Neue Erdalkalimetall-reiche binäre Indide: Ca_2In, $Sr_{28}In_{11}$ und Sr_5In_3

New Alkaline Earth Rich Binary Indides: Ca_2In, $Sr_{28}In_{11}$ and Sr_5In_3

Marco Wendorff und Caroline Röhr

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Univ. Freiburg, Albertstr. 21, D-79104 Freiburg

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. C. Röhr. E-mail: caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de

Z. Naturforsch. **59b,** 619 – 628 (2004); eingegangen am 3. März 2004

The new binary alkaline earth rich indides Ca_2In (orthorhombic, space group *Pnma*, $a = 727.5(2)$, $b = 537.1(2)$, $c = 999.0(3)$ pm, $Z = 4$, $R1 = 0.0252$, Co_2Si structure type) and $Sr_{28}In_{11}$ (orthorhombic, space group *Imm*2, $a = 582.6(3)$, $b = 6687.8(9)$, $c = 823.5(6)$ pm, $Z = 2$, $R1 = 0.0571$, $Ca_{28}Ga_{11}$ structure type) have been synthesized from stoichiometric melts of the elements. Both crystal structures exhibit isolated In atoms coordinated by seven to ten alkaline earth atoms. In the crystal structure of Sr_5In_3 (tetragonal, space group $I4/mcm$, $a = 874.4(3)$, $c = 1642.9(8)$ pm, $Z = 4$, $R1 = 0.0347$, Cr_5B_3 structure type) isolated In atoms coexist with In_2 dumbbells exhibiting short In-In contacts (284.4 pm). The electronic structures of the less elaborate compounds Ca_2In and Sr_5In_3 are discussed in comparison with those of the closely related, nominally electron precise Zintl compounds Ca_2Sn and Sr_5Sn_3.

Key words: Indides, Alkaline Earth, Crystal Structure, Band Structure Calculation

Einleitung

Die Verbindungsbildung in den binären Systemen der Erdalkalimetalle mit Indium wurde im Jahr 1966 von Bruzzone [1] erstmals untersucht. In dieser Arbeit konnten anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen und Isotypiebetrachtungen die binären, mit dem Zintl-Konzept erklärbaren Phasen $CaIn_2$, $SrIn_2$ ($CaGa_2$-Typ: gestopfter hexagonaler Diamant) und $BaIn_2$ ($CeCu_2$-Typ) sowie $BaIn_4$, das im $BaAl_4$-Typ kristallisiert, abgeleitet werden. Die Kristallstrukturen dieser Phasen wurden inzwischen neu verfeinert [2, 3]. Die berechneten elektronischen Strukturen aller Verbindungen zeigen zwar metallisches Verhalten, die Zustandsdichte weist jedoch in Übereinstimmung mit dem Zintl-Konzept (für AIn_2) bzw. den erweiterten Wade-Regeln (für AIn_4, [3 – 5]) an der Fermikante sehr deutliche Minima auf. In den letzten Jahren wurden mit Sr_3In_5 [6] (Ca_3Ga_5-Typ), $SrIn_4$ [7] (eigener Strukturtyp) und Sr_3In_{11} [2, 3, 8] (La_3Al_{11}-Typ) die In-reichen Verbindungen des Phasen-reichen Systems Sr-In strukturell charakterisiert. Über die bislang nicht näher untersuchten 1:1-Verbindungen $A^{II}In$ berichten wir an anderer Stelle [2, 3]. Im In-ärmeren Zusammensetzungsbereich zwischen 2:1 und 3:1 für A:M finden sich in den älteren thermoanalytischen Untersuchungen der Systeme Ca-In [9] bzw. Sr-In und Ba-In [1] bereits Hinweise auf die Existenz weiterer Phasen. Die mit einem A:M-Verhältnis von 2.67 nahe an der zunächst berichteten 3:1 Zusammensetzung liegende Ca-Verbindung wurde bereits als Ca_8In_3 [10] identifiziert. Die Verbindung kristallisiert im Ca_8Ga_3-Typ, der strukturell dem anti-BiF_3- oder Fe_3Al-Typ nahe verwandt ist. Vergleichbare Sr-reiche Indide waren bislang strukturell unbekannt, obwohl in den Phasendiagrammen Verbindungen bei A:M wie 3:1 und 3:2 verzeichnet sind. Im folgenden berichten wir über die Ergebnisse unserer präparativen, strukturellen und theoretischen Untersuchungen dieses Sr- bzw. eines Ca-reichen Indids. Die Bindungsverhältnisse in den Verbindungen mit kleinen Elementarzellen werden – auch im Vergleich mit den isotypen bzw. nahe verwandten, formal elektronenpräzisen Zintl-Phasen mit Sn – auf der Basis von Bandstrukturrechnungen vergleichend diskutiert.

Experimenteller Teil

Synthesen

Die drei Titelverbindungen wurden in Schmelzreaktionen aus den Elementen dargestellt. Hierzu wurden ca. 1.5 g der Edukte in den unten angegebenen Verhältnissen unter Argonatmosphäre in Ta-Tiegel eingeschweißt, in Silitrohröfen bei 1675 K homogenisiert und anschließend mit 25 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Charakterisierung der Proben erfolgte anhand von Pulverdiffraktogrammen der Probenquerschnitte mit einem Transmissions-

0932–0776 / 04 / 0600–0619 $ 06.00 © 2004 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 1. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung der Indide Ca_2In, $Sr_{28}In_{11}$ und Sr_5In_3.

		Ca_2In	$Sr_{28}In_{11}$	Sr_5In_3
Strukturtyp		Co_2Si	$Ca_{28}Ga_{11}$ [13]	Cr_5B_3
Kristallsystem		orthorhombisch		tetragonal
Raumgruppe		*Pnma*, Nr. 62	*Imm*2, Nr. 44	$I4/mcm$, Nr. 140
Gitterkonstanten	a	727.5(2)	582.6(3)	874.4(3)
[pm]	b	537.1(2)	6687.8(9)	
	c	999.0(3)	823.5(6)	1642.9(8)
Volumen der EZ [10^6 pm^3]		390.3(6)	3208.6(12)	125.61(9)
Z		4	24	4
Dichte (röntgenogr.) [g/cm^3]		3.318	3.847	4.138
Diffraktometer		Bruker AXS CCD	Stoe IPDS-2	
		Mo-K$_\alpha$-Strahlung, Graphitmonochromator		
Absorptionskoeffizient μ_{Mo-K_α} [mm^{-1}]		8.413	26.898	26.396
θ-Bereich [°]		3.5 – 28.4	1.2 – 24.0	2.5 – 29.3
Zahl der gemessenen Reflexe		3629	9216	7742
Zahl der unabhängigen Reflexe		529	2820	486
R_{int}		0.0407	0.0931	0.0960
Korrekturen		Lorentz, Polarisation, Absorption		
		Multi-Scan [25]	XShape [26]	
Verfeinerung		SHELXL-97 [11]		
Zahl der freien Parameter		20	121	16
Goodness-of-fit on F^2		1.169	0.878	1.157
R-Werte (für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$)	$R1$	0.0252	0.0571	0.0347
	$wR2$	0.0628	0.1350	0.0774
R-Werte (alle Daten)	$R1$	0.0283	0.0989	0.0388
	$wR2$	0.0639	0.1481	0.0789
Restelektronendichte [e$^- \cdot 10^{-6}$ pm^{-3}]		1.2/−1.2	1.1/−1.5	0.7/−1.3

Pulverdiffraktometersystem STADI P mit linearem PSD der Fa. Stoe & Cie., Darmstadt mit Mo-K$_\alpha$-Strahlung.

Das Schmelzverhalten der beiden Sr-Verbindungen war bekannt, da sie unter den Summenformeln Sr_3In ($\equiv Sr_{28}In_{11}$) bzw. Sr_3In_2 ($\equiv Sr_5In_3$) in den Phasendiagrammen von Bruzzone [1] verzeichnet sind.

Die kongruent schmelzende Sr-reiche Verbindung $Sr_{28}In_{11}$ konnte phasenrein bei Einsatz der Elemente im Verhältnis 3:1, z. B. bei Einwaage von 1044.5 mg (11.921 mmol) Sr (Metallhandelsgesellschaft Haines & Maassen, Bonn) und 455.9 mg (3.971 mmol) In (ABCR, Ingot, 99.999%) erhalten werden. Die Pulverdiffraktogramme der Probenquerschnitte ließen sich vollständig mit den kristallographischen Daten aus den Tabellen 1 und 3 indizieren.

Sr_5In_3 schmilzt nach Phasenuntersuchungen [1] inkongruent bei 845 K. Zur Darstellung wurde daher mit einem Sr-Überschuß entsprechend des Phasendiagramms gearbeitet und die Abkühlrate im Bereich zwischen 875 und 775 K von 25 K/h auf 10 K/h verringert. Sr_5In_3 konnte z.B. bei Einsatz von 943.7 mg (10.770 mmol) Sr und 555.9 mg (4.842 mmol) In röntgenographisch phasenrein erhalten werden.

Die Ca-Verbindung Ca_2In liegt im Bereich des Eutektikums zwischen CaIn und Ca_3In ($\equiv Ca_8In_3$), ist jedoch in den bekannten Phasendiagrammen nicht eingetragen. Bei Einsatz der Elemente im Verhältnis Ca:In wie 3:2 (547.1 mg (13.651 mmol) Calcium (Metallhandelsgesellschaft Haines & Maassen, Bonn) und 955.2 mg (8.312 mmol) Indium entsteht Ca_2In als Hauptprodukt. Die Fremdreflexe im Pulverdiffraktogramm können CaIn [2] zugeordnet werden. Im Bereich zwischen 3:1 und 2:1 entsteht ebenfalls Ca_2In, wobei dann bei höheren Ca-Gehalten Ca_8In_3 als Fremdphase auftritt.

Kristallstrukturbestimmungen

Die Strukturbestimmungen der silberhell, metallisch glänzenden, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle erfolgten an unter getrocknetem Paraffinöl in Kapillaren (Durchmesser $\leq$ 0.1 mm) eingeschlossenen Kristallbruchstücken auf verschiedenen Diffraktometern mit ortsempfindlichen Zählern (s. Tab. 1).

Die Indizierung der Reflexe eines Kristalls von Ca_2In mit einem orthorhombisch primitiven Gitter und den in Tabelle 1 zusammengestellten Gitterparametern sowie die systematischen Auslöschungsbedingungen (Reflexe $0kl$ nur vorhanden für $k+l=2n$ und $hk0$ nur vorhanden für $h=2n$) wiesen auf Isotypie zu Ca_2Sn bzw. zum Co_2Si-Strukturtyp hin. Die Struktur konnte ausgehend von den Lageparametern dieses Strukturtyps in wenigen Zyklen verfeinert werden (Programm SHELXL-97 [11]), der $R1$-Wert konvergierte bei anisotroper Behandlung aller Atomlagen bei 0.0252. Angaben zur Strukturverfeinerung und die ermittelten Lageparameter sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt (s. a. [12]).

Die orthorhombisch innenzentriert indizierbaren Beugungsbilder von $Sr_{28}In_{11}$ wiesen u. a. wegen der charakteristischen großen Achslänge von 6687.9 pm und den feh-

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter [pm^2] in der Kristallstruktur von Ca_2In.

Atom	Wyckhoff-Lage	*x*	*y*	*z*	$U_{equiv.}$
Ca(1)	4*c*	0.03433(14)	1/4	0.70169(11)	190(3)
Ca(2)	4*c*	0.17390(17)	1/4	0.06482(11)	204(3)
In(1)	4*c*	0.22444(6)	1/4	0.38657(4)	208(2)

Tab. 3. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter [pm^2] in der Kristallstruktur von $Sr_{28}In_{11}$.

Atom	Wyckhoff-Lage	*x*	*y*	*z*	$U_{equiv.}$
Sr(1)	4*d*	0	0.04341(9)	0.6210(7)	304(13)
Sr(2)	4*d*	0	0.05959(10)	0.0747(8)	459(16)
Sr(3)	4*d*	0	0.11718(11)	0.7711(9)	466(16)
Sr(4)	4*d*	0	0.13660(9)	0.2067(7)	359(15)
Sr(5)	4*d*	0	0.17643(10)	0.8313(9)	445(17)
Sr(6)	4*d*	0	0.22454(8)	0.2140(7)	346(14)
Sr(7)	4*d*	0	0.23753(8)	0.7461(8)	341(13)
Sr(8)	4*d*	0	0.29379(11)	0.0679(8)	480(17)
Sr(9)	4*d*	0	0.31814(8)	0.6459(9)	340(15)
Sr(10)	4*d*	0	0.35352(10)	0.0303(8)	450(16)
Sr(11)	4*d*	0	0.40398(9)	0.6595(7)	347(14)
Sr(12)	4*d*	0	0.41676(8)	0.1347(9)	413(14)
Sr(13)	4*d*	0	0.46989(11)	0.7903(8)	469(16)
Sr(14)	2*b*	0	1/2	0.1858(9)	347(21)
Sr(15)	2*a*	0	0	0.0001(11)	476(24)
In(1)	4*d*	0	0.09093(9)	0.4085(6)	369(8)
In(2)	4*d*	0	0.18018(6)	0.4244(6)	359(13)
In(3)	4*d*	0	0.27308(7)	0.4517(4)	295(10)
In(4)	4*d*	0	0.36089(7)	0.4364(4)	299(10)
In(5)	4*d*	0	0.45665(7)	0.3917(5)	387(12)
In(6)	2*a*	0	0	0.4128(7)	298(15)

Tab. 4. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter [pm^2] in der Kristallstruktur von Sr_5In_3.

Atom	Wyckhoff-Lage	*x*	*y*	*z*	$U_{equiv.}$
In(1)	8*h*	0.61501(7)	$1/2+x$	0	268(3)
In(2)	4*a*	0	0	1/4	309(3)
Sr(1)	16*l*	0.17532(7)	$1/2+x$	0.14555(5)	287(3)
Sr(2)	4*c*	0	0	0	337(4)

lenden zusätzlichen Auslöschungsbedingungen auf Isotypie zu $Ca_{28}Ga_{11}$ [13] hin. Auch hier ließ sich die Struktur ausgehend von den Lageparametern dieser isotypen Phase in der azentrischen Raumgruppe *Imm*2 problemlos in wenigen Zyklen auf einen *R*1-Wert von 0.0571 verfeinern (s. Tab. 1 bzw. 3, [12]).

Sr_5In_3 kristallisiert ebenfalls in einem bekannten Strukturtyp: Die tetragonal innenzentierte Zelle und die Gitterkonstanten sowie die zusätzliche zonale Auslöschungsbedingung, nach der die Reflexe *0kl* nur für $l = 2n$ vorhanden sind, wiesen auf Isotypie zum Cr_5B_3-Typ hin. Die anisotrope Verfeinerung dieses Strukturmodells lieferte die in den Tabellen 1 und 4 zusammengestellten kristallographischen Daten [12]. Die Differenzfouriersynthese zeigte auf

Tab. 5. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung Ca_2In.

Atome	Abstand	Hfk.	CN
Ca(1) - In(1)	339.6(1)	2×	
- In(1)	343.8(1)		
- Ca(2)	368.6(1)	2×	
- In(1)	370.2(1)	2×	
- Ca(2)	373.7(2)		
- Ca(1)	376.3(1)	2×	
- Ca(2)	376.7(2)		
- Ca(2)	386.6(1)	2×	5+8
Ca(2) - In(1)	323.5(2)		
- In(1)	330.6(2)		
- In(1)	330.6(1)	2×	
- Ca(1)	368.6(1)	2×	
- Ca(1)	373.7(2)		
- Ca(1)	376.7(2)		
- Ca(1)	386.6(1)	2×	
- Ca(2)	391.0(2)	2×	4+8
In(1) - Ca(2)	323.5(2)		
- Ca(2)	330.6(2)		
- Ca(2)	330.6(1)	2×	
- Ca(1)	339.6(1)	2×	
- Ca(1)	343.8(1)		
- Ca(1)	370.2(1)	2×	
- Ca(2)	403.4(2)		9+1

der in einigen Verbindungen dieses Typs gelegentlich mit Fremdatomen besetzten Position $0, 1/2, 1/4$ (Lage 4*b*) [14] mit $0.34\ e^- \cdot 10^{-6}\ pm^{-3}$ keine signifikante Elektronendichte, so daß nicht nur aufgrund der präparativen Ergebnisse sowie der unten diskutierten geometrischen und Bindungsverhältnisse sondern auch röntgenographisch das Vorliegen eines Hydrids ausgeschlossen werden kann.

Bandstrukturrechnungen

Für Ca_2In und Sr_5In_3 sowie die verwandten formal elektronenpräzisen Zintl-Phasen Ca_2Sn und Sr_5Sn_3 wurden Berechnungen der elektronischen Strukturen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) nach dem LAPW (Linear Augmented Plane Wave) Verfahren (Programm Wien2K [15]) durchgeführt. Der Austausch-Korrelations-Term wurde dabei in der GGA-Näherung (Generalized Gradient Approximation) beschrieben. Als Muffin-Tin-Radien wurden für alle Atome 2.4 au (127.0 pm) und als Konvergenzkriterium ein ‚Charge Distance' von 0.000001 verwendet. Die Integration über alle k-Punkte der Brillouin-Zone erfolgte mit der Tetraedermethode. Weitere Angaben zu den Details der Rechnungen und den Ergebnissen sind in Tab. 8 zusammengestellt.

Ergebnisse und Diskussion

Ca_2In (und Vergleich mit Ca_2Sn)

Ca_2In kristallisiert im Co_2Si-Strukturtyp. Die kristallographisch äquivalenten In-Atome sind durch Ca-

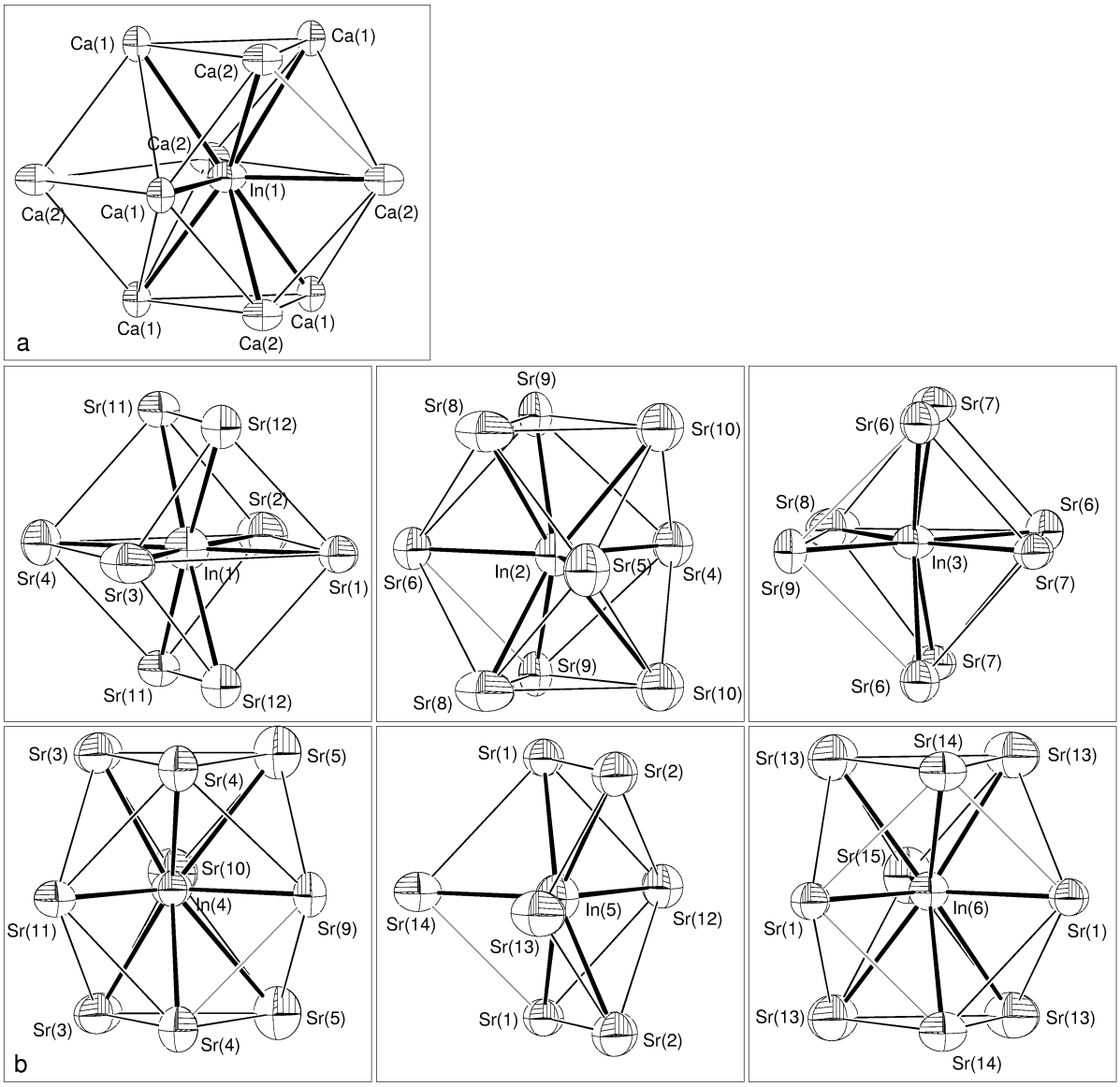

Abb. 1. Ortep-Darstellung der Koordinationspolyeder um die In-Atome in den Kristallstrukturen von Ca_2In (a) und $Sr_{28}In_{11}$ (b) (Ellipsoide mit 90 % Wahrscheinlichkeit [23]).

Atome vollständig voneinander separiert, der minimale In-In-Abstand $d^{\min}_{\mathrm{In-In}}$ beträgt 454.7 pm. Sie sind von zehn Ca in Abständen zwischen 323.5 und 403.4 pm koordiniert (s. Abb. 1a sowie Tab. 5). Wird der deutlich am weitesten entfernte Ca(2)-Nachbar bei 403.4 pm zunächst nicht mit berücksichtigt, so liegt als Koordinationspolyeder ein dreifach überkapptes trigonales Prisma vor, das in Abb. 1a durch Berücksichtigung von In-Ca-Kontakten verdeutlich ist. Alle zehn Ca-Nachbarn gemeinsam bilden ein stark verzerrtes Kubikosaeder (Zentaur-Polyeder). Sowohl die Koordinationszahl von zehn für In als auch die In-Ca-Abstände sind vergleichbar mit denen in der Ca-reicheren Phase Ca_8In_3 [10], in der vier der sechs In-Lagen ebenfalls von 10 Ca koordiniert sind und der kürzeste In-Ca-Abstand 319 pm beträgt. Die Ca-Atome der beiden unterschiedlichen Lagen Ca(1) bzw. Ca(2) in Ca_2In sind von fünf bzw. vier In-Atomen und acht

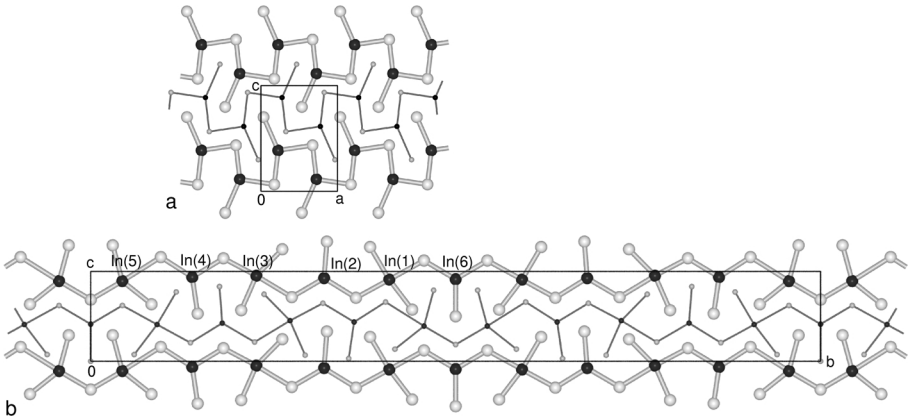

Abb. 2. Projektionen der Kristallstrukturen von Ca_2In (a) und $Sr_{28}In_{11}$ (b) auf die kurze (b bzw. a) Achse (In: schwarze Kugeln; A^{II}: helle Kugeln; kleine Kugeln jeweils auf der Hälfte der Höhe [24]).

weiteren Ca-Nachbarn koordiniert. Die kleinsten Ca-Ca-Kontakte betragen 368.6 pm und liegen damit im Rahmen der in Zintl-Phasen gefundenen Werte (z.B. $CaIn_2$: 387.0 pm [2], Ca_2Sn: 372.4 pm [16] oder Ca_5Ge_3: 352.1 pm [14]). Auch in der Ca-reichen Phase Ca_8In_3 liegen die kürzesten Ca-Ca-Distanzen mit 347 pm im gleichen Bereich.

Da alle Atome in Ca_2In auf Spiegelebenen senkrecht zur kurzen *b*-Achse bei $y = 1/4$ bzw. $y = 3/4$ liegen, läßt sich die Gesamtstruktur zweckmäßig als Projektion auf diese Richtung darstellen. In Abb. 2a sind hierbei zusätzlich die drei nächsten In-Ca-Kontakte innerhalb der Spiegelebene eingezeichnet. Diese drei Ca-Nachbarn entsprechen in der Ortep-Darstellung des In-Koordinationspolyeders (s. Abb. 1a) den überkappenden Atomen des dreifach überkappten trigonalen Prismas. Je ein Ca-Dreieck ober- und unterhalb von In (trigonales Prisma) liegt auf den jeweils benachbarten Spiegelebenen. In dieser Darstellung ergeben sich damit ineinander greifende gestauchte Ketten eckverknüpfter $InCaCa_{2/2}$-Dreiecke. Aus dieser Betrachtung ergibt sich damit auch unmittelbar die Stöchiometrie der Phase.

Interessant, für die Diskussionen der elektronischen Strukturen unten wichtig und in der Literatur mehrfach beschrieben (s. z.B. [16, 17]) ist der Bezug des Co_2Si-Strukturtyps, der bei typischen intermetallischen Phasen sehr häufig ist, zum anti-$PbCl_2$-Typ, den z.B. Zintl-Phasen wie Ca_2Sn ausbilden. Die wichtigsten Unterschiede der beiden Strukturtypen sind die geänderte Koordinationszahl der Minoritätskomponente (Co_2Si mit $CN_{Si} = 10$ (s.o.) bzw. anti-$PbCl_2$ mit $CN_{Pb} = 9$) und die Variation des a/c-Verhältnisses (Co_2Si: 0.67–0.73; anti-$PbCl_2$: 0.78–0.88). Mit einem a/c-Verhältnis von 0.728 gehört Ca_2In damit gerade noch zum Co_2Si- und nicht zum anti-$PbCl_2$-Typ, in dem die Tetrelide A^{II}_2M mit M = Si, Ge, Sn, Pb kristallisieren [16].

Berechnungen der elektronischen Strukturen nach der DFT-Methode (s. Experimentelles) wurden für Ca_2In und im Vergleich auch für die Zintl-Phase Ca_2Sn durchgeführt (Tab. 8, Abb. 5). Für Ca_2Sn zeigt die totale Zustandsdichte (Abb. 5a oben) eine deutliche Bandlücke von ca. 0.5 eV, was mit der Tatsache in Übereinstimmung ist, daß das Zintl-Klemm Konzept gemäß $Ca_2Sn \longrightarrow 2Ca^{2+} + Sn^{4-}$ das Vorliegen isolierter, Edelgas-isosterer Sn^{4-}-Anionen zu erklären vermag. Die nichtbindenden Sn-s-Zustände liegen entsprechend mit -7.3 bis -6 eV relativ zu E_F ebenso wie die Sn-p-Zustände ($-2.8 \ldots 0$ eV) unterhalb der Fermikante. Die großen Anteile besetzter Ca(1)- und Ca(2)-Zustände und die erhebliche Sn-p-Zustandsdichte der Leitungsbänder zeigen, daß nur eine partielle Elektronenübertragung von den Kationen- (Ca) auf die Anionenbildner (Sn) erfolgt. In der totalen Zustandsdichte der strukturell nahe verwandten nicht elektronenpräzisen Titelverbindung Ca_2In (s. Abb. 5b) tritt erwartungsgemäß keine Bandlücke auf. Die prinzipiellen Verläufe der totalen und der partiellen In-s und -p-Zustände sind jedoch vergleichbar mit denen in Ca_2Sn. Vergleicht man die Gesamtzustandsdichte um die Fermikante von Ca_2In mit der von Ca_2Sn, so ist das Minimum bei ca. $+0.6$ eV deutlich erkennbar, das im Fall des elektronenreicheren Stannids durch die beschriebene minimale Strukturveränderung zur Bandlücke aufgeweitet ist. Die In-s-Zustände liegen mit -6.2 bis -4.5 eV deutlich höher als in Ca_2Sn und die Dispersion dieser Bänder ist in Übereinstimmung mit dem erhöhten metallischen Charakter der

Tab. 6. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung $Sr_{28}In_{11}$ (*: trigonales Prisma).

Atome		Abstand	Hfk.	CN	Atome		Abstand	Hfk.	CN	Atome		Abstand	Hfk.	CN
Sr(1)	- In(6)	337.2(7)			Sr(2)	- In(5)	345.5(4)	2×		Sr(3)	- In(1)	346.4(9)		
	- In(1)	362.8(9)				- In(1)	345.7(9)				- In(4)	353.4(4)	2×	
	- In(5)	366.8(5)	2×			- Sr(11)	386.1(6)	2×			- Sr(4)	381.5(10)		
	- Sr(2)	388.9(10)				- Sr(1)	388.9(10)				- Sr(12)	386.0(6)	2×	
	- Sr(12)	394.9(5)	2×			- Sr(13)	394.0(7)	2×			- Sr(5)	399.3(10)		
	- Sr(13)	408.6(7)	2×			- Sr(15)	403.2(7)		3+6		- Sr(10)	403.2(7)	2×	3+6
	- Sr(14)	414.7(4)	2×	4+7										
Sr(4)	- In(2)	342.2(7)			Sr(5)	- In(2)	336.1(9)			Sr(6)	- In(2)	343.5(7)		
	- In(1)	347.7(9)				- Sr(9)	391.5(7)	2×			- In(3)	363.0(4)	2×	
	- In(4)	367.0(4)	2×			- In(4)	393.2(5)	2×			- In(3)	379.1(7)		
	- Sr(3)	381.5(10)				- Sr(3)	399.3(10)				- Sr(7)	387.2(5)	2×	
	- Sr(11)	400.0(6)	2×			- Sr(4)	408.0(9)				- Sr(7)	395.0(9)		
	- Sr(10)	400.3(7)	2×			- Sr(8)	414.2(8)	2×			- Sr(9)	411.7(5)	2×	
	- Sr(5)	408.0(9)				- Sr(7)	414.6(9)				- Sr(8)	429.9(7)	2×	4+7
	- Sr(9)	423.0(4)	2×	4+7		- Sr(10)	431.7(6)	2×	3+9					
Sr(7)	- In(3)	339.6(7)			Sr(8)	- In(3)	345.0(7)			Sr(9)	- In(4)	333.9(7)		
	- In(3)	344.3(4)	2×			- In(2)	359.4(5)	2×			- In(3)	341.2(8)		
	- Sr(6)	387.2(5)	2×			- Sr(9)	383.8(10)				- In(2)	370.9(5)	2×	
	- Sr(8)	387.6(6)	2×			- Sr(7)	387.6(6)	2×			- Sr(8)	383.8(10)		
	- Sr(6)	395.0(9)				- Sr(10)	400.7(10)				- Sr(5)	391.5(7)	2×	
	- Sr(5)	414.6(9)		3+6		- Sr(5)	414.2(8)	2×			- Sr(10)	395.2(10)		
						- Sr(6)	429.9(7)	2×	3+8		- Sr(6)	411.7(5)	2×	
											- Sr(4)	423.0(4)	2×	4+8
Sr(10)	- In(4)	338.0(8)			Sr(11)	- In(4)	341.8(7)			Sr(12)	- In(5)	340.5(7)		
	- In(2)	378.5(5)	2×			- In(1)	357.9(4)	2×			- In(1)	349.6(5)	2×	
	- Sr(9)	395.2(10)				- Sr(2)	386.1(6)	2×			- Sr(3)	386.0(6)	2×	
	- Sr(4)	400.3(7)	2×			- Sr(4)	400.0(6)	2×			- Sr(1)	394.9(5)	2×	
	- Sr(8)	400.7(10)				- Sr(12)	400.6(8)		3+5		- Sr(11)	400.6(8)		3+5
	- Sr(3)	403.2(7)	2×											
	- Sr(12)	431.6(9)												
	- Sr(5)	431.7(6)	2×	3+9										
Sr(13)	- In(5)	340.0(8)			Sr(14)	- In(5)	335.9(6)	2×		Sr(15)	- In(6)	339.9(11)		
	- In(6)	368.2(4)	2×			- In(6)	368.0(6)	2×			- Sr(14)	389.6(8)	2×	
	- Sr(14)	383.0(10)				- Sr(13)	383.0(10)	2×			- Sr(2)	403.2(7)	2×	
	- Sr(2)	394.0(7)	2×			- Sr(15)	389.6(8)	2×			- Sr(1)	426.3(9)	2×	
	- Sr(13)	402.8(14)				- Sr(1)	414.7(4)	4×	4+8		- Sr(13)	427.2(8)	4×	1+10
	- Sr(1)	408.6(7)	2×											
	- Sr(15)	427.2(8)	2×	3+8										
In(1)	- Sr(2)	345.7(8)			In(2)	- Sr(5)	336.1(9)			In(3)	- Sr(7)	339.6(7)		
	- Sr(3)	346.4(8)				- Sr(4)	342.2(7)				- Sr(9)	341.2(7)		
	- Sr(4)	347.7(8)				- Sr(6)	343.5(7)				- Sr(7)	344.3(4)	2×	
	- Sr(12)	349.6(5)	2×			- Sr(8)	359.4(5)*	2×			- Sr(8)	345.0(7)		
	- Sr(11)	357.9(4)	2×			- Sr(9)	370.9(5)*	2×			- Sr(6)	363.0(4)	2×	
	- Sr(1)	362.8(8)		8		- Sr(10)	378.5(5)*	2×	9		- Sr(6)	379.1(7)		8
In(4)	- Sr(9)	333.9(7)			In(5)	- Sr(14)	335.9(6)			In(6)	- Sr(1)	337.2(6)	2×	
	- Sr(10)	338.0(8)				- Sr(13)	340.0(8)				- Sr(15)	339.9(11)		
	- Sr(11)	341.8(7)				- Sr(12)	340.5(7)				- Sr(14)	368.0(6)*	2×	
	- Sr(3)	353.4(4)*	2×			- Sr(2)	345.5(4)	2×			- Sr(13)	368.2(4)*	4×	9
	- Sr(4)	367.0(4)*	2×			- Sr(1)	366.8(5)	2×	7					
	- Sr(5)	393.2(5)*	2×	9										

Verbindung auch größer. Der Valenzbandbereich, der hier über die Fermikante verläuft, beginnt – vergleichbar dem in Ca_2Sn – bei -2.6 eV. Der Anteil der Ca-Zustände an diesem Bereich entspricht etwas denen in der Zinn-Verbindung.

Der nur partielle, in beiden Phasen aber vergleichbare e^--Übertrag von den Erdalkalimetall- auf die Halbmetall-Atome wird strukturell z.B. auch an den Ca-Ca-Abständen deutlich: Diese sind in beiden Verbindungen mit Minima von 372 (Ca_2Sn) bzw.

Tab. 7. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung Sr_5In_3 (*: trigonales Prisma).

Atome		Abstand	Hfk.	CN	Atome		Abstand	Hfk.	CN
In(1)	- In(1)	284.4(2)			In(2)	- Sr(1)	365.4(1)	8×	
	- Sr(2)	351.3(1)*	2×			- Sr(2)	410.7(3)	2×	10
	- Sr(1)	352.7(1)*	4×						
	- Sr(1)	352.7(1)	2×	1+8					
Sr(1)	- In(1)	352.7(1)	2×		Sr(2)	- In(1)	351.3(1)	4×	
	- In(1)	352.7(1)				- Sr(1)	401.6(1)	8×	4+8
	- In(2)	365.4(1)	2×						
	- Sr(1)	389.7(2)							
	- Sr(2)	401.6(1)	2×	5+3					

369 pm (Ca_2In) vergleichbar und liegen damit jeweils zwischen den Werten in typischen Ionenkristallen ($d^{min}_{Ca-Ca} = 340$ pm in CaO) und denen im metallischen Element ($d^{min}_{Ca-Ca} = 397$ pm in α-Ca).

$Sr_{28}In_{11}$ (und Vergleich mit anderen Phasen nahe der Zusammensetzung $A^{II}_3M^{III}$)

Die Sr-Verbindung $Sr_{28}In_{11}$ kristallisiert isotyp zu $Ca_{28}Ga_{11}$ [13]. Die Struktur enthält sechs kristallographisch unterschiedliche In-Atome, die wie in Ca_2In keinerlei Bindung zueinander ausbilden, der minimale In-In-Abstand d^{min}_{In-In} beträgt 569.6(6) pm. Die Koordinationszahl von In durch Sr beträgt für In(2), In(4) und In(6) neun, das Koordinationspolyeder kann als dreifach überkapptes trigonales Prisma beschrieben werden (s. Abb. 1b sowie Tab. 6). In(1) und In(3) sind würfelförmig von acht Sr-Nachbarn umgeben und für In(5) liegt eine siebenfache Koordination vor, die durch drei weitere Sr zwischen 415.6 und 420 pm zum verzerrten Kubikosaeder ergänzt wird. Die Koordinationspolyeder sind in Abb. 1b wiederum so dargestellt, daß die Äquatorebene auf der Spiegelebene senkrecht zu kürzesten Achse (hier die *a*-Achse) liegt. Innerhalb der Spiegelebene sind die In-Atome in $Sr_{28}In_{11}$ damit von drei und vier Strontium-Atomen koordiniert (als Bindung dargestellte Kontakte in Abb. 2). Wird dieselbe Darstellung wie für Ca_2In (hier Projektion $\perp$ *a*) gewählt, so ergeben sich Ketten parallel *b*, die (bis auf eine Ausnahme bei $y = 0$) abwechselnd planare Dreiecke $InSr_3$ und Vierecke $InSr_4$ enthalten. Identität ist nach 11 Indium erreicht. Durch die Spiegelebene bei $y = 0$, wo zwei Vierecke aufeinander folgen, kommen auf sechs Vierecke nur fünf Dreiecke und die Stöchiometrie der Phasen folgt aus der Verknüpfung der Bauelemente über je zwei Sr-Ecken zu Ketten gemäß $[InSr_2Sr_{2/2}]_6[InSrSr_{2/2}]_5$.

Für die mit einem A:M-Verhältnis von 2.67 vergleichbare Phase Ca_8In_3 wurden die nahe Verwandtschaft zum Fe_3Al bzw. Li_3Bi-Typ beschrieben [10], d. h. es liegt eine verzerrte kubisch dichteste Kugelpackung der In-Atome vor. Es verwundert daher wenig, daß auch die Struktur von $Sr_{28}In_{11}$ und $Ca_{28}Ga_{11}$ als Defektvariante oder, wie allein ein Blick auf die Elementarzelle der Struktur in Abb. 2 zeigt, als kommensurabel modulierte Variante des Fe_3Al-Typs beschrieben werden kann. Die Transformation mit der Matrix

$$\begin{pmatrix} 1 & 1/11 & 0 \\ 1 & -1/11 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

führt mit $a = b = 842.0$, $c = 823.5$ pm und $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 92.44°$ dabei auf die pseudokubische flächenzentrierte Zelle mit $^2/_{11}$ des Volumens von $Sr_{28}Ga_{11}$.

Die sehr weitgehende Analogie der Strukturchemie binärer Erdalkalimetall-reicher Verbindungen der Systeme Sr-In und Ca-Ga (mit ähnlichem Radienverhältnis) zeigt, daß diese Strukturen offensichtlich entscheidend durch Packungsaspekte dominiert werden. Auch unterscheiden sich die Strukturen A^{II}-reicher Phasen zwischen Ca und In sowie zwischen Sr und Ga hiervon deutlich: Im System Ca-In, d.h. bei relativ zum Triel kleinen Erdalkalimetall-Atomen, tritt mit Ca_8In_3 [10] eine Struktur auf, in der von sechs kristallographisch unterschiedlichen M-Lagen vier von zehn, eine würfelförmig (CN = 8) und eine ikosaedrisch (CN = 12) von A^{II} koordiniert ist. Sr-reiche Gallide sind ebenso wie vergleichbare Ba-Phasen nicht bekannt.

Sr_5In_3 (und Vergleich mit Sr_5Sn_3)

Sr_5In_3 bildet den bei polaren intermetallischen Phasen häufigen Cr_5B_3-Strukturtyp. Von den beiden kristallographisch unterschiedlichen In-Atomen ist eine Sorte (hier In(2)) wie die In-Atome in Ca_2In und $Sr_{28}In_{11}$ lediglich von A-Kationen koordiniert. Die Koordinationszahl beträgt wiederum zehn, das Koordinationspolyeder ist ein doppelt überkapptes quadratisches Antiprisma (s. Abb. 3b sowie Tab. 7). Die In(1)-Atome sind zu Hanteln verknüpft, der In-In-Abstand

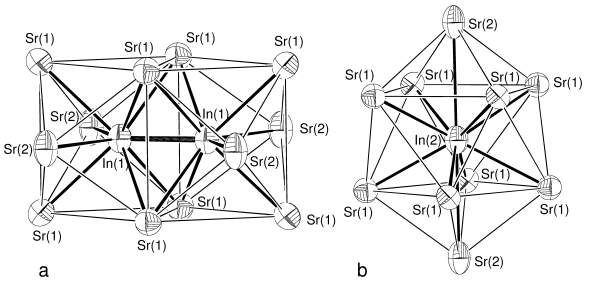

Abb. 3. Ortep-Darstellung der Koordinationspolyeder um die $In(1)_2$-Hanteln (a) bzw. die isolierten In(2)-Atome (b) in der Kristallstruktur von Sr_5In_3 (Ellipsoide mit 90 % Wahrscheinlichkeit; [23]).

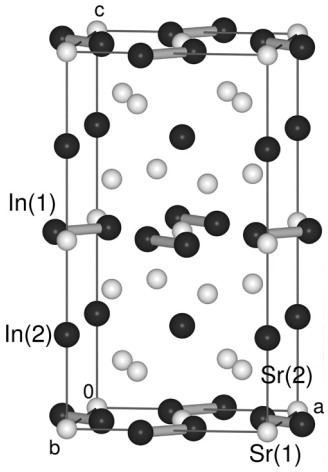

Abb. 4. Kristallstruktur von Sr_5In_3 (In: schwarze Kugeln; Sr: helle Kugeln [24]).

ist mit 284.4(2) pm einer der kürzesten beobachteten In-In-Kontakte überhaupt. Diese In-Atome weisen insgesamt eine neunfache Koordination auf, die als dreifach überkapptes trigonales Prisma beschrieben werden kann. Eines der überkappenden Atome ist hierbei der In-Bindungspartner in der Hantel (CN = 1+8; s. Abb. 3a). Die Anordnung aller Atome in der Elementarzelle ist in Abb. 4 dargestellt, ausgewählte interatomare Abstände finden sich in Tabelle 7. Die kürzesten In-Sr-Kontakte betragen 351.3 pm, die Strontiumatome sind von fünf (Sr(1)) bzw. vier (Sr(2)) In- und drei bzw. acht Sr-Atomen umgeben.

Wie im Fall von Ca_2M ist auch für Sr_5M_3 ein direkter Vergleich zwischen dem Indid (M = In) und der formal elektronenpräzisen Sn-Verbindung (M=Sn) möglich. Zunächst zeigt die totale Zustandsdichte von Sr_5Sn_3 (Abb. 8c oben), daß keine Bandlücke auftritt, obwohl sich die Verbindung gemäß $Sr_5Sn_3 \longrightarrow 5Sr^{2+} + Sn^{4-} + Sn_2^{6-}$ als Zintl-Phase formal ionisch strukturell erklären läßt. Das Fehlen einer Bandlücke wurde theoretisch auch bereits für die isotype Ca-Ge-Phase festgestellt [18] und steht auch in Übereinstimmung mit temperaturabhängigen Messungen des elektrischen Widerstands und dem beobachteten Pauli-Paramagnetismus [14].

Die Darstellung der partiellen Zustandsdichten von Sr_5Sn_3 in Abb. 5c unten zeigt, daß die s-Zustände der Sn-Atome im Bereich zwischen -8 und -5 eV liegen. Sie weisen sämtlich deutlich geringere Dispersionen auf als die entsprechenden Bänder in Ca_2Sn. Die s-artigen Zustände der isolierten Sn(2)-Atome liegen im Bereich zwischen -6.4 und -6.0 eV, die Sn(1)-s Bänder der Hantelatome spalten zu einem bindenden ($-8.0 \ldots -7.5$ eV) und einem antibindenden ($-5.6 \ldots -5.3$ eV) Band auf. Der Valenzband-Bereich wird wesentlich von den Sn-p-artigen Zuständen gebildet, wie schon in Ca_2Sn tragen jedoch auch hier Erdalkalimetall-Zustände nicht unwesentlich zur totalen DOS bei. Die partielle p-DOS der isolierten Sn(1)-Atome liegt fast vollständig unterhalb von E_F, die der Sn(2)-Atome zeigt dagegen oberhalb von +0.8 eV weitere Maxima, die den nicht besetzten σ-antibindenden p_z^*-Zuständen zugeordnet werden können. In Übereinstimmung hiermit liegt der Sn-Sn-Abstand innerhalb der Hantel in Sr_5Sn_3 mit einem Wert von 289.6 pm im Bereich gewöhnlicher Einfachbindungen in Zintl-Phasen und ist nur wenig länger als der doppelte Einfachbindungsradius nach Pauling [19] bzw. der Sn-Sn-Abstand in α-Sn (je 280 pm).

Die Ergebnisse der Bandstrukturrechnungen von Sr_5In_3 sind in Abb. 5d dargestellt. Die In-s-Zustände spalten wie in der Sn-Verbindung auf, auch der Valenzbandbereich entspricht weitgehendem dem von Sr_5In_3. Hauptunterschied ist die Depopulation von entarteten p_x bzw. p_y π-antibindenden In(2)-Zuständen, die auch die für In-In-Einfachbindungen extrem kurze Bindungslänge von 284.4 pm zu erklären vermag. Diese Verkürzung von M-M-Bindungen in nicht elektronenpräzisen (elektronenarmen) Zintl-Anionen wurde z.B. auch für die $13e^-$-Hanteln in K_3Bi_2 [20] nachgewiesen [21, 22].

Im Unterschied zu den Verbindungen A_2M, bei denen die Verringerung der Gesamtelektronenzahl von der Sn- zur In-Verbindung einen geringfügigen Strukturwechsel bewirkt, ändert sich in den Phasen mit Cr_5B_3-Strukturtyp die Bindungslänge der M-M-Hantel in einer Weise, die durch die theoretischen Rechnun-

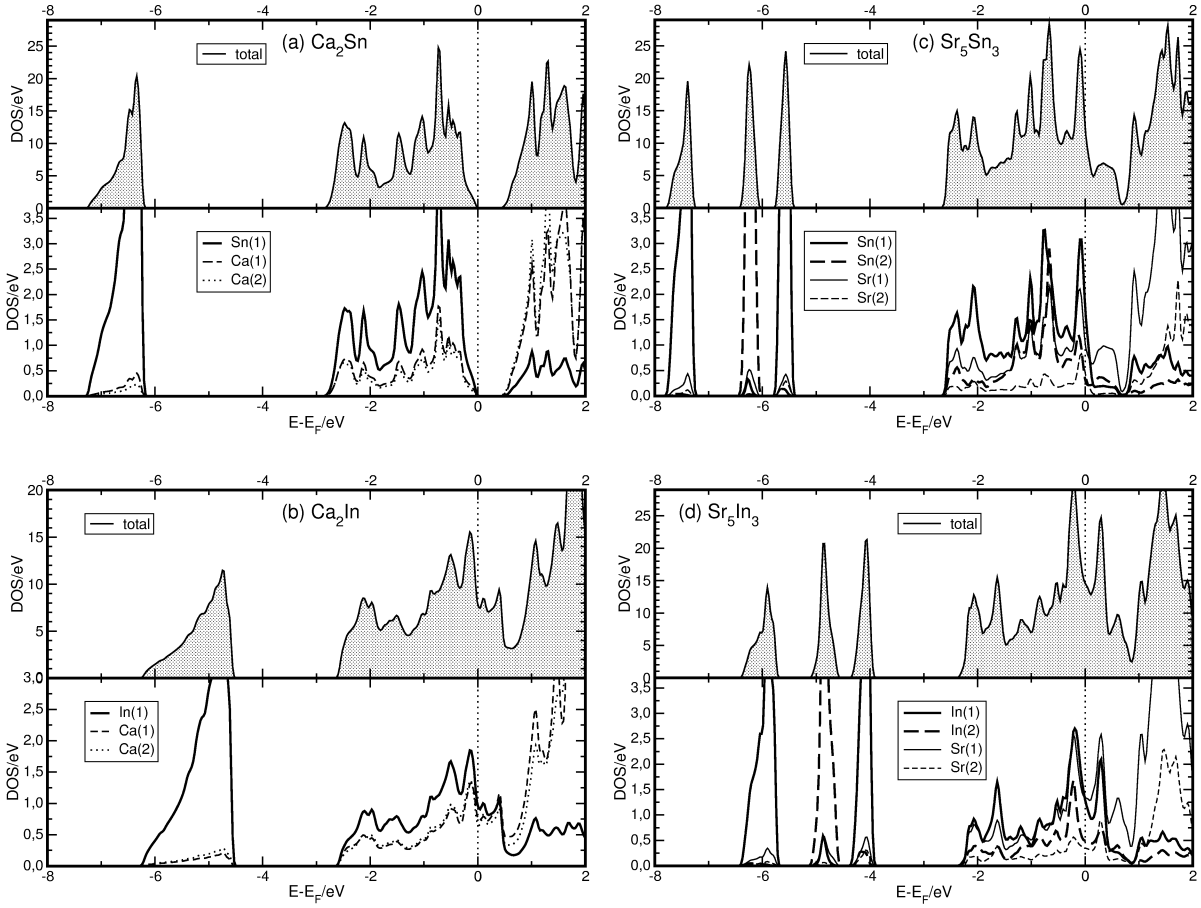

Abb. 5. Totale (oben) und partielle In- bzw. Sn- (dicke Linien) und Ca- bzw. Sr- (dünne Linien) Zustandsdichten (unten) in den Stanniden Ca_2Sn (a) und Sr_5Sn_3 (c) sowie den isotypen Indiden Ca_2In (b) und Sr_5In_3 (d).

Verbindung		Ca_2In	Ca_2Sn	Sr_5In_3	Sr_5Sn_3
Strukturtyp		Co_2Si/anti-$PbCl_2$		Cr_5B_3	
kristallogr. Daten		Tab. 1 u. 2	[16]	Tab. 1 u. 4	[14, 27]
$r_{MT} \cdot k_{max}$		8.0	8.0	8.0	8.0
Zahl k-Punkte/IBZ		140	140	99	99
Bandlücke [eV]		keine	0.5	keine	keine
Bandbereiche [eV]:					
M(2) (isoliert)	s	$-6.2\ldots-4.5$	$-7.3\ldots-6.2$	$-5.1\ldots-4.6$	$-6.4\ldots-6.0$
	p	>-2.6	>-2.8	>-2.3	>-2.6
$M(1)_2$ (Hantel)	s	–	–	$-6.4\ldots-5.7$	$-7.8\ldots-7.2$
	s^*	–	–	$-4.4\ldots-4.0$	$-5.6\ldots-5.3$
	p	–	–	>-2.3	>-2.6

Tab. 8. Angaben zu und Ergebnisse der Berechnungen der elektronischen Strukturen von Ca_2In, Ca_2Sn, Sr_5In_3 und Sr_5Sn_3 (r_{MT}: Muffin-Tin Radius; k_{max}: maximaler Wellenvektor für die Entwicklung der PW im Interstitium; IBZ: irreduzibler Teil der Brillouin-Zone).

gen plausibel erklärt werden kann. In beiden Verbindungsgruppen tragen jedoch stets auch Erdalkalimetallzustände wesentlich zum Valenzbandbereich bei, so daß auch bei den Stanniden – trotz formaler Gültigkeit des Zintl-Konzeptes – keine vollständige Übertragung der Elektronen von den Erdalkalimetall-Atomen auf die Anionenbildner erfolgt. Daher zeigen nicht nur alle Indide sondern auch ein Teil der Stannide metallisches Verhalten. Dies gilt sicher noch deutlicher für die Erdalkalimetall-reicheren Trielide in der Nähe der Zusammensetzung $A_3^{II}M$ (Ca_8In_3, $Ca_{28}Ga_{11}$, $Sr_{28}In_{11}$), wo offensichtlich (s. Diskussion unter 3.2.) Struktur und Stöchiometrie der stabilen Phasen durch Packungsaspekte bestimmt werden.

Dank

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

[1] G. Bruzzone, J. Less-Common Met. **11**, 249 (1966).
[2] M. Wendorff, C. Röhr, Z. Kristallogr. Suppl. **21**, 187 (2004),
[3] M. Wendorff, C. Röhr, in Vorbereitung.
[4] Ch. Zheng, R. Hoffmann, Z. Naturforsch. **41b**, 292 (1986).
[5] M. Wendorff, C. Röhr, Binary Indides and Gallides of the Heavy Alkaline Metals: Synthesis, Single Crystal and Electronic Structures, IXth European Conference on Solid State Chemistry, (Stuttgart) P 132 (2003).
[6] D.-K. Seo, J. D. Corbett, J. Am. Chem. Soc **123**, 4512 (2001).
[7] D.-K. Seo, J. D. Corbett, J. Am. Chem. Soc **122**, 9621 (2000).
[8] J.-G. Mao, A. M. Guloy, J. Alloys Compd. **363**, 143 (2004).
[9] G. Bruzzone, A. F. Ruggiero, J. Less-Common Met. **7**, 368 (1964).
[10] M. L. Fornasini, Acta Crystallogr. **C43**, 613 (1987).
[11] G. M. Sheldrick, Programm SHELXL-97, Universität Göttingen (1997).
[12] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD413803 (Ca_2In), CSD413804 ($Sr_{28}In_{11}$) und CSD413805 (Sr_5In_3) angefordert werden (E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de).
[13] M. L. Fornasini, M. Pani, Acta Crystallogr. **C42**, 394 (1986).
[14] E. A. Leon-Escamilla, J. D. Corbett, J. Solid State Chem. **159**, 149 (2001).
[15] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Badsen, D. Krasnicka, J. Luitz, WIEN2K – An Augmented Plane Wave and Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties, TU Wien, ISBN3-9501031-1-2 (2001).
[16] G. Bruzzone, E. Franceschi, J. Less-Common Met. **57**, 201 (1978).
[17] C. B. Shoemaker, D. P. Shoemaker, Acta Crystallogr. **18**, 900 (1965).
[18] A.-V. Mudring, J. D. Corbett, Z. Anorg. Allg. Chem. **628**, 2226 (2002).
[19] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, New York (1960).
[20] F. Gascoin, S. C. Sevov, J. Am. Chem. Soc. **122**, 10251 (2000).
[21] F. Emmerling, N. Längin, F. Pickhard, M. Wendorff, C. Röhr, Z. Naturforsch. **59b**, 7 (2004).
[22] F. Emmerling, N. Längin, D. Petri, M. Kroeker, C. Röhr, Z. Anorg. Allg. Chem. **630**, 171 (2004).
[23] M. N. Burnett, C. K. Johnson, Program ORTEP-III, ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee USA (1996).
[24] M. Kroeker, L. W. Finger, Program DRAWxtl, http://www.lwfinger.net/drawxtl.
[25] Siemens Industrial Automation Inc. Madison WI, SADABS: Area-Detector Absorption Correction (1996).
[26] Fa. STOE Darmstadt, Program X-SHAPE: Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction 1.01 (1996).
[27] W. Dörrscheidt, A. Widera, H. Schäfer, Z. Naturforsch. **32b**, 1947 (1977).