germaniden [4, 31, 32]. Die Zunahme des Volumens der Elementarzelle von LaGe zu

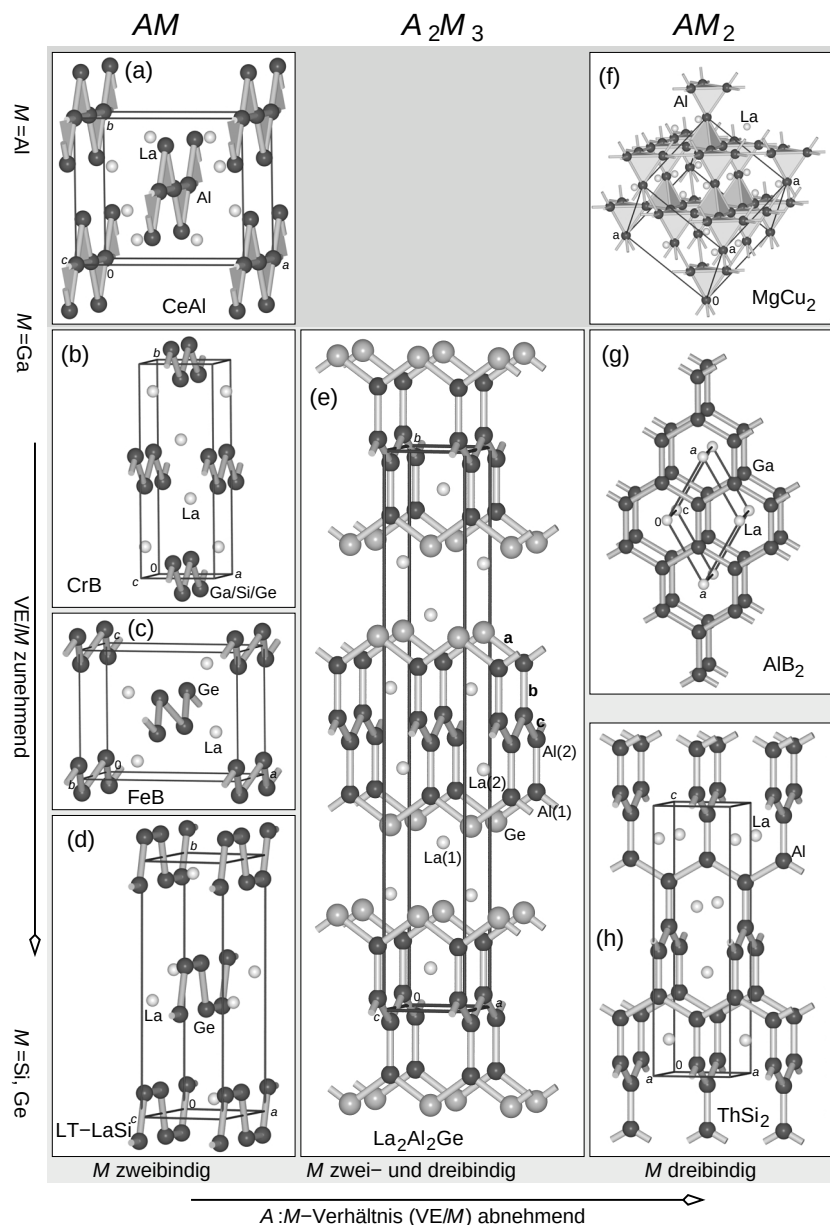


Abb. 6. Einordnung der Kristallstruktur von $\text{La}_2\text{Al}_2\text{Ge}$ (A_2M_3 , e) zwischen die Strukturen der Verbindungen AM und AM_2 : (a) LaAl (CeAl-Typ); (b) CrB -Typ; (c) LaSi/LaGe (FeB-Typ); (d) LT-LaSi/LaGe ; (f) LaAl_2 (MgCu_2 -Typ); (g) LaGa_2 (AlB_2 -Typ) und LaGe_2 (ThSi_2 -Typ) (M : große hellgraue und mittlere dunkelgraue Kugeln; La : kleine helle Kugeln [22]).

$\text{LaAl}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ folgt wie auch beim Ga/Si-Schnitt den Radienänderungen (Kovalenzradien: Ge: 122.0 pm; Al: 125.0 pm). LaAl zeigt mit der packungsdominierten Struktur des CeAl-Typs ein kleineres Molvolumen.

Die neue Verbindung $\text{La}_2\text{Al}_2\text{Ge}$

$\text{La}_2\text{Al}_2\text{Ge}$ kristallisiert orthorhombisch im V_2B_3 -Strukturtyp, der auch in den binären Siliciden

von Cer, Praseodym, Neodym und Holmium auftritt [33, 34]. Das vollständig geordnete Al/Ge-Anion besteht aus senkrecht [010] verlaufenden breiten Schichten (Abb. 6e), die mit dreibindigen Al-Atomen im mittleren Bereich dem ThSi_2 -Typ (Abb. 6h), mit zweibindigen Ge-Atomen im Randbereich dem CrB -Typ (Abb. 6b) vergleichbar sind. Die Al–Al-Abstände (Tab. 8) sind mit 255.9 (b) und 258.3 pm (c) ähnlich kurz wie in den Erdalkalimetall-Aluminiden

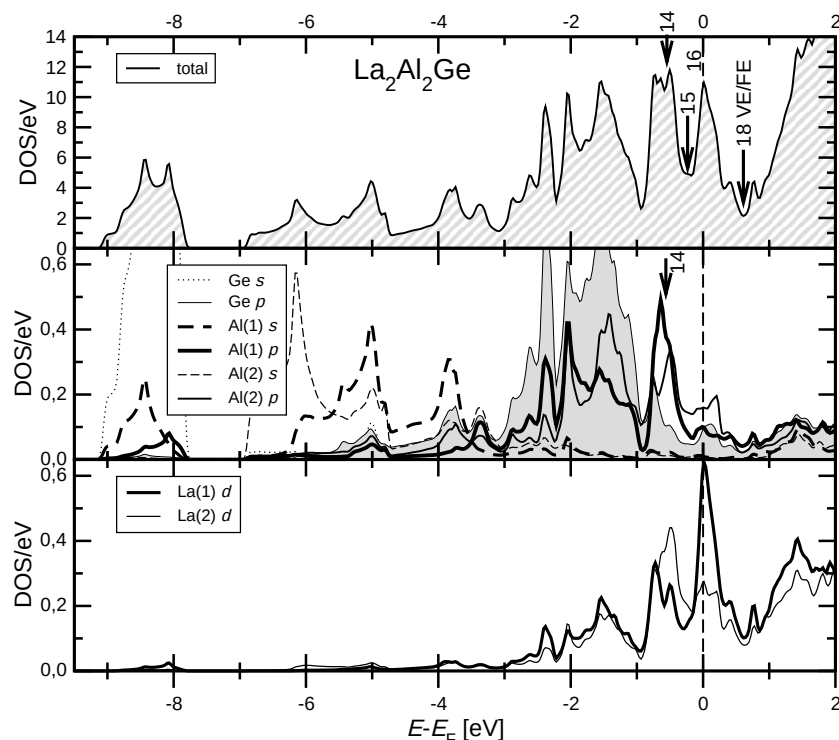


Abb. 7. Berechnete totale (oben) bzw. partielle Ge/Al (Mitte) und La (unten) Zustandsdichte in $\text{La}_2\text{Al}_2\text{Ge}$ (Energien in eV relativ zur Fermi-Energie E_F).

mit planaren Sechsecknetzen, wie z. B. den Phasen $\text{A}_3^{\text{II}}\text{Al}_2\text{Ge}_2$ ($A = \text{Sr}$: 255.9 pm [36]; $A = \text{Eu}$: 251.1 pm [32]). Die Al–Ge-Abstände der zweibindigen Ge-Atome am Rand der Al/Ge-Schichten sind mit 254.4 pm (**a**) nochmals etwas kürzer als die in LaAlGe (260–264 pm), entsprechen aber wiederum denen in den Phasen $\text{A}_3^{\text{II}}\text{Al}_2\text{Ge}_2$ mit vergleichbarer Al- und Ge-Koordination ($A = \text{Sr}$: 255.6 pm; $A = \text{Eu}$: 253.3 pm).

Eine Übersicht über die Strukturchemie der Mono- und Di-Metallide von Lanthan in Abbildung 6 zeigt, dass sich die neue Verbindung $\text{La}_2\text{Al}_2\text{Ge}$ entsprechend der allgemeinen Zusammensetzung A_2M_3 zwischen die Phasen AM mit zweibindigen und AM_2 mit dreibindigen M -Atomen einordnen lässt. Die Elementverteilung auf die drei kristallographisch unterschiedlichen M -Positionen (Kolorierung des Anions) erfolgt dabei derart, dass das weniger elektronegative und elektronenärmere Element Aluminium die dreibindigen Positionen einnimmt, während das elektronenreichere und elektronegativere Germanium ausschließlich zweibindig ist. In den isotypen binären Siliciden, die vor allem in Hinblick auf ihre magnetischen Strukturen untersucht wurden [33, 34], ist – mit Ausnahme

der Terbium-Verbindung – eine der dreibindigen Si-Positionen statistisch unterbesetzt.

Gegenüber der Zerlegung der Formel nach Zintl in zweibindige Ge^{2-} - und dreibindige, entsprechend der trigonal-planaren Koordination einfach negativ geladene Al^- -Atome, ergibt sich wie bei sehr vielen Lanthan-Trielliden und -Tetreliden [36–40] ein geringer formaler Elektronenüberschuss von 0.67 VE/ M (16 statt 14 VE/FE). Die berechnete totale Zustandsdichte (Abb. 7 oben) zeigt ein deutliches Minimum bei 15 VE/FE. Zwischen 15 und 16 VE/FE liegen wie bei den Monometalliden hohe Anteile von La- d -Zuständen, vor allem von La(1), die auch hier den unvollständigen Elektronenübertrag von Lanthan auf das Polyanion deutlich werden lassen. Entsprechend werden kurze La(1)–La(1)-Kontakte von 390 pm und kurze La(1)–Ge(1)-Abstände von 321 pm beobachtet. Zwischen 14 und 15 VE/FE dominieren Al- p -Zustände die DOS. Dies entspricht einer partiellen Population der π -antibindenden Zustände im ThSi_2 -Bereich der Struktur und wird vergleichbar z. B. bei der Phasenbreite von $\text{BaAl}_x\text{Ge}_{2-x}$ ($x = 1.0–1.4$, AlB_2 -Typ) beobachtet [3]. Die Bader-Ladungen der Al- und Ge-Atome in $\text{La}_2\text{Al}_2\text{Ge}$ (Tab. 9) werden ausschließlich

Tabelle 9. Angaben zu und ausgewählte Ergebnisse von Berechnungen der elektronischen Strukturen von LaGe, LaSi, LaGa und $\text{La}_2\text{Al}_2\text{Ge}$ (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).

Verbindung		TT-LaGe	LaGe	LaSi	'LaSi'	LaGa	La ₂ Al ₂ Ge
Strukturtyp		eigener	⊢	FeB	⊢	CrB	⊢
kristallogr. Daten		[10]	Tab. 3, 4	Tab. 2, 5	Tab. 3, 5	Tab. 2, 4	Tab. 3, 4
<i>r</i> _{MT} (alle Atome)		⊢	2.3 a.u.; 121.7 pm				⊢
<i>r</i> _{MT} · <i>k</i> _{max}		⊢	8.0				⊢
Zahl k-Punkte/BZ		847	⊢	882	⊢	810	⊢
Zahl k-Punkte/IBZ		144	⊢	140	⊢	125	⊢
Monkhorst-Pack-Grid		11×11×7	⊢	7×14×9	⊢	9×9×10	⊢
Ladungs- verteilung nach Bader	La(1)	+1.155	+1.133	+1.136	+1.126	+1.025	+1.114
	La(2)	+1.127	–	–	–	–	+1.206
	Al/Ga(1)	–	–	–	–	–1.025	+0.045
	Al(2)	–	–	–	–	–	–0.432
	Si/Ge	–1.141	–1.133	–1.136	–1.126	–	–1.929
<i>ρ</i> _{BCP} [e [–] · 10 ^{–6} pm ^{–3}] (<i>d</i> /pm)	Bdg.						
	a	0.350 (262.1)	0.330 (266.7)	0.385 (251.7)	0.382 (254.7)	0.300 (262.3)	0.305 (254.4)
		0.280 (279.9)					
	b	0.185 (315.4)	0.182 (315.7)	0.183 (313.1)	0.182 (315.0)	0.160 (322.3)	0.302 (255.9)
	b'		0.180 (316.3)	0.181 (313.9)	–	–	
	c	0.179 (316.6)	0.167 (335.8)	0.163 (328.4)	0.153 (328.8)	0.147 (331.2)	0.295 (258.3)

durch die Zahl und Elektronegativität der Nachbarn bestimmt: die Al(2)-Atome, die nur von Aluminium koordiniert sind, tragen eine negative Partialladung und die von Germanium koordinierten Al(2)-Atome sind entsprechend der hohen Polarität der Al-Ge-Bindung bereits positiv geladen. Auf allen Al-Ge-Bindungen liegen ausgeprägte bindungskritische Punkte (s. Tabelle 9), die ebenfalls entsprechend den Bindungspolaritäten verschoben sind.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Elemente Gallium und Silicium sind bezüglich ihrer Elektronegativitäten, der energetischen Lage der *s*- und *p*-Zustände (und damit der Möglichkeit der Bildung von *s-p*-Hybrid-Orbitalen) so ähnlich, dass nicht nur in den Erdalkalimetall- und Seltenerd-Dimetalliden $\text{A}^{\text{II}}\text{Ga}_x\text{Si}_{2-x}$ [42], sondern auch in den hier untersuchten 1:1-Phasen mit Lanthan weite, durch Ga/Si-Substitution bedingte Phasenbreiten möglich sind. Der Wechsel vom FeB-Typ, der auf der elektronenreichen Seite stabil ist, in den CrB-Typ erfolgt bei einem Ga-Gehalt von *ca.* 20 %. Dieser Strukturwechsel, die Phasenbreite des CrB-Typs sowie die Änderungen in den Bindungsverhältnissen über den ausgedehnten VE-Bereich von $\text{LaGa}_{0.25}\text{Si}_{0.75}$ bis hin zu LaGa können mit der berechneten Bandstruktur von LaGa bzw. der Modellverbindung 'LaSi' mit CrB-

Typ korreliert werden. Entsprechend der Bedeutung der besetzten La-*d*-Zustände für die chemische Bindung in den Titelverbindungen ist hierbei die Betrachtung der Beiträge einzelner La-*d*-Anteile der Bänder erforderlich.

Das Triell/Tetrel-Paar Aluminium/Germanium ist dagegen in Bezug auf die o. g. chemischen Eigenschaften so unterschiedlich, dass keine wesentlichen Phasenbreiten *x* auf dem Schnitt $\text{LaAl}_x\text{Ge}_{1-x}$ auftreten. Bei einer VE-Zahl pro *M* von 6.5, d. h. im engen Zusammensetzungsbereich um die binäre Verbindung $\text{LaAl}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$, ist jedoch auch in diesem Fall der CrB-Typ stabil. Eine Ausordnung der Al/Ge-Atome innerhalb der Kette konnte zwar experimentell bislang nicht festgestellt werden, erscheint jedoch naheliegend. Synthesen mit langsameren Abkühlraten sowie Untersuchungen mit lokalen Sonden wie z. B. der ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie sind hierzu in Arbeit. Obwohl die Elementpaare Al/Si und Ga/Ge röntgenographisch nicht unterschieden werden können, erscheint auch die Untersuchung entsprechender Phasenbreiten für diese Systeme interessant.

Dank

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

- [1] W. Harms, M. Wendorff, C. Röhr, *J. Alloys Compd.* **2009**, 469, 89.
- [2] E. C. Reyes, E. D. Stalder, C. Mensing, S. Dudnyk, R. Nesper, *J. Phys. Chem.* **2011**, C 2011, 1090.
- [3] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2007**, 62b, 1059.
- [4] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2007**, 62b, 1071.
- [5] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2007**, 62b, 1227.
- [6] I. Dürr, C. Röhr, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2009**, 29, 35.
- [7] K. H. J. Buschow, J. F. Fast, *Phys. Stat. Sol.* **1966**, 16, 467.
- [8] D. Hohnke, E. Parthé, *Acta Crystallogr.* **1966**, 20, 572.
- [9] H. Mattausch, O. Oeckler, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1151.
- [10] H. Mattausch, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **2004**, 59b, 559.
- [11] A. Leineweber, H. Jacobs, *J. Alloys Compd.* **1998**, 278, L10.
- [12] E. Parthé, D. Hohnke, W. Jeitschko, O. Schob, *Naturwissenschaften* **1965**, 52, 155.
- [13] O. Hohnke, E. Parthé, *Acta Crystallogr.* **1965**, 20, 572.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [15] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112.
- [16] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, (Fax: +49-7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe, http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DB/icsd/depot_anforderung.html unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 423614 ($\text{La}_2\text{Al}_2\text{Ge}$), CSD 423613 ($\text{LaAl}_{0.15}\text{Ge}_{0.85}$), CSD 423615 ($\text{LaAl}_{0.42}\text{Ge}_{0.58}$), CSD 423616 ($\text{LaAl}_{0.54}\text{Ge}_{0.46}$), CSD 423617 ($\text{LaAl}_{0.61}\text{Ge}_{0.39}$), CSD 423618 ($\text{LaGa}_{0.10}\text{Si}_{0.90}$), CSD 423619 ($\text{LaGa}_{0.25}\text{Si}_{0.75}$), CSD 423620 ($\text{LaGa}_{0.47}\text{Si}_{0.53}$), CSD 423621 ($\text{LaGa}_{0.73}\text{Si}_{0.27}$), CSD 423622 ($\text{LaGa}_{0.88}\text{Si}_{0.12}$), CSD 423623 (LaGa), CSD 423624 (LaGe) und CSD 423625 (LaSi) erhalten werden.
- [17] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [18] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave and Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties. TU Wien, Wien (Österreich) **2006**; ISBN3-9501031-1-2.
- [19] J. K. Dewhurst, S. Sharma, L. Nordstrom, F. Cricchio, F. Bultmark, E. K. U. Gross, Program ELK (Version 1.3.2) – The Elk – FP-LAPW Code; **2011**. <http://elk.sourceforge.net>.
- [20] R. W. F. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, **1994**.
- [21] A. Kokalj, *J. Mol. Graphics Modelling* **1999**, 17, 176.
- [22] L. W. Finger, M. Kroeker, B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, 40, 188.
- [23] S. P. Yatsenko, A. A. Semyannikov, B. G. Semenov, K. A. Chuntanov, *J. Less-Common Met.* **1979**, 64, 185.
- [24] K. Klepp, E. Parthé, *Acta Crystallogr.* **1980**, B36, 774.
- [25] E. I. Gladyshevskii, P. I. Kripyakevich, *Zh. Strukt. Khim.* **1964**, 5, 853.
- [26] A. Raman, H. Steinfink, *Acta Crystallogr.* **1967**, 22, 688.
- [27] X. Xu, S. A. Shaheen, P. Hill, N. Ali, *J. Alloys Compd.* **1992**, 181, 305.
- [28] A. Raman, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 973.
- [29] W. Harms, F. Burggraf, M. Daub, I. Dürr, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 643, 2255.
- [30] W. Harms, I. Dürr, M. Daub, C. Röhr, *J. Solid State Chem.* **2010**, 183, 157.
- [31] G. Cordier, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 490, 136.
- [32] B. Bauer, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2011**, 66b, 793.
- [33] P. Schobinger-Papamantellos, K. H. J. Buschow, *J. Alloys Compd.* **1993**, 198, 47.
- [34] P. Schobinger-Papamantellos, K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.* **1993**, 119, 69.
- [35] B. Eisenmann, M. Wendorff, M. Rhode, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 153.
- [36] I. Dürr, C. Röhr, *J. Alloys Compd.* (im Druck).
- [37] I. Dürr, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2011**, 66b, 1015.
- [38] I. Dürr, M. Schwarz, C. Röhr, *J. Solid State Chem.* **2011**, 184, 2220.
- [39] I. Dürr, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (im Druck).
- [40] I. Dürr, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 368.
- [41] T.-S. You, J. Zhao, R. Pöttgen, W. Schnelle, U. Burkhardt, Y. Grin, G. J. Miller, *J. Solid State Chem.* **2009**, 182, 2430.
- [42] X-SHAPE (version 1.01), Crystal Optimization for Numerical Absorption Correction, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Deutschland) **2005**.