$Sr_{14}[Al_4]_2[Ge]_3$: Eine Zintl-Phase mit isolierten $[Ge]^{4-}$- und $[Al_4]^{8-}$-Anionen

$Sr_{14}[Al_4]_2[Ge]_3$: A Zintl Phase with Isolated $[Ge]^{4-}$ and $[Al_4]^{8-}$ Anions

Marco Wendorff und Caroline Röhr

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

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

Z. Naturforsch. **2007**, *62b,* 1227 – 1234; received June 5, 2007

The new ternary intermetallic compound $Sr_{14}[Al_4]_2[Ge]_3$ was synthesized from stoichiometric ratios of the elements. The crystal structure (trigonal, space group $R\bar{3}$, a = 1196.58(2), c = 4010.33(7) pm, Z = 6, $R1$ = 0.0574) was determined using single crystal X-ray data. The structure contains two crystallographically independent tetrahedral $[Al_4]$ anions with Al-Al distances in the range from 269.7 to 273.6 pm. Taking into account the Zintl concept and the isosteric analogy to white phosphorus, their formal charge is −8. Both of these tetrahedra are surrounded by 16 Sr cations. The three isolated Ge^{4-} anions per formula unit (isosteric to the noble gases) are coordinated by nine Sr cations. According to the ionic description $Sr_{14}[Al_4]_2[Ge]_3 \mapsto 14Sr^{2+} + 2[Al_4]^{8-} + 3[Ge]^{4-}$ the title compound is an electron-precise Zintl phase. This interpretation is supported by the results of a FP-LAPW band structure calculation, which show a distinct minimum of the total density of states at the Fermi level. Attempts to synthesize the analogous compounds in the systems Sr-Ga-Ge and Ca-Ga-Ge resulted in the formation of new members of the $Ca_{11}Ga_7$ structure type family. In the case of Ca-Al-Ge only the stable binary border compounds Ca_2Ge and $CaAl_2$ were formed in respective experiments.

Key words: Aluminium, Germanium, Zintl Phases, Band Structure Calculation

Einleitung

Im Rahmen systematischer Untersuchungen zur Stabilität intermetallischer Phasen $A^{II}M_2$ [1] und $A^{II}M$ (M = Tetrel, Triel) konnten in den Systemen mit Aluminium als Triel- und Germanium als Tetrel-Element neben Vertretern mit den bekannten einfachen AM_2- und AM-Strukturen zahlreiche Verbindungen mit neuen Strukturen und ungewöhnlichen Bindungsverhältnissen synthetisiert und charakterisiert werden. Während auf der Al-reichen Seite der 1 : 2-Schnitte der bekannte AlB_2-Typ mit einer deutlichen Al/Ge-Phasenbreite dominiert [2, 3], liegen auf der Ge-reichen Seite auf bzw. nahe bei diesem Schnitt Verbindungen mit neuartiger Strukturchemie. Die Schichtstruktur von $Sr_3Al_2Ge_4$ [4] folgt dabei noch dem Zintl-Konzept. Die ungewöhnlichen Strukturen von $Ba_5Al_2Ge_7$ und $Ba_7Al_4Ge_9$ [2], deren Anionenteilstrukturen aus trigonal-planar koordinierten Al/Ge-Atomen und *nido*-Ge_5-Clustern aufgebaut sind, lassen sich dagegen nur verstehen, wenn das Zintl-Konzept sowohl durch Mehrfachbindungsanteile als auch durch die Wade-Regeln ergänzt wird.

Auch auf der Ge-reichen Seite des 1 : 1-Schnitts $A^{II}Al_xGe_{1-x}$ liegen (neben dem einfachen CrB-Typ) mit $Ca_{10}Al_6Ge_9$ und $Ca_{20}Al_6Ge_{13}$ [4] neue Phasen mit singulären Strukturen, in denen aufgrund der trigonal-planar koordinierten Triel- und Tetrel-Atome ebenfalls Mehrfachbindungsanteile diskutiert werden müssen. Im Zuge der Untersuchung der Al-reichen Bereiche dieser 1 : 1-Schnitte gelang die Synthese der Titelverbindung mit einem weiteren neuen Strukturtyp, auf deren Existenz bereits mehr als 20 Jahre zurückliegende systematische Phasenuntersuchungen von Kutsenov und Yanson [5] hingewiesen hatten. Zusätzlich konnte die Strukturfamilie der Phasen mit $Ca_{11}Ga_7$-Struktur [6], die kürzlich um zahlreiche Triel/Triel- und Triel/Tetrel-Verbindungen erweitert wurde [7], durch Vertreter aus den Systemen Ca-Ga-Ge und Sr-Ga-Ge ergänzt werden. Beide Verbindungsklassen zeigen entsprechend ihrer Position im Lagedreieck A-Al/Ga-Ge strukturelle Verwandt-

0932–0776 / 07 / 1000–01227 $ 06.00 © 2007 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

schaft zu den binären Randphasen Ba_8Ga_7, Sr_8Ga_7 und Sr_8Al_7 [8].

Experimenteller Teil

Synthesen

Die Titelverbindung wurde in Schmelzreaktionen aus den Elementen Strontium (Metallhandelsgesellschaft Maassen, Bonn, 99 %), Aluminium (ABCR Karlsruhe) und Germanium (ABCR Karlsruhe, 99.9 %) erhalten. Jeweils *ca.* 1.5 g der Elemente wurden unter Argonatmosphäre in Tantal-Tiegel eingeschweißt, im Silitrohrofen auf 1475 K erhitzt und mit einer Abkühlrate von 20 K/h wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Darstellung von $Sr_{14}[Al_4]_2[Ge]_3$ wurden entsprechend der von Kutsenov und Yanson [5] beschriebenen Zusammensetzung $Sr_{57}Al_{30}Ge_{13}$ 740.0 mg (8.446 mmol) Sr mit 119.3 mg (4.422 mmol) Al und 140.6 mg (1.9369 mmol) Ge eingesetzt. Diese Probenzusammensetzung weicht nur sehr geringfügig von der röntgenographisch ermittelten Stöchiometrie der Titelverbindung ab. Diese Proben bestehen aus silbermetallischen spröden Reguli, aus denen sich unregelmäßig geformte Kristalle mit silberglänzenden Oberflächen präparieren lassen. Das Pulverdiffraktogramm (Transmissions-Pulverdiffraktometer-System STADI P mit linearem PSD der Fa. Stoe & Cie., Darmstadt, mit MoK_α-Strahlung) repräsentativer Probenteile, die unter Schutzgas fein gemörsert und in Kapillaren eingeschlossen wurden, lässt sich fast vollständig mit den in den Tab. 1 und 2 zusammengestellten kristallographischen Daten erklären. Zusätzliche Reflexe geringer Intensität konnten der binären Randphase Sr_5Al_9 [9] und der ternären Verbindung $Sr_3Al_2Ge_2$ 10] zugeordnet werden. Die Darstellung einer zur Titelverbindung isotypen Ca-Phase gelang nicht. Bei den Syntheseversuchen (typische Probenzusammensetzungen waren z. B. Verhältnisse von Ca : Al : Ge wie 14 : 8 : 3, 11 : 4 : 3 oder 70 : 17 : 12) bilden sich auf verschiedenen synthetischen Wegen (Tiegelreaktion analog der obengenannten sowie Aufschmelzen im Lichtbogen) lediglich die offensichtlich sehr stabilen Randphasen Ca_2Ge, $CaAl_2$ und Ca_8Al_3, deren berechnete Pulverdiffraktogramme die gemessenen Pulveraufnahmen vollständig erklären. Auch Versuche zur Darstellung analoger Galliumphasen (z. B. aus Proben der Zusammensetzung $Sr_{14}Ga_8Ge_3$) waren nicht erfolgreich. Die Pulverdiffraktogramme dieser sowie der entsprechenden Ca-Proben konnten vollständig mit den Diffraktogrammen des $Ca_{11}Ga_7$-Typs indiziert werden. Versuche, eine Verbindung dieses Strukturtyps im System Sr-Al-Ge zu erhalten, waren nicht erfolgreich; hier bildete sich stets die Titelverbindung als Hauptkomponente.

Kristallstrukturbestimmungen

Die Bestimmung der Kristallstruktur von $Sr_{14}[Al_4]_2[Ge]_3$ erfolgte an einem glänzenden Kristallbruchstück, das unter getrocknetem Paraffinöl in eine Lindemann-Kapillare eingeschlossen wurde. Die auf einem Image-Plate Diffraktometer Rigaku Spider gesammelten Reflexe ließen sich trigonal rhomboedrisch indizieren, die Mittelung der Daten zeigte das Vorliegen der niedrigen Laue-Klasse $\bar{3}$ an. Da weitere Auslöschungsbedingungen fehlten, kamen damit nur die Raumgruppen $R\bar{3}$ und $R3$ in Frage. Die Lösung der Struktur gelang in der zentrosymmetrischen Raumgruppe mittels Direkter Methoden (Programm SHELXS-97 [11]) und lieferte unmittelbar alle Sr- und Ge-Atompositionen. Die vier Al-Lagen konnten aus Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt werden.

Tab. 1. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von $Sr_{14}[Al_4]_2[Ge]_3$.

Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$, Nr. 148
Gitterkonstanten [pm] a	1196.58(2)
c	4010.33(7)
Volumen der EZ [10^6 pm^3]	4972.7(2)
Z	6
Dichte (röntgenogr.) [g cm^{-3}]	3.33
Diffraktometer	Rigaku Spider Image-Plate MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator
Absorptionskoeff. $\mu_{\mathrm{Mo}K_\alpha}$ [mm^{-1}]	25.2
θ-Bereich [°]	3.1 – 40.0
Zahl der gemessenen Reflexe	32016
Zahl der unabhängigen Reflexe	6858
R_{int}	0.0792
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Absorption (Multi-Scan)
Strukturbestimmung	SHELXS-97 [11]
Strukturverfeinerung	SHELXL-97 [13]
Zahl der freien Parameter	78
Goodness-of-fit an F^2	1.167
$R1$ [für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$]	0.0574
$wR2$ [für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$]	0.1531
$R1$ (alle Daten)	0.0767
$wR2$ (alle Daten	0.1659
Restelektronendichte [e 10^{-6} pm^{-3}]	3.8/−2.9

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [pm^2] in der Kristallstruktur von $Sr_{14}[Al_4]_2[Ge]_3$.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	$U_{\text{äquiv.}}$
Sr(1)	6c	0	0	0.09038(2)	145(1)
Sr(2)	3a	0	0	0	200(2)
Sr(3)	18f	0.02800(6)	0.32464(6)	0.118752(15)	207(1)
Sr(4)	3b	0	0	1/2	343(4)
Sr(5)	18f	0.17470(5)	0.33573(5)	0.030012(12)	152(1)
Sr(6)	18f	0.12277(6)	0.21688(5)	0.290049(14)	191(1)
Sr(7)	18f	0.29217(5)	0.02206(5)	0.215661(14)	166(1)
Ge(1)	18f	0.27922(6)	0.13308(6)	0.050486(14)	153(1)
Al(11)	18f	0.12173(18)	0.13712(17)	0.16775(4)	155(3)
Al(12)	6c	0	0	0.22346(7)	148(5)
Al(21)	18f	0.09288(18)	0.14868(18)	0.41548(5)	199(4)
Al(22)	6c	0	0	0.35937(8)	179(5)

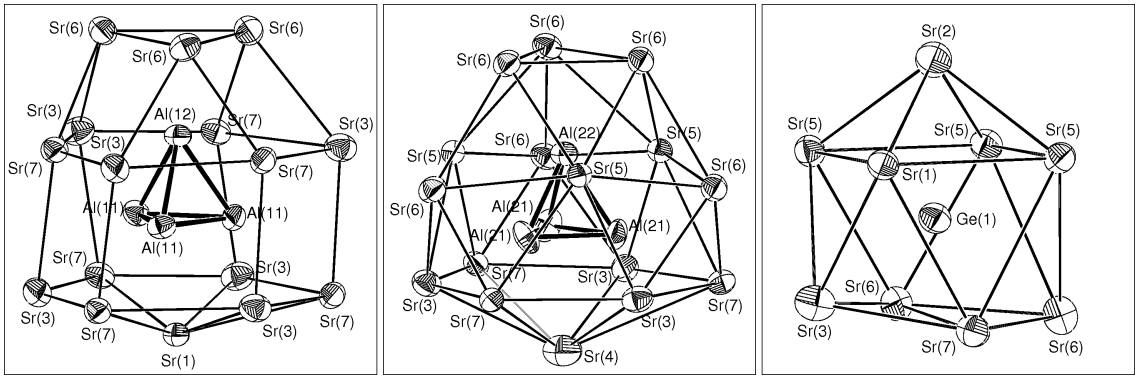

Abb. 1. ORTEP-Darstellung [22] der Anionen in $Sr_{14}[Al_4]_2[Ge]_3$ (Ellipsoide mit 95 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit ihrer Sr-Koordination: links: $[Al(1X)_4]^{8-}$-Tetraeder; Mitte: $[Al(2X)_4]^{8-}$-Tetraeder; rechts: isolierte Ge^{4-}-Anionen.

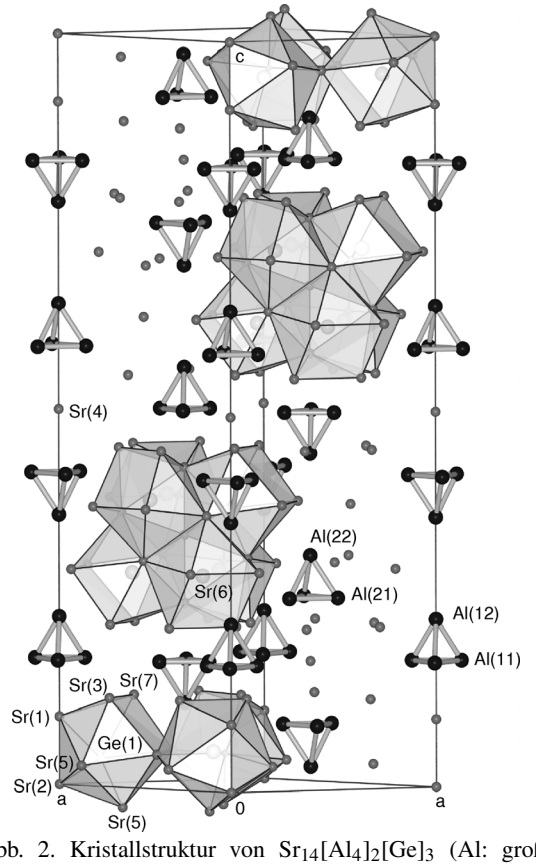

Abb. 2. Kristallstruktur von $Sr_{14}[Al_4]_2[Ge]_3$ (Al: große schwarze Kugeln; Ge: große graue Kugeln; transparente Polyeder: $[GeSr_9]$; [23]).

Nach der Standardisierung der Daten (Programm STRUCTURE TIDY [12]) wurden alle Lagen mit anisotropen Auslenkungsparametern nach dem Least-Squares-Verfahren verfeinert (Programm SHELXL-97 [13]). Der $R1$-Wert konvergierte bei 3.54 %, die ermittelten kristallographischen Daten und Atomparameter sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt [14].

Die in den Systemen Ca-Ga-Ge (a = 1587.7 pm; $R1$ = 5.2 %) und Sr-Ga-Ge (a = 1671.6 pm; $R1$ = 5.7 %) erhaltenen neuen Verbindungen mit $Ca_{11}Ga_7$-Strukturtyp wurden zwar ebenfalls über Einkristallstrukturanalysen verfeinert, da Gallium und Germanium jedoch röntgenographisch nicht unterschieden werden können, kann an dieser Stelle in Analogie zur Reihe bekannter Triel/Tetrel-Phasen dieses Typs [7] nur vermutet werden, dass es sich hierbei um die stöchiometrischen Verbindungen $Ca_{11}Ga_4Ge_3$ bzw. $Sr_{11}Ga_4Ge_3$ handelt, in deren Strukturen isolierten Ge-Atome neben Ga_4-Tetraedern vorliegen.

Bandstrukturrechnung

Die elektronische Struktur der Titelverbindung wurde auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) nach dem FP-LAPW (Linear Augmented Plane Wave) Verfahren (Programm WIEN2K [15]) berechnet. Der Austausch-Korrelations-Term wurde dabei in der GGA-Näherung (Generalized Gradient Approximation) nach Perdew, Burke und Ernzerhof [16] beschrieben (Muffin-Tin-Radien r_{MT} für alle Atome: 121.7 pm (2.3 a.u.); 60 k-Punkte/IBZ; Monkhorst-Pack Gitter: $7 \times 7 \times 7$ für die rhomboedrische Aufstellung der Elementarzelle; $r_{MT}k_{max}$ = 8.0). Die totalen und partiellen Al- und Ge-Zustandsdichten, die per Integration über alle k-Punkte mit der Tetraedermethode berechnet wurden, sind in Abb. 3 dargestellt. Zur Analyse der Elektronendichten und Ladungsverteilung wurde der Bader-AIM-Formalismus [17] verwendet.

Ergebnisse und Diskussion

Strukturbeschreibung

$Sr_{14}[Al_4]_2[Ge]_3$ kristallisiert in einem neuen Strukturtyp. In Abb. 1 sind die in der Struktur vorliegenden Anionen mit ihrer Koordination durch Strontium

Tab. 3. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung $Sr_{14}[Al_4]_2[Ge]_3$.

Atome		Abst.	Hfk.	CN	Atome		Abst.	Hfk.	CN	Atome		Abst.	Hfk.	CN
Sr(1)	- Ge(1)	330.7(1)	3×		Sr(2)	- Ge(1)	353.2(1)	6×		Sr(3)	- Al(21)	331.4(2)		
	- Al(11)	347.1(2)	3×			- Sr(1)	362.5(1)				- Al(11)	340.3(2)		
	- Sr(2)	362.5(1)				- Sr(5)	368.2(1)	6×	6+7		- Ge(1)	341.4(1)		
	- Sr(3)	389.8(1)	3×								- Al(11)	355.9(2)		
	- Sr(5)	423.9(1)	3×								- Sr(7)	368.4(1)		
	- Sr(7)	429.7(1)	3×	6+10							- Sr(7)	393.7(1)		
											- Sr(5)	394.1(1)		
											- Sr(6)	397.3(1)		
											- Sr(7)	422.9(1)		
											- Sr(7)	425.3(1)		
											- Sr(4)	434.0(1)		4+7
Sr(4)	- Al(21)	373.0(2)	6×		Sr(5)	- Ge(1)	328.1(1)			Sr(6)	- Ge(1)	328.4(1)		
	- Sr(3)	434.0(1)	6×			- Ge(1)	332.1(1)				- Al(12)	349.5(2)		
	- Sr(7)	492.8(1)	6×	6+12		- Ge(1)	333.9(1)				- Al(21)	351.0(2)		
						- Al(21)	342.9(2)				- Al(22)	357.9(2)		
						- Al(22)	343.4(1)				- Sr(7)	366.2(1)		
						- Al(21)	385.1(2)				- Ge(1)	371.2(1)		
						- Sr(6)	405.7(1)				- Sr(6)	390.4(1)		
						- Sr(6)	417.7(1)				- Sr(6)	390.4(1)		
						- Sr(5)	423.2(1)				- Sr(3)	397.3(1)		
						- Sr(5)	423.2(1)				- Sr(5)	405.7(1)		
						- Sr(6)	426.2(1)				- Sr(5)	417.7(1)		
						- Sr(7)	434.3(1)				- Sr(6)	424.2(1)		
						- Sr(6)	437.4(1)		6+7		- Sr(5)	426.2(1)		
											- Sr(5)	437.4(1)		5+9
Sr(7)	- Ge(1)	326.7(1)			Ge(1)	- Sr(7)	326.7(1)			Al(11)	- Al(11)	269.7(3)	2×	
	- Al(11)	335.0(2)				- Sr(5)	328.1(1)				- Al(12)	272.3(3)		
	- Al(21)	337.3(2)				- Sr(6)	328.4(1)				- Sr(7)	335.0(2)		
	- Al(12)	338.6(1)				- Sr(1)	330.7(1)				- Sr(3)	340.3(2)		
	- Al(11)	345.3(2)				- Sr(5)	332.1(1)				- Sr(7)	345.3(2)		
	- Al(11)	354.3(2)				- Sr(5)	333.9(1)				- Sr(1)	347.1(2)		
	- Sr(6)	366.2(1)				- Sr(3)	341.4(1)				- Sr(7)	354.3(2)		
	- Sr(3)	368.4(1)				- Sr(2)	353.2(1)				- Sr(3)	355.9(2)		3+7
	- Sr(3)	393.7(1)				- Sr(6)	371.2(1)		9		- Sr(3)	403.5(2)		
	- Sr(3)	422.9(1)												
	- Sr(3)	425.3(1)												
	- Sr(1)	429.7(1)												
	- Sr(5)	434.3(1)		6+7										
Al(21)	- Al(21)	269.6(3)	2×		Al(12)	- Al(11)	272.3(3)	3×		Al(22)	- Al(21)	273.6(3)	3×	
	- Al(22)	273.6(3)				- Sr(7)	338.6(1)	3×			- Sr(5)	343.4(1)	3×	
	- Sr(3)	331.4(2)				- Sr(6)	349.5(2)	3×	3+6		- Sr(6)	357.9(2)	3×	3+6
	- Sr(7)	337.3(2)												
	- Sr(5)	342.9(2)												
	- Sr(6)	351.0(2)												
	- Sr(4)	373.0(2)												
	- Sr(5)	385.1(2)		3+6										

in ORTEP-Darstellung gezeigt: In den beiden kristallographisch unterschiedlichen Al_4-Tetraederanionen mit der Punktsymmetrie 3 betragen die Al-Al-Abstände 269.7 bis 273.6 pm (Tab. 3), die Winkel an Al weichen nur geringfügig vom idealen Wert von 60° ab. Beide Al_4-Tetraeder sind insgesamt jeweils von 16 Sr-Kationen in der Anordnung 3 : 6 : 6 : 1 koordiniert, im Fall der $Al(1X)_4$-Tetraeder bilden die mittleren 6 : 6-Sr-Atome dabei ein hexagonales Prisma (Abb. 1 links), im Fall der $Al(2X)_4$-Tetraeder ein hexagonales Antiprisma (Abb. 1 Mitte). Die Al-Atome sind außer von den drei Al-Nachbarn von sechs Sr-Kationen in Abständen von 331.4 bis 385.1 pm umgeben. Die Al-Koordination ist insgesamt sehr gut vergleichbar mit der der Al_4-Tetraeder in Sr_8Al_7 [8]: Die Al-Al-Abstände im Tetraeder betragen in der bi-

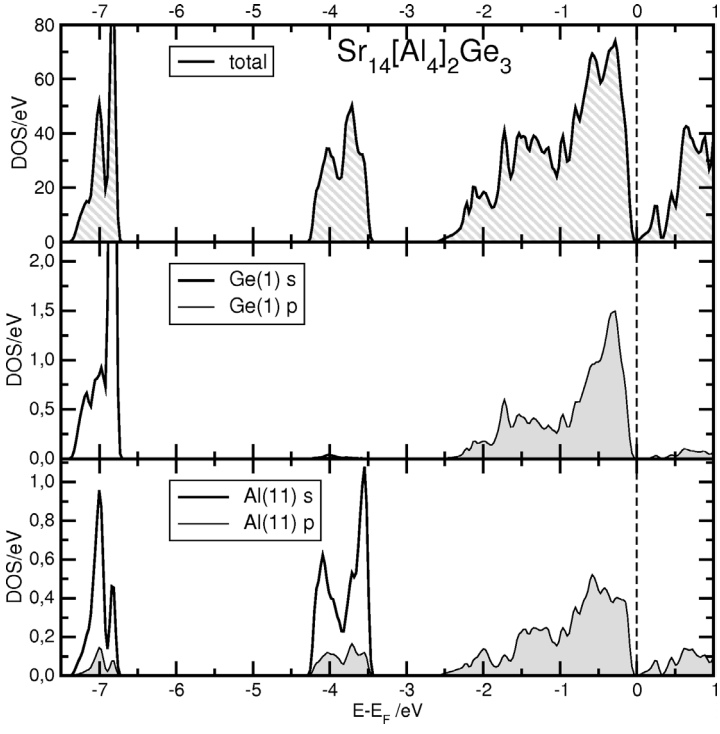

Abb. 3. Berechnete totale (oben) bzw. partielle Ge- (Mitte) und Al(1X)- (unten) Zustandsdichten in $Sr_{14}[Al_4]_2[Ge]_3$ (Energien in eV relativ zur Fermi-Energie E_F).

nären Verbindung 272 bis 273 pm, jedes Al-Atom ist ebenfalls von sechs weiteren Sr-Atomen mit Abständen zwischen 337 und 361 pm koordiniert und die Al_4-Tetraederanionen sind als Ganzes ebenfalls von 16 Strontium-Kationen in Form eines Frank-Kasper-Polyeders(16) umgeben. Die Germanid-Ionen, die in $Sr_{14}[Al_4]_2[Ge]_3$ isoliert vorliegen, sind von neun Sr-Atomen koordiniert, die ein einfach überkapptes quadratisches Antiprisma bilden (Abb. 1 rechts). Die Ge-Sr-Abstände liegen zwischen 326.7 und 371.2 pm, so dass auch hier sowohl Abstände als auch die Ge-Koordinationszahl mit denen der binären Zintl-Phase Sr_2Ge (Co_2Si-Typ [18]) übereinstimmen. Auch die Sr-Koordinationszahlen von 4 bis 6 Al/Ge- und 7 bis 10 Sr-Atomen ($d^{\min}_{\text{Sr-Sr}}$ = 362.5 pm) sind vergleichbar mit den Werten in den binären intermetallischen Phasen. Die Abb. 2 der Elementarzelle zeigt, dass jeweils sechs der (transparent dargestellten) $[GeSr_9]$-Polyeder so miteinander verknüpft sind, dass die die Prismen überkappenden Sr(2)-Spitzen um den Zellursprung so zusammenfallen, dass große oktaedrische Cluster aus sechs $[GeSr_9]$-Polyedern entstehen, die über Sr-Ecken zu Schichten weiter verknüpft sind. Dieser oktaedrische Cluster aus überkappten Prismen findet sich analog im kubischen $Ca_{11}Ga_7$-Strukturtyp [7], in dem ebenfalls isolierte Tretrel- und zu Tetraedern verknüpfte Triel-Atome vorliegen, und dessen Auftreten auch in den Systemen Ca-Ga-Ge und Sr-Ga-Ge nachgewiesen werden konnte.

Elektronische Struktur

Die Ergebnisse der Bandstrukturrechnung von $Sr_{14}[Al_4]_2[Ge]_3$ zeigen die für Zintl-Phasen typische kleine Bandlücke, die totale Zustandsdichte (tDOS) verschwindet bei der Fermi-Energie E_F (s. Abb. 3). Die partielle Zustandsdichte (pDOS) von Ge (Abb. 3 Mitte) zeigt, vergleichbar mit den Ergebnissen von Rechnungen an anderen Al-Germaniden wie $A^{II}AlGe$ und $A^{II}_3Al_2Ge_2$ [2, 3], eine vollständige Separation *s*- und *p*-artiger Zustände: Im Bereich um −7 eV relativ zu E_F befinden sich die schmalen nichtbindenden *s*-Bänder (6 e^-/FE), der Valenzbandbereich zwischen *ca.* −2.5 eV und E_F enthält sämtliche *p*-artigen Ge-Zustände (18 e^-/FE). Die Bader-Formalladung für Germanium ergibt sich zu −2.2, ein Wert der typisch ist für Zintl-Phasen mit isolierten Tetrel-Elementen (nach Zintl: −4). Für Al (s. Abb. 3 unten exemplarisch für Al(11)) zeigt sich eine deutlich stärkere Mischung von *s*- und *p*-artigen Zuständen, die zwar nicht so ausgeprägt ist wie in den Al-Germaniden mit pla-

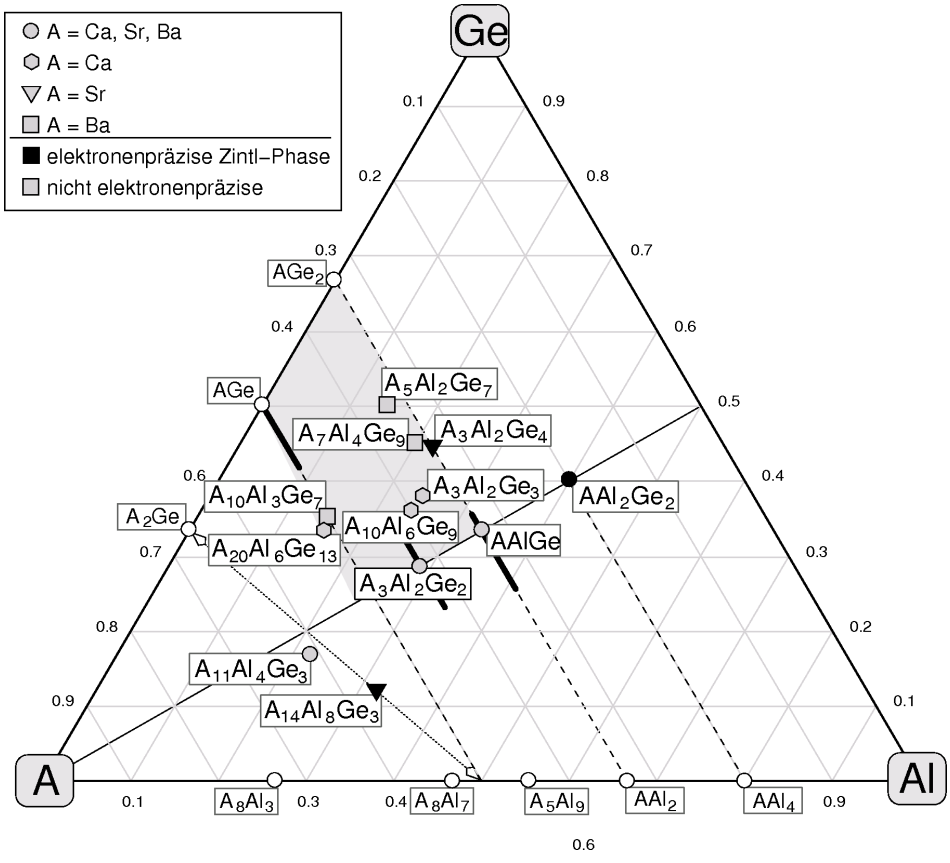

Abb. 4. Bekannte Verbindungen in den ternären Systemen A^{II}-Al-Ge (A = Ca, Sr, Ba).

naren Polyanionen, die aber im Vergleich zu anderen Verbindungen mit zu weißem Phosphor isostrukturellen und isoelektronischen M_4-Anionen (z. B. KSn oder Na_2In [19, 20]) deutlich erkennbar ist: Im selben Energiebereich wie die Ge-*s*-Zustände (*ca.* −7 eV) befinden sich die *s*-artigen totalsymmetrischen, bindenden Orbitale der beiden Al_4-Tetraeder (4 e^-/FE). Im Bereich um −4 eV liegen die übrigen, weitgehend nicht- bzw. schwach antibindenden Al-*s*-artigen Bänder (12 e^-/FE). Der Valenzbandbereich besteht aus vollständig bindenden MOs mit Al-*p*-Charakter (24 e^-/FE), die entsprechenden antibindenden Kombinationen liegen direkt oberhalb der Fermi-Kante. Nach Bader ergibt sich für die vier Al-Positionen eine gemittelte Ladung von −1.7 (nach Zintl: −2). Hierbei ist – wie auch bei der berechneten Ladung der isolierten Ge-Anionen oben – zu berücksichtigen, dass der Ladungsübertrag nach dem Bader-Ansatz i. A. unterschätzt wird, was auch an der mit +1.13 bis +1.20 deutlich von +2 abweichenden Ladung der Sr-Kationen ersichtlich ist. $Sr_{14}[Al_4]_2[Ge]_3$ ist damit wie $Sr_3Al_2Ge_4$ [4] eine klassische Zintl-Phase mit einer verschwindend kleinen Bandlücke.

Vergleich mit anderen Erdalkalimetall-Aluminium-Germaniden

Als Zusammenfassung der ausführlichen Untersuchungen zur Verbindungsbildung in den ternären Systemen A^{II}-Al-Ge (A = Ca, Sr, Ba), insbesondere der quasibinären Schnitte A^{II}Al-A^{II}Ge, $A^{II}Al_2$-$A^{II}Ge_2$ und $A^{II}Al_4$-$A^{II}Ge_4$, ist in Abb. 4 das allgemeine Lagediagramm A^{II}-Al-Ge mit allen bekannten ternären und den wichtigsten binären Randverbindungen dargestellt (s. auch die tabellarische Übersicht in [4]). Ca-Verbindungen sind als Sechsecke, Sr-Verbindungen als Dreiecke und Ba-Phasen als Vierecke eingetragen; schwarz ausgefüllte Symbole bezeichnen klassische Zintl-Phasen, deren Strukturen sich nach dem Zintl-Konzept verstehen lassen, und für die die berechneten Zustandsdichten (Pseudo)Bandlücken zeigen. In den mit grauen Symbolen gekennzeichneten Verbindungen liegen planare Al/Ge-Koordinationen vor, die

Verbindungen sind nicht exakt elektronenpräzise, und die kurzen Al-Ge/Al-Al-Abstände weisen auf das Vorliegen von Mehrfachbindungsanteilen hin. Phasenbreiten sind als breite Linien eingetragen. Zunächst fällt auf, dass alle bislang bekannten Verbindungen – mit Ausnahme der hier vorgestellten Phasen – auf oder oberhalb der Linie A^{II}-AlGe, d. h. auf der elektronenreichen Seite des Systems liegen. Direkt auf diesem Schnitt, d. h. bei einem Al : Ge-Verhältnis von 1 : 1, finden sich häufig Zusammensetzungen, die für mehrere oder alle Erdalkalimetalle stabil und isotyp sind. Mit zunehmendem *A*-Gehalt nimmt auf dieser Linie erwartungsgemäß die Dimensionalität der Al/Ge-Polyanionen ab: Die Al/Ge-reichen Verbindungen $A^{II}Al_2Ge_2$ (Tetraederraumnetze) sind elektronenpräzise, die Phasen $A^{II}AlGe$ (AlB_2-Variante) enthalten planare zweidimensionale Anionen, und die Al-Germanide $A_3^{II}Al_2Ge_2$ (Ta_3B_4-Variante) planare Ketten aus Sechsringen. Die beiden nicht elektronenpräzisen Verbindungsgruppen $A^{II}AlGe$ und $A_3^{II}Al_2Ge_2$ zeigen dabei deutliche Al/Ge-Phasenbreiten, die auch für die planaren Ketten im AGe (CrB-Typ) nachgewiesen werden konnten. Alle nicht exakt elektronenpräzisen Phasen mit planarer Al/Ge-Koordination bilden abhängig vom Erdalkalimetall singuläre Strukturen aus und liegen im grau eingezeichneten Bereich *A*Ge-$AAl_{0.5}Ge_{0.5}$-*A*AlGe-AGe_2. Einzig die Strontium-Verbindung $Sr_3Al_2Ge_4$ folgt aus dieser Gruppe dem Zintl-Konzept. Die Strukturen der beiden Ge-reichen Ba-Verbindungen $Ba_5Al_2Ge_7$ und $Ba_7Al_4Ge_9$ zeigen neben der planaren Al/Ge-Koordination die Bauelemente von Wade-Clustern.

Die neuen Vertreter des $Ca_{11}Ga_7$-Typs, die hier wegen der röntgenographisch nicht möglichen Unterscheidung von Ga und Ge nicht weiter diskutiert werden können, und die Titelverbindung bilden die deutlich Erdalkalimetall-reichsten Phasen der ternären Systeme. Der hohe Erdalkalimetall-Gehalt bedingt strukturell eine klare Separation und elektronisch eine vergleichsweise hohe Ladung der Anionen. Ähnlich wie auch bei den Al-reichen Stanniden und Plumbiden $Ba_5(Al/Ga)_5(Sn/Pb)$ [21], die sich als chemische Zwillinge von $Ba_3(Al/Ga)_5$ und $Ba_2(Sn/Pb)$ beschreiben lassen, handelt es sich bei den hier beschriebenen neuen polaren intermetallischen Phasen ebenfalls um „Doppelsalze“, hier gemäß ionischer Zerlegung (s. Pfeil in Abb. 4) nach $Sr_{14}[Al_4]_2[Ge]_3 \rightarrow 14Sr^{2+} + 2[Al_4]^{8-} + 3[Ge]^{4-}$ um Aluminid-Germanide, in deren Strukturen die Bauelemente der binären Randphasen „SrAl“ (bzw. Sr_8Al_7 [8]) und Sr_2Ge durch Sr-Kationen voneinander separiert vorliegen.

Dank

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

[1] W. Harms, M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 177.
[2] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 1059.
[3] B. Eisenmann, M. Wendorff, M. Rhode, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
[4] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 1071.
[5] N. L. Kutsenok, T. I. Yanson, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Metally* **1987**, *2*, 204.
[6] M. L. Fornasini, F. Merlo, *Z. Kristallogr.* **1989**, *187*, 111.
[7] M. Wendorff, C. Röhr, *J. Alloys Compd.* (im Druck).
[8] M. L. Fornasini, *Acta Crystallogr.* **1983**, *C39*, 943.
[9] N. B. Manyako, O. S. Zarechnyuk, T. I. Yanson, *Kristallografiya* **1987**, *32*, 339.
[10] A. Widera, B. Eisenmann, H. Schäfer, K. Turban, *Z. Naturforsch.* **1977**, *32b*, 1592.
[11] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
[12] E. Gelato, E. Parthé, STRUCTURE TIDY, Program to standardize structure data, University of Geneva, Geneva (Switzerland) **1986**.
[13] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
[14] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 418229 angefordert werden (E-mail: crysdata@fiz – karlsruhe.de).
[15] 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, Technische Universität Wien, Wien (Austria) **2001**.
[16] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.

[17] R. W. F. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory.* Clarendon Press, Oxford, **1994**.
[18] B. Eisenmann, H. Schäfer, K. Turban, *Z. Naturforsch.* **1975**, *30b*, 677.
[19] S. Sevov, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1993**, *103*, 114.
[20] M. Wendorff, C. Röhr, In *IXth European Conference on Solid State Chemistry, (Stuttgart)* **2003**, P 132, P 132.
[21] K. Guttsche, A. Rosin, M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2006**, *61b*, 846.
[22] M. N. Burnett, C. K. Johnson, ORTEP-III, ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (USA) **1996**.
[23] L. W. Finger, M. Kroeker, B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 188.