Der quasibinäre Schnitt $\text{La}_3\text{In}_5\text{-La}_3\text{Pb}_5$

Caroline Röhr

► To cite this version:

Caroline Röhr. Der quasibinäre Schnitt $\text{La}_3\text{In}_5\text{-La}_3\text{Pb}_5$. Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2009, 636 (2), pp.368. 10.1002/zaac.200900402 . hal-00536832

HAL Id: hal-00536832

<https://hal.science/hal-00536832>

Submitted on 17 Nov 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Zeitschrift für Anorganische und
Allgemeine Chemie

Der quasibinäre Schnitt $\text{La}_3\text{In}_5\text{-La}_3\text{Pb}_5$

Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.200900402
Wiley - Manuscript type:	Research Report
Date Submitted by the Author:	25-Aug-2009
Complete List of Authors:	Röhr, Caroline; Universität Freiburg, Anorganische und analytische Chemie
Keywords:	Indides, Plumbides, Lanthanum, Intermetallic compounds, Electronic Structure

Der quasibinäre Schnitt $\text{La}_3\text{In}_5 - \text{La}_3\text{Pb}_5$: Synthesen, Strukturchemie, Phasenbreiten und chemische Bindung

The Pseudobinary Section $\text{La}_3\text{In}_5 - \text{La}_3\text{Pb}_5$

Synthesis, Structural chemistry, Phases Widths and Chemical Bonding

Ines Dürr und Caroline Röhr*

Freiburg, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am

Professor Hans-Jörg Deiseroth zum 65. Geburtstag gewidmet

Abstract. The synthetic, crystallographic and bond theoretical study of the ternary mixed lanthanum indides/plumbides of the quasibinary section $\text{La}_3\text{In}_5 - \text{La}_3\text{Pb}_5$ allows to explore the crystal chemistry of 3:5 polar intermetallic compounds in the electronic region between 24 and 29 valence electrons per formula unit (v.e./f.u.). All compounds of this nearly continuous series exhibiting two different structure types have been prepared in pure phase from stoichiometric melts of the elements. The Pu_3Pd_5 structure type (orthorhombic, space group $Cmcm$, $Z = 4$) with slightly distorted *nido* type square pyramidal $(\text{In}/\text{Pb})_5$ clusters is stable from the known binary compound La_3In_5 (24 v.e./f.u., electron precise clusters In_5^{9-} after Wade) up to the composition $\text{La}_3\text{In}_{3.8}\text{Pb}_{1.2}$ (25.2 v.e./f.u.) ($a = 1049.99(8)$, $b = 838.76(7)$, $c = 1053.74(6)$ pm, $R1 = 0.0528$). The stability range of the second structure type, $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ (tetragonal, space group $I4/mcm$, $Z = 4$), starts at slightly higher lead proportions at the composition $\text{La}_3\text{In}_{3.7}\text{Pb}_{1.3}$ ($a = 873.4(2)$, $c = 1214.6(4)$ pm, $R1 = 0.0585$). Several crystals with increasing lead content ($\text{La}_3\text{In}_{2.3}\text{Pb}_{2.7}$: $a = 874.32(8)$, $c = 1227.56(8)$ pm, $R1 = 0.0226$; $\text{La}_3\text{In}_{1.3}\text{Pb}_{3.7}$: $a = 876.61(6)$, $c = 1226.69(9)$ pm, $R1 = 0.0755$; La_3InPb_4 ($a = 878.72(6)$, $c = 1237.44(6)$ pm, $R1 = 0.0339$) up to the border composition $\text{La}_3\text{In}_{0.8}\text{Pb}_{4.2}$ ($a = 880.05(7)$, $c = 1238.2(1)$ pm, $R1 = 0.0553$) have also been characterized via single crystal structure analysis. According to the anionic building blocks of this structure type, isolated $[\text{Ge}/\text{Pb}]^{4-}$ anions and heavily puckered 4.8^2 nets of three-bonded In/Pb atoms (*i.e.* $[\text{In}^{2-}(\text{Pb}^-)_3]$ after Zintl), this border composition exactly fits the Zintl electron count. A final compound of this series, the binary phase La_3Pb_5 is not known. Simple electron counting rules (Zintl concept, together with Wade's rules) hold only for the border compounds of the two structure types, La_3In_5 and La_3InPb_4 . Their validity and the details of the chemical bonding are thus evaluated in an accompanying computational study, where the electronic band structures of the binary compounds La_3In_5 and La_3Sn_5 (Pu_3Pd_5 structure type) and the model system ' La_3Pb_5 ' (calculated using the crystal data of La_3InPb_4) are calculated using FP-LAPW band structure methods.

Keywords: Indides, Plumbides, Lanthanum, Intermetallic compounds, Electronic Structure

* Prof. Dr.-Ing. Caroline Röhr

Institut für Anorganische und Analytische Chemie

Universität Freiburg

Albertstr. 21

D-79104 Freiburg

caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de

Einleitung

Die binären Erdalkalimetall-Tetrelide $A_3\text{Sn}_5$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}$) und Ba_3Pb_5 [1–4] (jeweils mit 26 Valenzelektronen/Formeleinheit, VE/FE) kristallisieren im Pu_3Pd_5 -Strukturtyp [5]. Bereits bei geringer Substitution der Tetrel-Elemente durch Triele wie Ga oder In läßt sich dieser Strukturtyp, dann zwischen 25 und 26 VE/FE, auch in vielen anderen Systemen stabilisieren, in denen die entsprechenden binären Tetrelide $A_3M_5^{\text{IV}}$ entweder nicht bekannt (z.B. $\text{Ba}_3\text{In}_{0.7}\text{Ge}_{4.3}$ oder $\text{Ba}_3\text{Ga}_{0.7}\text{Si}_{4.3}$ [6]) oder nicht isotyp (z.B. $\text{Sr}_3\text{In}_{0.7}\text{Pb}_{4.3}$ [7]) sind. Insgesamt erstreckt sich der elektronische Stabilitätsbereich des Pu_3Pd_5 -Typs jedoch über den weiten Bereich von 29 VE/FE z.B. in La_3Sn_5 [4] über die o.g. Erdalkalimetall-Tetrelide und gemischten Triel/Tetrel-ide mit 26 bis 25 VE/FE bis zum Lanthan-Indid La_3In_5 [8] mit nur 24 VE/FE. Einzig La_3In_5 ist dabei nach Wade formal elektronenpräzise, die 24 Valenzelektronen des Clusters In_5^{9-} entsprechen der in der Struktur vorliegenden *nido*-Form (quadratische Pyramiden) des Anions. Für die elektronenreicheren Verbindungen sind in der Literatur eine Reihe von Ansätzen beschrieben, diese elektronische Flexibilität mit den geringen strukturellen Verzerrungen des *nido*-Anions (z.B. in die für VE/FE = 26 elektronenpräzise *arachno*-Form [3,4] oder in die für VE/FE = 28 nach Zintl elektronenpräzise Barrelan-Form [9]) bzw. durch Kondensation der entsprechenden Cluster zu korrelieren. Da die *M*-Partner Indium und Zinn in den beiden Randphasen des elektronischen Stabilitätsbereiches, La_3In_5 und La_3Sn_5 , röntgenographisch nicht unterschieden werden können, wurde zur Analyse der elektronischen (und wegen des etwas größeren Radius von Blei auch geometrischen) Stabilität des Pu_3Pd_5 -Typs zunächst der isovalenzelektronische quasibinäre Schnitt $\text{La}_3\text{In}_5 - \text{La}_3\text{Pb}_5$ untersucht. Über weite Bereiche x in $\text{La}_3\text{In}_x\text{Pb}_{5-x}$ tritt mit dem $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Strukturtyp [10] dabei zunächst unerwartet ein zwar bekannter, aber extrem seltener Strukturtyp auf.

Ergebnisse und Diskussion

Synthesen

Die Titelverbindungen des quasibinären Schnittes $\text{La}_3\text{In}_5 - \text{La}_3\text{Pb}_5$ wurden aus stöchiometrischen Anteilen der Elemente in Schmelzreaktionen röntgenographisch phasenrein erhalten (s. Experimenteller Teil). Ausgehend vom binären Lanthan-Indid ist auf dem quasibinären Schnitt $\text{La}_3\text{In}_5 - \text{La}_3\text{Pb}_5$ bis zu einem Bleigehalt von 1.2 (d.h. bis zu einer Valenzelektronenzahl/Formeleinheit VE/FE von 25.2) der Pu_3Pd_5 -Typ stabil. Der Stabilitätsbereich des $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Strukturtyps schließt sich unmittelbar an und beginnt bei einem Bleigehalt x von 1.35. Er reicht über einen weiten Bereich bis zu einer Grenzzusammensetzung von $\text{La}_3\text{In}_{0.8}\text{Pb}_{4.2}$. Eine binäre Bleiverbindung La_3Pb_5 ist dagegen unbekannt.

Strukturbeschreibungen

Pu_3Pd_5 -Typ: Die Phasen im engen Bereich zwischen La_3In_5 (VE/FE = 24, [8]) und $\text{La}_3\text{In}_{3.8}\text{Pb}_{1.2}$ (25.2 VE/FE) kristallisieren – wie die binären Erdalkalimetall-Tetrelide $A_3\text{Sn}_5$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}$) und Ba_3Pb_5 [3,4] (VE/M = 26) und zahlreiche gemischte ternäre Ba-Triell/Tetrel-ide $\text{Ba}_3[(\text{Ga}/\text{In})(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})]_5$ (VE/M = 25 - 26) [5] im Pu_3Pd_5 -Typ.

In Abbildung 1 links ist exemplarisch für diese Struktur ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{La}_3\text{In}_{4.1}\text{Pb}_{0.9}$ in zwei verschiedenen Orientierungen dargestellt. Die *nido*- M_5 -Cluster mit *mm2*-Punktsymmetrie (Abb. 1 rechts) sind leicht verzerrte quadratische Pyramiden, in denen $M(1)$ und $\text{In}(3)$ als Basis- und $\text{In}(2)$ als Spitzen-Atome fungieren. Die Lage $M(1)$ kann etwa bis zur Hälfte durch Blei substituiert werden. Die Intracuster-Abstände (Abb. 1 sowie Tab. 2) in der quadratischen Basis (Bezeichnung a) bilden sowohl in La_3In_5 als auch in der ternären Phase $\text{La}_3\text{In}_{3.8}\text{Pb}_{1.2}$ die kürzesten Bindungen (301.4 bzw. 306.0 pm). Die beiden weiteren In/Pb-In bzw. In-In-Bindungen innerhalb des Clusters sind mit 313.6 (Bez. b) bzw. 320.1 pm (c) dagegen schon deutlich länger. Die M_5 -Cluster sind mit Inter-Cluster-Abständen u von 338.4 pm (dünne graue Stäbe in Abb. 1) bereits deutlich separiert, besonders im Vergleich mit der elektronenreicheren isotypen Struktur von La_3Sn_5 , wo der kürzeste Inter-Cluster-Abstand mit 316.2 pm sogar kürzer ist als der Intra-Cluster-Kontakt c (s.u.). Die dreibindigen Atome In/Pb(1) und $\text{In}(3)$ sind zusätzlich von sechs, das vierbindige Spitzenatom der Pyramide von fünf Lanthan-Atomen koordiniert. Die entsprechenden La-In/Pb-Abstände liegen zwischen 319.2 und 365.6 pm (Tab. 2).

$\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Typ: Über weite Bereiche des quasibinären Schnittes $\text{La}_3\text{In}_5 - \text{La}_3\text{Pb}_5$ ist der bei beiden Randkomponenten unbekannte $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Strukturtyp [10] stabil. Die Struktur enthält zwei kristallographische In/Pb-Lagen: Die Atome der 16*l*-Lage $M(1)$ (im Muttertyp In, hier In/Pb) bilden zwei stark gewellte 4.8^2 -Netze pro Elementarzelle, die in Abbildung 2 rechts in Aufsicht, links in der Elementarzelle dargestellt sind. Die M - M -Abstände innerhalb der Netze (Bindungen mit der Bezeichnung a und b) betragen zwischen 296.9 pm (Bdg. a der In-reichen Phase) und 316.1 pm (Bdg. b der Pb-reichen Phase) (Tab. 3). Die Koordinationssphäre der In/Pb-Atome der Schichten wird durch sechs Lanthan-Atome vervollständigt, die Abstände zwischen 329.2 (d) und 397.2 pm (g) aufweisen (s. Abb. 2 rechts sowie Tab. 3). Die Bindungswinkel $\angle_{M-M-M}$ an den dreibindigen Indium/Blei-Atomen dieser 4.8^2 -Netze betragen 74 (a- $M(1)$ -a) bzw. 104.28° (a- $M(1)$ -b). Die Wellung der Netze ist damit so stark, dass die Vierringe alternativ auch als stark gestauchte Tetraeder beschrieben werden können, die über die In-In-Kontakte b miteinander verknüpft sind. Die durch die Stauchung der Tetraeder geöffneten Kanten (Bez. u) weisen jedoch In/Pb-In/Pb-Abstände von ca. 358 pm auf, entsprechen keinerlei bindenden Wechselwirkungen und tragen auch keine bindungskritischen Punkte der Elektronendichte (s.u.). Die Zentren der Vierringe/gestauchten Tetraeder befinden sich auf der kristallographischen Lage 4*b* ($\bar{4}2m$ -Symmetrie). Die beiden Netze pro Elementarzelle liegen auf den Höhen $z \approx \frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ und sind entsprechend der Symmetrie der Raumgruppe um $\frac{1}{2}$ in *a* und *b* gegeneinander versetzt. Im Zentrum der Achtringe befinden sich die La(2)-Atome (Wyckoff-Lage 4*a*, 422-Punktsymmetrie). Die In/Pb-Atome der zweiten Anionen-Position $M(2)$ (im Muttertyp Ge) besetzen die Position 4*c* und sind verzerrt oktaedrisch von zwei La(1)- und vier La(2)-Kationen koordiniert (graue Polyeder in Abb. 2 links). Diese (In/Pb) La_6 -Oktaeder sind leicht entlang der tetragonalen *c*-Achse gestaucht, die kurzen axialen La(2)- $M(2)$ -Abstände (Bez. h) betragen zwischen 303.6 und 309.5 pm, die längeren

äquatorialen Kontakte (Bez. i) liegen zwischen 327.6 und 331.0 pm. Mit dem Bleigehalt der Lagen nehmen die Atomabstände wegen des etwas größeren metallischen Radius von Pb (175 pm) gegenüber In (166 pm, Werte nach Gschneidner und Waiber [11]) erwartungsgemäß zu. Die zweite Koordinationssphäre der $M(2)$ -Atome besteht aus einem Würfel aus $M(1)$ -Atomen, von denen vier zum Achtring oberhalb, vier zum Achtring unterhalb des Oktaeders gehören (Gesamtkoordinationszahl $0+6+8$). Die Abbildung 2 links und Mitte zeigt, dass die (In/Pb) La_6 -Oktaeder in den Verbindungen $\text{La}_3\text{In}_x\text{Pb}_{5-x}$ mit $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Struktur über alle Ecken miteinander verknüpft sind. Im Unterschied zum entsprechenden Aristotyp, der Perowskit-Struktur (bzw. deren Antiperowskit-Variante) sind die Oktaeder um eine Achse (in der Untergruppe ist dies die tetragonale c -Achse) abwechselnd um 30° gegeneinander verdreht. Dadurch erniedrigt sich die Symmetrie von $Pm\bar{3}m$ über $P4/mmm$ (translationengleicher Übergang vom Index 3) nach $I4/mcm$ (k2-Übergang). Die Gesamtstruktur von $\text{La}_3\text{In}_x\text{Pb}_{5-x}$ kann demzufolge mittels Gruppe-Untergruppe-Beziehung [12] an die Perowskit-Struktur angeschlossen werden, indem die La-Atome den O-Positionen, die $M(2)$ -Atome den Ti-Positionen und die Zentren der $[\text{Pb}/\text{In}(1)]_4$ -Vierringe den Ca-Lagen entsprechen. Der vollständige Symmetriestammbaum hierzu ist in Abbildung 3 wiedergegeben.

Phasenbreiten und Valenzelektronenzahlen

Mit der systematischen Untersuchung der Strukturchemie des quasibinären Schnittes $\text{La}_3\text{In}_5 - \text{La}_3\text{Pb}_5$ lassen sich die Stabilitäten intermetallischer Phasen der Zusammensetzung 3:5 in einem elektronischen Bereich zwischen 24 und 29 Valenzelektronen/Formeleinheit vorteilhaft untersuchen, da sich In und Pb einerseits problemlos röntgenographisch voneinander unterscheiden lassen, die beiden Elemente sich aber andererseits bezüglich ihrer Größen noch nicht sehr gravierend unterscheiden. Die Untersuchung der Lanthan-Systeme ergänzt und erweitert die Arbeiten zu gemischten Triel/Tetrel-iden der Erdalkalimetalle, bei denen die genannte Zusammensetzung einen Valenzelektronenbereich von 21 (z.B. Ba_3Al_5 [13], $\text{Sr}_3\text{In}_5 - \text{Sr}_3\text{In}_4\text{Pb}$ [7]) bis 26 VE/FE [6] überstreicht und sich damit mit dem des hier untersuchten La-Systems überschneidet. Entsprechend treten zahlreiche Analogien wie z.B. die Häufigkeit des Pu_3Pd_5 -Typs auf.

Dieser Strukturtyp ist ausgehend von La_3In_5 (VE/FE = 24) auf dem hier untersuchten quasibinären Schnitt bis zu etwa einem weiteren Valenzelektron pro Formeleinheit (bis $\text{La}_3\text{In}_{3.8}\text{Pb}_{1.2}$, 25.2 VE/FE) stabil. Eine vergleichbare Elektronenzahl wird – dann ausgehend von den elektronenreicheren 26-Elektronensystemen der reinen Tetrelide $A_3^{\text{II}}M_5^{\text{IV}}$ – auch in den zahlreichen gemischten Erdalkalimetall-Triell/Tetrel-iden erreicht [6, 7]. Der in den Erdalkalimetall-Systemen nicht bekannte $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Typ ist grundsätzlich nicht sehr häufig. Außer im Muttertyp (mit VE/FE = 27) wurde er bislang nur für die abgeleiteten quaternären Varianten $\text{La}_3\text{In}_{4-x}\text{Sn}_x\text{Ge}$ mit $x = 1 - 3$ [10] beobachtet. Er tritt damit im Bereich der Valenzelektronenzahlen zwischen 25 und 28 auf; das Limit der klassischen Zintl-Phase $\text{La}_3\text{InSn}_3\text{Ge}$ mit dreibindigen In/Sn-Atomen (In^{2-} bzw. Sn^-) und isolierten, edelgasisosteren Ge^{4-} -Ionen wird damit exakt erreicht. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der Phasenbreite dieses

Strukturtyps im System $\text{La}_3\text{In}_x\text{Pb}_{5-x}$: Die Struktur tritt ab einer Grenzzusammensetzung x von 3.7, entsprechend $\text{VE/FE} = 25.3$, auf und ihr Stabilitätslimit auf der Elektronen-, d.h. Blei-reichen Seite liegt nur wenig über der formal elektronenpräzisen Zusammensetzung von 28 VE/FE bei $x = 0.8$ (28.2 VE/FE).

Elektronische Strukturen, Chemische Bindung

Um die chemische Bindung und die o.g. elektronischen Stabilitätsbereiche der beiden auftretenden Strukturtypen näher analysieren zu können, wurden für die bekannte binäre Randverbindung des untersuchten Schnittes, La_3In_5 , und für das isotype Stannid La_3Sn_5 (jeweils Pu_3Pd_5 -Struktur) einerseits, sowie für die mit den Koordinaten von $\text{La}_3\text{Pb}_4\text{In}$ berechnete Modellverbindung ' La_3Pb_5 ' andererseits Bandstrukturechnungen auf DFT FP-LAPW-Niveau durchgeführt (Details s. *Experimenteller Teil* sowie Tab. 7). Die elektronischen Strukturen der Phasen mit Pu_3Pd_5 -Typ sind dabei qualitativ in guter Übereinstimmung mit EHTB- [4] bzw. auch den LMTO-ASA-Rechnungen [9] für Eu_3Ge_5 .

Die berechneten totalen Zustandsdichten (tDOS; jeweils oben) und die partiellen La/In/Sn/Pb-Zustandsdichten (pDOS; jeweils unten) sind für alle drei Verbindungen in Abbildung 4 zusammengestellt. Die Existenzbereiche der beiden Strukturtypen sind hierbei jeweils als graue Balken gekennzeichnet. In allen drei Beispielen, besonders ausgeprägt bei den beiden Tetreliden, sind die M - s - und die M - p -artigen Bänder deutlich voneinander separiert. Die M - s -Zustände sind in allen drei Fällen in der Summe nichtbindend, für die Bindung innerhalb der Anionen sind M - p -Zustände verantwortlich. Im Vergleich zu den isotypen Erdalkalimetall-Tetreliden [6, 7] tragen La- d -Zustände sehr wesentlich zur chemischen Bindung bei. Die auf die Lageabhängigkeit normierten partiellen Zustandsdichten von Lanthan (dünne Linien in Abb. 4) übersteigen besonders an der Valenzbandoberkante z.T. sogar sehr deutlich die partiellen M -Anteile. Entsprechend zeigen sich – ebenfalls im deutlichen Unterschied zu den Erdalkalimetall-Verbindungen – ausgeprägte bindungskritische Punkte zwischen La und In/Sn/Pb (s.u.) und die nach dem Bader-Formalismus berechneten Ladungen von Lanthan weichen mit Werten um +1.1 (Tab. 7) sehr deutlich von der formalen Ladung von +3 ab. Die Bader-Ladungen von Lanthan sind vergleichbar mit denen der Erdalkalimetall-Kationen in den isotypen Verbindungen wie z.B. Ba_3Sn_5 [6]. Trotz dieser hohen Lanthan-Anteile unter E_F zeigen die totalen Zustandsdichten jeweils Minima bei Elektronenzahlen, die sich nach dem Zintl-Konzept bzw. dem um die Wade-Regeln erweiterten Zintl-Konzept dann erklären lassen, wenn Lanthan formal als Kation der Ladung +3 in die Berechnungen einbezogen wird. Diese Minima sind jedoch gegenüber den Zustandsdichten der Erdalkalimetall-Verbindungen erwartungsgemäß sehr viel weniger deutlich ausgeprägt [6].

Im Fall des $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Typs läßt sich das deutliche Minimum der totalen Zustandsdichte bei 28 VE/FE (s. Abb. 4 unten) direkt mit dem Zintl-Konzept verstehen: Die Verbindung La_3InPb_4 nahe Grenzzusammensetzung des hier untersuchten Schnittes ($\text{La}_3\text{In}_{0.8}\text{Pb}_{4.2}$) ist entsprechend der ionischen Formulierung $\text{La}_3[(3b)\text{In}^{2-}(3b)\text{Pb}_3^-][(0b)\text{Pb}^{4-}]$

elektronenpräzise. Die vorliegenden Abweichungen zu geringeren Elektronenzahlen sind deutlich gravierender als bei den Erdalkalimetall-Indiden wie z.B. für das Paar $\text{Sr}_3\text{In}_5 - \text{Sr}_3\text{In}_4\text{Pb}$ [7].

Im Pu_3Pd_5 -Strukturtyp sind die Bindungsverhältnisse etwas komplexer [6,9]. Abhängig von der jeweiligen Form des Anions lassen sich mit einfachen Konzepten Stabilitäten (und Minima der tDOS) bei 24, aber auch bei 28 VE/FE erklären:

Isolierte *nido*-Cluster sind nach Wade gemäß $[\text{In}_5]^{9-}$ (wie z.B. in La_3In_5) bei 24 VE/FE elektronenpräzise. Während die berechneten Zustandsdichten bei dieser Elektronenzahl im Fall von La_3In_5 lediglich ein wenig ausgeprägtes lokales Minimum zeigen, ist dieses in der berechneten tDOS von La_3Sn_5 sehr deutlich erkennbar, liegt aber entsprechend der höheren Valenzelektronenzahl weit unterhalb der Fermienergie (Abb. 4 Mitte). Die COOP einer einfachen EHTB-Rechnung von Sr_3Sn_5 [4] (26 VE/FE) zeigt, dass bei der Erhöhung der Valenzelektronenzahl von 24 auf 26 sowohl bindende Sr-Sn- auch auch antibindende Sn-Sn-Zustände populiert werden. Bei letzteren handelt es sich nach einem einfachen MO-Modell des Anions [3] um ein π^* -Orbital in der quadratischen Basis des Anions. Damit in Übereinstimmung steht, dass von La_3In_5 (24 VE/FE) zu $\text{La}_3\text{In}_{3.8}\text{Pb}_{1.2}$ (25.2 VE/FE) die Bindungslänge a in der Pyramidenbasis von 301.4 auf 306.0 pm leicht steigt.

Sowohl für La_3In_5 als auch für La_3Sn_5 tritt, gut vergleichbar auch mit einer EHTB-Rechnung [4], ein sehr viel ausgeprägteres Minimum der tDOS bei 28 VE/FE auf. Auch partielle Substitution von Sn in La_3Sn_5 durch Aluminium ist etwa bis zu dieser Valenzelektronenzahl von 28 möglich. Dieser elektronenreiche Fall wird anhand der Struktur von La_3Sn_5 (29 VE/FE) verständlich: Berücksichtigt man hier nur Sn-Sn-Bindungen bis *ca.* 310 pm (a , b), so resultiert die Struktur eines Barrelian-artigen Anions, das gemäß Sn_5^{8-} aus zwei dreibindigen Brückenköpfen (Sn^-) und drei zweibindigen Sn^{2-} -Brücken besteht. Dieses Anion lässt sich sehr leicht aus dem *nido*-Cluster M_5 erhalten, indem lediglich die Bindung c (wie z.B. in La_3Sn_5 mit 324 pm) verlängert wird und damit zwei der vier Kanten der quadratischen Pyramide geöffnet werden. Die detaillierte Analyse der Kristall- und der elektronischen Struktur der isotypen Verbindung Eu_3Ge_5 [9] zeigt, dass diese Verzerrung offensichtlich auch bereits bei diesem 26-Elektronensystem auftritt. Obwohl die Aufweitung der Bindungen c auch in der Europiumverbindung nicht sehr gross ist (a , b : 263 pm; c : 274 pm) zeigt eine Topologieanalyse der ELF (berechnet auf der Basis einer LMTO-ASA-Bandstrukturrechnung), dass im Bereich der Bindung c kein Attraktor zu finden ist.

Ausgehend von diesen mit einfachen Konzepten verifizierbaren elektronisch bedingten Stabilitäten des Pu_3Pd_5 -Typs bei 24 und 28 VE/FE zeigt die Häufigkeit verschiedener gemischter Triel/Tetrel-ide sowohl von Lanthan als auch der Erdalkalimetalle (z.B. Sr_3InPb_4 [7]) eine gewisse Stabilität bei einer Elektronenzahl von *ca.* 25 VE/FE. Das zugehörige Minimum in der tDOS ist in Abbildung 4 oben für La_3In_5 ebenfalls recht deutlich erkennbar und entspricht der Stabilitätsgrenze des Pu_3Pd_5 -Typs im System $\text{La}_3\text{In}_5 - \text{La}_3\text{Pb}_5$.

Mittels Topologieanalysen der berechneten Elektronendichten (AIM nach Bader [14])

wurden für alle drei Verbindungen die bindungskritischen Punkte sowie die Ladungsverteilung berechnet. Die Bader-Ladungen von Lanthan liegen dabei fast unabhängig vom Bindungspartner im engen Bereich zwischen +1.08 und +1.16 (Tab. 7). Entsprechend der deutlichen Valenzdisproportionierung in 3- und 0-bindige In/Pb-Atome sind die Ladungen der beiden *M*-Positionen in La_3InPb_4 mit $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Struktur deutlich unterschiedlich und entsprechen tendenziell den Erwartungen (isoliertes $\text{Pb}(1)$: -1.11; (3b) $\text{In}(2)$: -0.58). In den Verbindungen mit Pu_3Pd_5 -Struktur sind die vierbindigen Spitzenatome der Pyramide etwas weniger negativ geladen als die Atome der quadratischen Basisfläche.

In beiden Strukturtypen ist für die hier untersuchten Verbindungen des Schnittes $\text{La}_3\text{In}_5 - \text{La}_3\text{Pb}_5$ die Elementverteilung auf den verschiedenen *M*-Positionen in Übereinstimmung mit den für die Randverbindungen berechneten Ladungsverteilungen innerhalb der Anionen: Im Fall des Pu_3Pd_5 -Typs von La_3In_5 besetzt das elektronenreichere Element Blei ausschließlich die Position mit der größten negativen Partialladung, *M*(1). In La_3Pb_5 mit $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Struktur wird umgekehrt das elektronenärmere Element Indium zuerst auf die Lage *M*(1) des gewellten Schichtanions, d.h. die Position mit der deutlich weniger negativeren Ladung, eingebaut. Erst bei sehr hoher Indium-Substitution erfolgt auch eine Besetzung der isolierten *M*(2)-Position.

Die Valenzelektronendichten der Sattelpunkte auf den *M-M*-Bindungsachsen innerhalb den Anionen (Abstände mit den Bezeichnungen a, b und c) sind mit Werten $\rho_{\text{BCP}}^{\text{a-c}}$ von 0.24/0.22 $\text{e}^- \cdot 10^{-6}\text{pm}^{-3}$ (für Sn/In) in den Lanthan-Metalliden nur noch wenig größer oder sogar vergleichbar mit den bindungskritischen Punkten zwischen La und *M* (bis $\rho_{\text{BCP}} = 0.184 \text{ e}^- \cdot 10^{-6}\text{pm}^{-3}$ in La_3Sn_5 und 0.244 in ' La_3Pb_5 '; Tab. 7 unten; Buchstabenkennung d bis k). Bei den Erdalkalimetall-Metalliden der gleichen Strukturfamilie sind die Unterschiede zwischen Intra-Cluster *M-M*- und den A^{II} -*M*-Wechselwirkungen dagegen noch sehr deutlich ausgeprägt (z.B. Ba_3Sn_5 mit Pu_3Pd_5 -Struktur: $\rho_{\text{BCP}}^{\text{a}} = 0.26$ und $\rho_{\text{BCP}}^{\text{d-k}} = 0.096 - 0.121 \text{ e}^- \cdot 10^{-6}\text{pm}^{-3}$). Diese starken La-*M*-Bindungen werden auch aus den hohen pDOS-Anteilen von Lanthan unter E_{F} , die sowohl *p*- als auch *d*-Anteile enthalten, deutlich. Sie überlagern elektronisch bedingte Strukturänderungen im Anionen und erschweren die Interpretation der Cluster-Verzerrungen und -geometrien mit einfachen Bindungsmodellen.

Für die beiden Phasen mit Pu_3Pd_5 -Typ sind die Elektronendichtekarten zweier verschiedener Schnitte durch das Anion in Abbildung 5 dargestellt. Im Vergleich zu den Erdalkalimetallverbindungen [7] werden die o.g. bindungskritischen Punkte zwischen den Kationen und *M* deutlich. Diese weisen – besonders im Fall von La_3In_5 (Abb. 5 oben) – nur wenig geringere Elektronendichten auf als die der *M-M*-Bindungen a, b und c. In der elektronenreichen Verbindung La_3Sn_5 (Abb. 5 unten) sind die Unterschiede in den Bindungslängen und bindungskritischen Punkten für a/c einerseits und b andererseits auffällig. Diese entsprechen der für Eu_3Ge_5 beschriebenen Aufweitung des Kontaktes b gegenüber den Bindungen a und c und damit der bei 28 VE/FE elektronenpräzisen Barrelan-Form des Anions. Sogar der Inter-Cluster *M-M*-Abstand u in La_3Sn_5 ist mit 316.2 pm ($\rho_{\text{BCP}}^{\text{u}} = 0.204 \text{ e}^- \cdot 10^{-6}\text{pm}^{-3}$) noch kürzer als c. Die-

se M - M -Wechselwirkung zwischen den Clustern ist hier allerdings stärker als in allen elektronenärmeren Verbindungen wie z.B. La_3In_5 oder Ba_3Sn_5 .

Für La_3Pb_5 als Modell von La_3InPb_4 ist in Abbildung 6 die Isofläche der Valenzelektronendichte für $\rho_{\text{VAL}} = 0.18 \text{ e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ dargestellt. Im Bereich der gewellten Pb-Netze liegen bindungskritische Punkte auf den Kontakten a und b, die deutlich längeren Diagonalen der gewellten Vierringe (Bez. u, *ca.* 358 pm) zeigen dagegen keine bindungskritischen Punkte. In der Abbildung 6 wird auch die starke Wechselwirkung h zwischen $\text{Pb}(2)$ und den axialen $\text{La}(2)$ -Atomen deutlich: der Abstand h ist mit nur wenig über 300 pm sehr gering, der ausgeprägte bindungskritische Punkt zeigt mit $\rho_{\text{BCP}}^h = 0.244 \text{ e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ die gleiche Höhe wie die Pb/Pb-Bindungen im 4.8^2 -Netz.

Die Grenze des Existenzbereiches des Pu_3Pd_5 -Typs bei $x = 1.2$ in der Verbindungsreihe $\text{La}_3\text{In}_x\text{Pb}_{5-x}$ scheint primär geometrische Gründe zu haben: Während dieser Strukturtyp beim leichteren Homologen Zinn auch mit 29 VE/FE noch auftritt, ist Blei offensichtlich im Verhältnis zu Lanthan bereits zu groß, La_3Pb_5 ist unbekannt. Vergleichbares gilt, bei ähnlichen Radienverhältnissen, für die Sr-Verbindungen von Zinn und Blei. Da andererseits Ba_3Pb_5 in diesem Strukturtyp kristallisiert, können die schwächeren kovalenten Pb-Pb-Bindungen als Ursache des Strukturwechsels ausgeschlossen werden. Nur die laufenden Untersuchungen der entsprechenden Systeme $\text{La}_3\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}$, $\text{La}_3\text{Al}_x\text{Sn}_{5-x}$ oder $\text{Ca}_x\text{La}_{3-x}\text{Sn}_5$ können Antwort auf die Frage geben, ob der Pu_3Pd_5 -Typ bei günstigen geometrischen Voraussetzungen durchgehend von 24 bis 29 VE/FE stabil ist.

Der ab $x = 1.3$ in $\text{La}_3\text{In}_x\text{Pb}_{5-x}$ auftretende $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Typ ist bei gemischten Erdalkalimetall-Triell/Tetreliden unbekannt. Er wird offensichtlich durch die starken La- M -Bindungen stabilisiert, die in allen Lanthan-Trielliden und -Tetreliden deutlich erkennbar sind. Diese gehen mit einem sehr unvollständigen Elektronenübertrag vom Kationen auf das Anion, einer hohen La-pDOS unterhalb des Fermi-niveaus und mit (im Vergleich zu den Erdalkalimetall-Phasen) grossen Abweichungen von den formal nach Zintl bzw. Wade elektronenpräzisen Zusammensetzungen einher.

Experimenteller Teil

Synthesen

Die Darstellung der gemischten Lanthan-Indide/Plumbide $\text{La}_3\text{In}_x\text{Pb}_{5-x}$ erfolgte in direkten Schmelzreaktionen aus den Elementen Lanthan (ABCR Karlsruhe 99.9%), Indium und Blei (ABCR Karlsruhe, 99.999%) im stöchiometrischen Gesamtverhältnis von 3:5 für La:(In/Pb). Jeweils insgesamt *ca.* 1.5 g der Elemente (genaue Einwaagen s. Tab. 1) wurden dazu unter Argonatmosphäre in Tantal-Tiegel eingewogen und anschließend eingeschweißt. Diese Ampullen wurden in Silit-Rohröfen unter Argon mit 200 K/h auf Maximaltemperaturen (T_{max}) von 1475 bzw. 1675 K erhitzt und ohne Haltezeit mit Abkühlraten von 10 bzw. 20 K/h ($\dot{t}$) wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Charakterisierung der silbermetallisch glänzenden stets optisch homogenen Reguli bezüglich der Phasenzusammensetzung erfolgte anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen der Probenquerschnitte. Hierzu wurden jeweils Teile der Reguli unter Argon fein gemörsert, in Kapillaren von 0.3 mm Durchmesser eingefüllt und auf einem Transmissions-Pulverdiffraktometer-System (STADI P mit linearem PSD der Fa. Stoe & Cie., Darmstadt mit MoK_α -Strahlung) Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Die Diffraktogramme sehr Blei-armer Proben des Schnittes $\text{La}_3\text{In}_5 - \text{La}_3\text{Pb}_5$ lassen sich, bis auf die sehr schwachen Fremdreflexe des Cu_3Au -Typs von $\text{La}(\text{In/Pb})_3$, vollständig mit den berechneten Pulverdiffraktogrammen des Pu_3Pd_5 -Strukturtyps (Tab. 4 und 5) indizieren. Bei einem In-Anteil x zwischen 3.5 und 3 enthalten die Pulverdiffraktogramme der Probenquerschnitte nebeneinander die Reflexmuster des Pu_3Pd_5 - und des $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Strukturtyps. Zusätzlich sind wieder geringe Anteile von $\text{La}(\text{In/Pb})_3$ erkennbar. Ab einem In-Gehalt von x von 2.5 bis zu einer Probenzusammensetzung $\text{La}_3\text{In}_{0.5}\text{Pb}_{4.5}$ entstehen die Phasen mit $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Typ phasenrein. Das aus den Einkristallstrukturanalysen ermittelte In:Pb-Verhältnis stimmt nicht bei allen Proben exakt mit dem der Einwaage überein; die Abweichungen zu etwas geringeren Blei-Gehalten sind vermutlich auf die Bildung geringer Anteile von LaPb_3 bzw. blei-reicher Phasen des Systems $\text{LaIn}_3 - \text{LaPb}_3$ zurückzuführen.

Strukturbestimmungen

Die Strukturbestimmungen der Titelverbindungen erfolgten jeweils auf der Basis von Einkristalldaten, die auf einem Diffraktometer mit ortsempfindlichem Zähler bei Raumtemperatur (s. Tab. 4) aufgenommen wurden. Hierzu wurden die metallisch-silberhell glänzenden Kristalle unter getrocknetem Paraffinöl in Markröhrchen mit einem Durchmesser von 0.1 mm eingeschlossen. Die ermittelten kristallographischen Daten sowie die standardisierten (Programm STRUCTURE TIDY [15]), mittels Least-Squares-Verfahren (Programm SHELXL-97 [16]) verfeinerten Parameter sind in den Tabellen 4 und 5 (Pu_3Pd_5 -Typ) bzw. 6 (Verbindungen mit $\text{La}_3\text{In}_4\text{Pb}$ -Typ) zusammengestellt (s.a. [17]).

Pu_3Pd_5 -Typ: Die Beugungsbilder der Kristalle aus den Indium-reichen Proben zeigten das für den Pu_3Pd_5 -Typ der Randverbindung La_3In_5 [8] charakteristische orthorhombisch C -zentrierte Gitter mit der zusätzlichen systematischen Auslöschungsbedingung

'Reflexe $h0l$ nur vorhanden für $l = 2n$ '. Die Strukturen konnten entsprechend ausgehend von den Parametern des Pu_3Pd_5 -Typs in der Raumgruppe $Cmcm$ verfeinert werden. Die anisotropen Auslenkungsparameter der In(1)-Position zeigten dabei ungewöhnlich kleine Werte, die auf eine partielle Besetzung dieser Lage mit Indium und Blei hinwiesen. In den weiteren Strukturverfeinerungen wurde die $M(1)$ -Position daher zur statistischen Besetzung mit Indium und Blei freigegeben, wobei sowohl die Atompositionen als auch die anisotropen Verschiebungsparameter gemeinsam verfeinert wurden. Eine analoge Teilbesetzung der Positionen In(2) und In(3) mit Blei liegt nicht vor. Die auf diese Weise ermittelten In/Pb-Verhältnisse der Einkristalle stimmten jeweils gut mit den Zusammensetzungen der Proben überein.

$\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Typ: Die Beugungsbilder der Kristalle aus Proben mit einem größeren Bleigehalt zeigten ein tetragonal innenzentriertes Gitter hoher Laueklasse mit der weiteren Auslöschungsbedingung ' $0kl: k, l = 2n$ ', so dass als Raumgruppe $I4/mcm$, $\bar{I}4c2$ und $I4cm$ möglich waren. Diese Raumgruppenauswahl sowie die Abmessungen der Gitterkonstanten wiesen auf eine Isotypie zu $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ [10]. Ausgehend von den Laueparametern dieser Verbindung konnten die Einkristallstrukturen einer Reihe von Phasen im Bereich zwischen $\text{La}_3\text{In}_{4.1}\text{Pb}_{0.9}$ und $\text{La}_3\text{In}_{0.8}\text{Pb}_{4.2}$ verfeinert werden. Die statistisch mit Indium und Blei besetzten Positionen wurden wie oben beschrieben berücksichtigt; abhängig vom In/Pb-Verhältnis werden zunächst die Ge-, bei höheren Bleigehalten schließlich auch die In-Position des Muttertyps mit Indium und Blei statistisch besetzt. Die aus den verfeinerten Elementverhältnissen insgesamt resultierenden Zusammensetzungen der Einkristalle sind wieder in sehr guter Übereinstimmung mit den Probenzusammensetzungen.

Bandstrukturechnungen

Für die binären Verbindungen La_3In_5 [8] und La_3Sn_5 [4] (beide Pu_3Pd_5 -Typ) sowie für La_3Pb_5 als Modellsystem für den $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Typ (mit den kristallographischen Daten von $\text{La}_3\text{Pb}_4\text{In}$) wurden Berechnungen der elektronischen Strukturen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) nach dem LAPW (Linear Augmented Plane Wave) Verfahren (Programm WIEN2K [18]) durchgeführt. Der Austausch-Korrelations-Term wurde dabei in der GGA-Näherung (Generalized Gradient Approximation) nach Perdew, Burke und Ernzerhof [19] beschrieben. Als Muffin-Tin-Radien r_{MT} wurden für alle Atome 121.7 pm (2.3 a.u.), als Konvergenzkriterium eine 'Charge Distance' von 0.000001 verwendet. Die Rechnungen erfolgten mit den in Tabelle 7 angegebenen Monkhorst-Pack-Gittern mit Abschneideenergien von $E_{\text{max}}^{\text{pot}} = 14$ Ry (Potential) und $E_{\text{max}}^{\text{wf}} = 12.5$ Ry (interstitielle PW). Weitere Angaben zu Parametern der Rechnungen (Zahl und Gitter der k -Punkte, Muffin-Tin-Radien, k_{max}) sind in Tabelle 7 gemeinsam mit ausgewählten Ergebnissen zusammengestellt. Die totalen und partiellen Zustandsdichten (tDOS, pDOS; s. Abb. 4) wurden per Integration über alle k -Punkte der Brillouin-Zone mit der Tetraedermethode berechnet. Die Elektronendichten an den Sattelpunkten zwischen verknüpften In/Pb-Atomen (bond critical points), ρ_{BCP} , wurden mit dem Programm XCRYSDEN [20] ausgewertet. Zur Abschätzung der Ladungsverteilung zwischen den einzelnen Atomen [14] wurden jeweils topologische Analysen

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

der berechneten Elektronendichten nach dem Bader-AIM-Formalismus durchgeführt. Ausgewählte Valenzelektronendichten (ρ_{VAL}), die mit einer Abschneide-Energie von -13 eV relativ zu E_{F} berechnet wurden, sind in den Abbildungen 5 für La_3In_5 bzw. La_3Sn_5 und 6 für die Modellverbindung ' La_3Pb_5 ' dargestellt.

Dank

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

Tabelle 1: Angaben zu den Synthesen und Phasenbestimmungen der Phasen auf dem quasibinären Schnitt $\text{La}_3\text{In}_5 - \text{La}_3\text{Pb}_5$ (EK: nach Einkristallstrukturanalyse; PD: Phasenzusammensetzung gemäß Pulverdiffraktometrie; *: Fremdreﬂexe von $\text{La}(\text{In}/\text{Pb})_3$ mit AuCu_3 -Typ; T_{max}/K : Maximaltemperatur; $\dot{t}/\text{Kh}^{-1}$: Abkühlrate).

Proben- zusammen- setzung	T_{max}	$\dot{t}$	Verbindung (EK)	Struktur- typ lt. PD	Einwaagen					
					n(La) /mmol	m(La) /mg	n(In) /mmol	m(In) /mg	n(Pb) /mmol	m(Pb) /mg
$\text{La}_3\text{In}_4\text{Pb}$	1675	20	$\text{La}_3\text{In}_{4.9}\text{Pb}_{0.1}$	Pu_3Pd_5	2.769	384.7	3.693	424.0	0.923	191.3
$\text{La}_3\text{In}_{3.5}\text{Pb}_{1.5}$	1475	10	$\text{La}_3\text{In}_{4.1}\text{Pb}_{0.9}$	Pu_3Pd_5 ,	2.642	367.0	3.099	355.8	1.328	275.2
			$\text{La}_3\text{In}_{3.7}\text{Pb}_{1.3}$	$\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$, *						
$\text{La}_3\text{In}_3\text{Pb}_2$	1475	20	$\text{La}_3\text{In}_{3.8}\text{Pb}_{1.2}$	Pu_3Pd_5 ,	2.552	354.5	2.552	293.0	1.701	352.5
			$\text{La}_3\text{In}_{2.7}\text{Pb}_{2.3}$	$\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$, *						
$\text{La}_3\text{In}_{2.5}\text{Pb}_{2.5}$	1475	20	$\text{La}_3\text{In}_{2.3}\text{Pb}_{2.7}$	$\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$, *	2.455	341.0	2.047	235.0	2.046	424.0
$\text{La}_3\text{In}_{1.5}\text{Pb}_{3.5}$	1475	10	$\text{La}_3\text{In}_{1.3}\text{Pb}_{3.7}$	$\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$, *	2.283	317.1	1.143	131.2	2.663	551.8
La_3InPb_4	1475	10	La_3InPb_4	$\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$	2.210	307.0	0.736	84.5	2.941	609.3
$\text{La}_3\text{In}_{0.5}\text{Pb}_{4.5}$	1475	10	$\text{La}_3\text{In}_{0.8}\text{Pb}_{4.2}$	$\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$	2.133	296.3	0.355	40.8	3.199	662.9

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Tabelle 2: Ausgewählte interatomare Abstände/pm in $\text{La}_3\text{In}_{3.8}\text{Pb}_{1.2}$ (Pu_3Pd_5 -Typ) (*: Inter-Cluster-Abstände).

Atome	Abstand	Hfk.	Nr.	CN	Atome	Abstand	Hfk.	Nr.	CN
La(1) - In(3)	319.2(2)	2×	j		La(2) - M(1)	330.9(1)	2×	d	
- In(2)	324.4(3)		i		- In(3)	339.4(2)	2×	k	
- M(1)	330.1(2)	2×	e		- In(2)	339.7(1)	2×	h	
- In(3)	345.9(3)	2×			- In(3)	354.3(2)	2×	l	
- M(1)	365.6(2)	2×			- M(1)	357.0(1)	2×	f	
- La(2)	423.1(1)	4×			- La(1)	423.1(1)	2×		
- La(2)	457.1(2)	4×		9+8	- La(2)	427.5(3)			
					- La(2)	430.6(1)	2×		
					- La(1)	457.1(2)	2×		10+7
M(1) - In(3)	306.0(2)	2×	a		In(2) - M(1)	313.6(2)	2×	b	
- In(2)	313.6(2)		b		- In(3)	320.1(3)	2×	c	
- La(1)	330.1(2)		e		- La(1)	324.4(3)		i	
- La(2)	330.9(1)	2×	d		- La(2)	339.7(1)	4×	h	4+5
- La(2)	357.0(1)	2×	f		- M(1)*	362.3(2)	2×	v	
- La(1)	365.6(2)		g	3+6					
- In(2)*	362.3(2)		v						
In(3) - M(1)	306.0(2)	2×	a						
- In(2)	320.1(3)		c						
- La(1)	319.2(2)		j						
- La(2)	339.4(2)	2×	k						
- La(1)	345.9(2)		m						
- La(2)	354.3(2)	2×	l	3+6					
- In(3)*	338.4(4)		u						

Tabelle 3: Ausgewählte interatomare Abstände/pm in den Verbindungen $\text{La}_3\text{In}_x\text{Pb}_{5-x}$ mit $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Struktur (*: Inter-Anionen-Abstände).

Atome	Hfk.	CN	Nr.	Abstände in $\text{La}_3\text{In}_x\text{Pb}_{5-x}$				
				$x = 3.7$	$x = 2.3$	$x = 1.3$	$x = 1.0$	$x = 0.8$
La(1) - $M(2)$	$2\times$	10+9	i	327.6(1)	328.6(1)	329.3(2)	330.4(1)	331.0(1)
	$2\times$		d	329.2(3)	329.9(1)	329.6(1)	330.1(1)	330.3(2)
	$4\times$		f	350.1(2)	349.0(1)	347.3(2)	347.2(1)	346.4(2)
	$2\times$		g	382.1(2)	389.2(1)	391.3(1)	397.2(1)	398.6(1)
				398.5(6)	395.2(2)	394.7(4)	396.2(2)	396.2(4)
	$4\times$			446.7(1)	449.6(1)	450.2(1)	452.7(1)	453.2(1)
	$4\times$			463.4(2)	464.7(1)	466.1(1)	467.3(1)	468.2(1)
La(2) - $M(2)$	$2\times$	10+8	h	303.6(1)	306.9(1)	306.7(1)	309.4(1)	309.5(1)
	$8\times$		e	344.0(1)	345.1(1)	346.5(1)	348.6(1)	349.6(1)
	$8\times$			446.7(1)	449.6(1)	450.2(1)	452.7(1)	453.2(1)
$M(1)$ - $M(1)$	$2\times$	3+6	a	296.9(3)	301.9(1)	304.6(2)	307.5(1)	308.6(2)
			b	303.3(4)	307.0(1)	310.4(2)	316.1(1)	318.7(2)
			d	329.2(3)	329.9(1)	329.3(2)	330.1(1)	330.3(2)
	$2\times$		e	344.0(1)	345.1(1)	346.5(1)	348.6(1)	349.6(1)
	$2\times$		f	350.1(2)	349.0(1)	347.4(2)	347.2(1)	346.4(2)
			g	382.1(2)	389.2(1)	391.3(1)	397.2(1)	398.6(1)
			u	357.4(4)	358.5(1)	359.1(2)	357.9(1)	357.4(2)
	$2\times$		v	404.0(2)	403.8(1)	403.0(1)	403.9(1)	404.0(1)
$M(2)$ - La(2)	$2\times$	0+6	h	303.6(1)	306.9(1)	306.7(1)	309.4(1)	309.6(1)
	$4\times$		i	327.6(1)	328.6(1)	329.6(1)	330.4(1)	331.0(1)
	$8\times$		v	404.0(2)	403.8(1)	403.0(1)	403.9(1)	404.0(1)

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Tabelle 4: Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung der Verbindungen des quasibinären Schnittes $\text{La}_3\text{In}_5 - \text{La}_3\text{Pb}_5$.

x in $\text{La}_3\text{In}_x\text{Pb}_{5-x}$		4.05(3)	3.78(4)	3.65(9)	2.33(3)	1.30(8)	1.03(4)	0.83(7)
Strukturtyp		Pu_3Pd_5			$\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$			
Kristallsystem		orthorhombisch			tetragonal			
Raumgruppe		$Cmcm$, Nr. 63			$I4/mcm$, Nr. 140			
Gitterkonstanten/pm	a	1048.9(4)	1049.99(8)	873.4(2)	874.3(1)	876.4(1)	878.7(1)	880.05(7)
	b	837.0(3)	838.76(7)			-		
	c	1053.8(4)	1053.74(6)	1214.6(4)	1227.6(1)	1226.7(1)	1237.4(1)	1238.2(1)
Volumen der EZ/ 10^6pm^3		925.1(6)	928.0(1)	926.4(5)	938.2(1)	942.2(1)	955.5(1)	959.0(1)
Z					4			
Dichte (röntgenogr.)/ gcm^{-3}		7.76	7.90	8.09	8.78	9.41	9.44	9.54
Diffraktometer		Stoe IPDS-II						
		Mo K_α -Strahlung, Graphitmonochromator						
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo}K_\alpha}/\text{mm}^{-1}$		40.95	44.62	48.92	67.05	82.56	85.20	88.00
θ -Bereich/ $^\circ$		3.1-29.2	3.1-29.2	3.3-29.3	3.3-29.1	3.3-29.1	3.3-29.2	3.3-29.2
Zahl der gemessenen Reflexe		3748	6092	5239	4475	5083	7360	7331
Zahl der unabhängigen Reflexe		692	698	361	345	363	366	367
R_{int}		0.1388	0.2100	0.1684	0.0896	0.2051	0.0944	0.1833
Korrekturen		Lorentz, Polarisation, Absorption: X-SHAPE [21]						
Strukturverfeinerung		SHELXL-97 [16]						
Zahl der freien Parameter			28	18	17	17	17	17
Goodness-of-fit on F^2		0.971	1.126	0.878	1.000	1.103	1.131	1.088
R -Werte (für Ref. $I \geq 2\sigma(I)$)	$R1$	0.0531	0.0528	0.0585	0.0226	0.0741	0.0339	0.0553
	$wR2$	0.1070	0.1240	0.0988	0.0474	0.1486	0.0584	0.1323
R -Werte (alle Daten)	$R1$	0.0964	0.0753	0.1390	0.0279	0.0805	0.0431	0.0598
	$wR2$	0.1187	0.1307	0.1266	0.0484	0.1523	0.0611	0.1358
Restelektronendichte/ $\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{pm}^{-3}$		3.1/-2.9	4.9/-3.9	1.5/-2.3	1.2/-1.7	-3.8/-7.1	1.9/-1.9	5.3/-5.1

Tabelle 5: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter/ pm^2 in den Kristallstrukturen der Verbindungen $\text{La}_3\text{In}_{4.1}\text{Pb}_{0.9}$ und $\text{La}_3\text{In}_{3.8}\text{Pb}_{1.2}$.

Atome	Wyckoff- Position	In-Anteil	x	y	z	$U_{\text{äquiv.}}$
La(1)	4 <i>c</i>	-	0	0.6337(3)/0.6347(3)	1/4	200(6)/225(5)
La(2)	8 <i>e</i>	-	0.2045(2)/0.2036(2)	0	0	205(5)/230(4)
<i>M</i> (1)	8 <i>g</i>	4.2(1)/3.1(1)	0.2104(2)/0.2101(1)	0.2871(2)/0.2871(2)	1/4	201(6)/220(5)
In(2)	4 <i>c</i>	-	0	0.0196(3)/0.0215(3)	1/4	153(6)/120(5)
In(3)	8 <i>f</i>	-	0	0.3060(2)/0.3081(2)	0.4492(2)/0.4505(2)	194(5)/210(5)

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Tabelle 6: Atomparameter und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter/pm² in den Kristallstrukturen der Lanthan-Indide/Plumbide La₃In_xPb_{5-x} mit La₃In₄Ge-Strukturtyp.

AtomWyckoff- position	x	y	z	Para- meter	x in $\text{La}_3\text{In}_x\text{Pb}_{5-x}$					
					3.65(9)	2.33(3)	1.30(8)	1.03(4)	0.83(7)	
La(1)	8 h	x	$1/2+x$	0	x	0.1613(2)	0.15983(6)	0.15922(16)	0.15940(10)	0.15917(16)
					$U_{\text{\AA} \text{equiv.}}$	348(11)	146(2)	300(6)	190(3)	122(6)
La(2)	4 a	0	0	$1/4$	$U_{\text{\AA} \text{equiv.}}$	486(16)	149(3)	340(8)	173(4)	107(7)
$M(1)$	16 l	x	$1/2+x$	z	x	0.64468(18)	0.64499(4)	0.64485(10)	0.64400(6)	0.64357(8)
					z	0.18585(15)	0.18327(5)	0.18133(10)	0.17940(5)	0.17849(9)
					$U_{\text{\AA} \text{equiv.}}$	343(9)	166(2)	333(6)	212(3)	138(5)
					In/Pb	12.6(4)/3.4(2)	9.3(1)/6.7(1)	5.2(3)/10.8(3)	4.1(2)/11.9(2)	3.3(3)/12.7(3)
$M(2)$	4 c	0	0	0	$U_{\text{\AA} \text{equiv.}}$	429(18)	195(2)	380(7)	190(3)	129(6)
					In/Pb	2.0(2)/2.0(2)	-/4	-/4	-/4	-/4

Tabelle 7: Angaben zu und ausgewählte Ergebnisse von Berechnungen der elektronischen Strukturen von La_3Pb_5 ($\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Typ) und La_3Sn_5 sowie La_3In_5 (Pu_3Pd_5 -Typ) (r_{MT} : Muffin-Tin Radius; k_{max} : maximaler Wellenvektor für die Entwicklung der PW im Interstitium; BCP: Bindungskritischer Punkt; IBZ: irreduzibler Teil der Brillouin-Zone; nb: nonbonding, b: bonding, ab: anti-bonding, VB: valence band region).

			La ₃ Pb ₅	La ₃ Sn ₅	La ₃ In ₅
Strukturtyp			La ₃ In ₄ Ge	Pu ₃ Pd ₅	
Kristallographische Daten			Tab. 4 und 6	[8]	[4]
r_{MT} (für alle Atome)			121.7 pm, 2.3 a.u.		
$r_{\text{MT}} \cdot k_{\text{max}}$			8.0		
k -Punkte/IBZ			99	144	144
k -Punkte/BZ			1000	847	847
Monkhorst-Pack Grid			10×10×10	11×11×7	11×11×7
Band-energien [eV]	$M(1,2,3)$	$2 \times s^{\text{b}}$	-11.1 ... -9.9	-10.2 ... -9.3	-7.9 ... -6.9
		$2 \times s$	-9.4 ... -8.6	-8.1 ...	-5.7 ...
		$2 \times s$	-8.6 ...	... -7.1	...
		$2 \times s$	... -7.6	-7.1 ... -6.3	... -3.9
		$2 \times s^{\text{ab}}$	-7.6 ... -6.7	-6.3 ... 5.0	-3.9 ... -2.6
VB		-3.9 ... 0	-4.1 ... 0	-2.6 ... 0.0	
<i>Bader</i> Ladungen		La(1)	+1.155	+1.083	+1.088
		La(2)	+1.141	+1.139	+1.131
		$M(1)$	-0.583	-0.694	-0.716
		$M(2)$	-1.117	-0.618	-0.564
		$M(3)$	-	-0.678	-0.698
ρ_{BCP} /e ⁻ · 10 ⁻⁶ pm ⁻³ (d/pm)	M - M	a	0.243 (307.5)	0.238 (305.0)	0.218 (301.4)
		b	0.213 (316.1)	0.244 (303.1)	0.167 (314.7)
		c	-	0.183 (323.6)	0.165 (323.2)
	La - M	d	0.163 (347.2)	0.177 (325.4)	0.156 (320.6)
		e		0.156 (333.6)	0.143 (333.3)
		f	0.130 (347.2)		
		h	0.244 (309.4)	0.182 (322.7)	0.165 (322.8)
		i	0.177 (330.4)	0.150 (339.5)	0.130 (341.4)
		j	-	0.184 (320.8)	0.162 (326.3)
		k	-	0.183 (323.6)	0.134 (339.3)
	M - M^*	u	-	0.204 (316.2)	-

Legenden der Abbildungen

Abb. 1.

Links: Kristallstruktur von $\text{La}_3\text{In}_{4.1}\text{Pb}_{0.9}$ (Pu_3Pd_5 -Strukturtyp) (In: schwarze große Kugeln; Pb/In: graue große Kugeln; La: graue kleine Kugeln). Rechts: Ortep-Darstellung (Ellipsoide mit 95 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der In/Pb-Cluster mit Lanthan-Koordinationssphäre. [22].

Abb. 2.

Links: Kristallstruktur von $\text{La}_3\text{In}_{3.7}\text{Pb}_{1.3}$ ($\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Strukturtyp) (In: schwarze große Kugeln; Pb/In: graue große Kugeln; La: graue kleine Kugeln; Polyeder: (In/Pb) La_6 -Oktaeder). Rechts: Ortep-Darstellung der 4.8²-Netze mit Lanthan-Koordinationssphäre der $M(1)$ -Atome (Ellipsoide mit 98 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, [22]).

Abb. 3.

Vereinfachter Symmetrie-Stammbaum der Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen dem $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Typ und der Perowskit-Struktur.

Abb. 4.

Berechnete totale (tDOS) (jeweils oben) und partielle (pDOS) In/Pb-Zustandsdichten in La_3In_5 (oben), La_3Sn_5 (Mitte) und der Modellverbindung ' La_3Pb_5 ' (unten) zwischen -11.5 und +2 eV relativ zur Fermi-Energie E_F .

Abb. 5:

Schnitte durch die Valenzladungsdichte ρ_{val} in La_3In_5 (oben) und La_3Sn_5 (unten) bei $x = 1/4$ (links) und $z = 1/4$ (rechts); (Werte im Bereich zwischen 0.0 und $0.3 \text{ e}^{-10^{-6}}\text{pm}^{-3}$ mit Konturlinien $n \times 0.02 \text{ e}^{-10^{-6}}\text{pm}^{-3}$).

Abb. 6.

Darstellung der Isofläche mit der Valenzladungsdichte $\rho_{\text{VAL}} = 0.18 \text{ e}^{-10^{-6}}\text{pm}^{-3}$ in La_3Pb_5 (als Modellverbindung für La_3InPb_4) mit $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Strukturtyp [22].

Abb. 1:

Abb. 3:

Abb. 4:

$x=1/4$ $z=1/4$

La_3In_5

$x=1/4$ $z=1/4$

La_3Sn_5

Abb. 5:

Abb. 6:

Literatur

- [1] G. Bruzzone, E. Franceschi. *J. Less-Common Met.* **1977**, 52, 211.
- [2] F. Zuercher, R. Nesper, S. Hoffmann, T. Fässler. *Angew. Chem.* **1995**, 834, 2703.
- [3] F. Zuercher, R. Nesper, S. Hoffmann, T. Fässler. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2211.
- [4] M. T. Klem, J. T. Vaughey, J. G. Harp, J. D. Corbett. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 7020.
- [5] D. Cromer. *Acta Crystallogr.* **1976**, B 32, 1930.
- [6] I. Dürr, M. Wendorff, C. Röhr (in Vorbereitung).
- [7] M. Rhode, M. Wendorff, C. Röhr. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1195.
- [8] J.-T. Zhao, J. D. Corbett. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 378.
- [9] S. Budnyk, F. Weitzer, C. Kubata, Y. Prots, L. G. Akselrud, W. Schnelle, K. Hiebl, R. Nesper, F. R. Wagner, Y. Grin. *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 2329.
- [10] A. M. Guloy, J. D. Corbett. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2616.
- [11] W. B. Pearson. *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys* (Wiley Interscience, 1972).
- [12] H. Bärnighausen. *MATCH, Communications in Mathematical Chemistry* **1980**, 9, 139.
- [13] M. Jehle, H. Scherer, M. Wendorff, C. Röhr. *J. Solid State Chem.* **2009**, 182, 1129.
- [14] R. W. F. Bader. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory. International Series of Monographs on Chemistry* (Clarendon Press, Oxford, 1994).
- [15] E. Gelato, E. Parthé. *STRUCTURE TIDY: Program to standardize structure data.* University Geneva, Switzerland, **1986**.
- [16] G. M. Sheldrick. *SHELXL-97 - Program for the Refinement of Crystal Structures.* University of Göttingen, **1997**.
- [17] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD..... angefordert werden (E-mail: crysdata@fiz – karlsruhe.de).

- [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, ISBN3-9501031-1-2, **2006**.
- [19] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [20] A. Kokalj. *J. Mol. Graphics Modelling* **1999**, *17*, 176.
- [21] STOE & Cie GmbH, Darmstadt (Deutschland). X-SHAPE (version 1.01): Crystal Optimization for Numerical Absorption Correction, **2005**.
- [22] L. W. Finger, M. Kroeker, B. H. Toby. *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 188.

209x297mm (600 x 600 DPI)

209x297mm (600 x 600 DPI)

209x297mm (600 x 600 DPI)

209x297mm (600 x 600 DPI)

209x297mm (600 x 600 DPI)

Der quasibinäre Schnitt $\text{La}_3\text{In}_5 - \text{La}_3\text{Pb}_5$:

Synthesen, Strukturchemie, Phasenbreiten und chemische Bindung

The Pseudobinary Section $\text{La}_3\text{In}_5 - \text{La}_3\text{Pb}_5$

Synthesis, Structural chemistry, Phases Widths and Chemical Bonding

Ines Dürr und Caroline Röhr*

Freiburg, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am

Professor Hans-Jörg Deiseroth zum 65. Geburtstag gewidmet

Abstract. The synthetic, crystallographic and bond theoretical study of the ternary mixed lanthanum indides/plumbides of the quasibinary section $\text{La}_3\text{In}_5 - \text{La}_3\text{Pb}_5$ allows to explore the crystal chemistry of 3:5 polar intermetallic compounds in the electronic region between 24 and 29 valence electrons per formula unit (v.e./f.u.). All compounds of this nearly continuous series exhibiting two different structure types have been prepared in pure phase from stoichiometric melts of the elements. The Pu_3Pd_5 structure type (orthorhombic, space group $Cmcm$, $Z = 4$) with slightly distorted *nido* type square pyramidal $(\text{In/Pb})_5$ clusters is stable from the known binary compound La_3In_5 (24 v.e./f.u., electron precise clusters In_5^{9-} after Wade) up to the composition $\text{La}_3\text{In}_{3.8}\text{Pb}_{1.2}$ (25.2 v.e./f.u.) ($a = 1049.99(8)$, $b = 838.76(7)$, $c = 1053.74(6)$ pm, $R1 = 0.0528$). The stability range of the second structure type, $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ (tetragonal, space group $I4/mcm$, $Z = 4$), starts at slightly higher lead proportions at the composition $\text{La}_3\text{In}_{3.7}\text{Pb}_{1.3}$ ($a = 873.4(2)$, $c = 1214.6(4)$ pm, $R1 = 0.0585$). Several crystals with increasing lead content ($\text{La}_3\text{In}_{2.3}\text{Pb}_{2.7}$: $a = 874.32(8)$, $c = 1227.56(8)$ pm, $R1 = 0.0226$; $\text{La}_3\text{In}_{1.3}\text{Pb}_{3.7}$: $a = 876.61(6)$, $c = 1226.69(9)$ pm, $R1 = 0.0755$; La_3InPb_4 ($a = 878.72(6)$, $c = 1237.44(6)$ pm, $R1 = 0.0339$) up to the border composition $\text{La}_3\text{In}_{0.8}\text{Pb}_{4.2}$ ($a = 880.05(7)$, $c = 1238.2(1)$ pm, $R1 = 0.0553$) have also been characterized via single crystal structure analysis. According to the anionic building blocks of this structure type, isolated $[\text{Ge/Pb}]^{4-}$ anions and heavily puckered 4.8^2 nets of three-bonded In/Pb atoms (*i.e.* $[\text{In}^{2-}(\text{Pb}^-)_3]$ after Zintl), this border composition exactly fits the Zintl electron count. A final compound of this series, the binary phase La_3Pb_5 is not known. Simple electron counting rules (Zintl concept, together with Wade's rules) hold only for the border compounds of the two structure types, La_3In_5 and La_3InPb_4 . Their validity and the details of the chemical bonding are thus evaluated in an accompanying computational study, where the electronic band structures of the binary compounds La_3In_5 and La_3Sn_5 (Pu_3Pd_5 structure type) and the model system ' La_3Pb_5 ' (calculated using the crystal data of La_3InPb_4) are calculated using FP-LAPW band structure methods.

Keywords: Indides, Plumbides, Lanthanum, Intermetallic compounds, Electronic Structure

* Prof. Dr.-Ing. Caroline Röhr
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Universität Freiburg
Albertstr. 21
D-79104 Freiburg
caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de

Einleitung

Die binären Erdalkalimetall-Tetrelide A_3Sn_5 ($A = Sr, Ba$) und Ba_3Pb_5 [1, 2, 3, 4] (jeweils mit 26 Valenzelektronen/Formeleinheit, VE/FE) kristallisieren im Pu_3Pd_5 -Strukturtyp [5]. Bereits bei geringer Substitution der Tetrel-Elemente durch Triele wie Ga oder In läßt sich dieser Strukturtyp, dann zwischen 25 und 26 VE/FE, auch in vielen anderen Systemen stabilisieren, in denen die entsprechenden binären Tetrelide $A_3M^{IV}_5$ entweder nicht bekannt (z.B. $Ba_3In_{0.7}Ge_{4.3}$ oder $Ba_3Ga_{0.7}Si_{4.3}$ [6]) oder nicht isotyp (z.B. $Sr_3In_{0.7}Pb_{4.3}$ [7]) sind. Insgesamt erstreckt sich der elektronische Stabilitätsbereich des Pu_3Pd_5 -Typs jedoch über den weiten Bereich von 29 VE/FE z.B. in La_3Sn_5 [4] über die o.g. Erdalkalimetall-Tetrelide und gemischten Triel/Tetrel-ide mit 26 bis 25 VE/FE bis zum Lanthan-Indid La_3In_5 [8] mit nur 24 VE/FE. Einzig La_3In_5 ist dabei nach Wade formal elektronenpräzise, die 24 Valenzelektronen des Clusters In_5^{9-} entsprechen der in der Struktur vorliegenden *nido*-Form (quadratische Pyramiden) des Anions. Für die elektronenreicheren Verbindungen sind in der Literatur eine Reihe von Ansätzen beschrieben, diese elektronische Flexibilität mit den geringen strukturellen Verzerrungen des *nido*-Anions (z.B. in die für VE/FE = 26 elektronenpräzise *arachno*-Form [3, 4] oder in die für VE/FE = 28 nach Zintl elektronenpräzise Barrelian-Form [9]) bzw. durch Kondensation der entsprechenden Cluster zu korrelieren. Da die *M*-Partner Indium und Zinn in den beiden Randphasen des elektronischen Stabilitätsbereiches, La_3In_5 und La_3Sn_5 , röntgenographisch nicht unterschieden werden können, wurde zur Analyse der elektronischen (und wegen des etwas größeren Radius von Blei auch geometrischen) Stabilität des Pu_3Pd_5 -Typs zunächst der isovalenzelektronische quasibinäre Schnitt $La_3In_5 - La_3Pb_5$ untersucht. Über weite Bereiche x in $La_3In_xPb_{5-x}$ tritt mit dem La_3In_4Ge -Strukturtyp [10] dabei zunächst unerwartet ein zwar bekannter, aber extrem seltener Strukturtyp auf.

Ergebnisse und Diskussion

Synthesen

Die Titelverbindungen des quasibinären Schnittes $La_3In_5 - La_3Pb_5$ wurden aus stöchiometrischen Anteilen der Elemente in Schmelzreaktionen röntgenographisch phasenrein erhalten (s. Experimenteller Teil). Ausgehend vom binären Lanthan-Indid ist auf dem quasibinären Schnitt $La_3In_5 - La_3Pb_5$ bis zu einem Bleigehalt von 1.2 (d.h. bis zu einer Valenzelektronenzahl/Formeleinheit VE/FE von 25.2) der Pu_3Pd_5 -Typ stabil. Der Stabilitätsbereich des La_3In_4Ge -Strukturtyps schließt sich unmittelbar an und beginnt bei einem Bleigehalt x von 1.35. Er reicht über einen weiten Bereich bis zu einer Grenzzusammensetzung von $La_3In_{0.8}Pb_{4.2}$. Eine binäre Bleiverbindung La_3Pb_5 ist dagegen unbekannt.

Strukturbeschreibungen

Pu_3Pd_5 -Typ: Die Phasen im engen Bereich zwischen La_3In_5 (VE/FE = 24, [8]) und $La_3In_{3.8}Pb_{1.2}$ (25.2 VE/FE) kristallisieren – wie die binären Erdalkalimetall-Tetrelide A_3Sn_5 ($A = Sr, Ba$) und Ba_3Pb_5 [3, 4] (VE/M = 26) und zahlreiche gemischte ternäre Ba-Triell/Tetrel-ide $Ba_3[(Ga/In)(Si,Ge,Sn)]_5$ (VE/M = 25 - 26) [5] im Pu_3Pd_5 -Typ. In Abbildung **Error! Reference source not found.** links ist exemplarisch für diese Struktur ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $La_3In_{4.1}Pb_{0.9}$ in zwei verschiedenen Orientierungen dargestellt. Die *nido*- M_5 -Cluster mit *mm*2-Punktsymmetrie (Abb. **Error!**

Reference source not found. rechts) sind leicht verzerrte quadratische Pyramiden, in denen $M(1)$ und $\text{In}(3)$ als Basis- und $\text{In}(2)$ als Spitzen-Atome fungieren. Die Lage $M(1)$ kann etwa bis zur Hälfte durch Blei substituiert werden. Die Intracuster-Abstände (Abb. **Error! Reference source not found.** sowie Tab. 2) in der quadratischen Basis (Bezeichnung a) bilden sowohl in La_3In_5 als auch in der ternären Phase $\text{La}_3\text{In}_{3.8}\text{Pb}_{1.2}$ die kürzesten Bindungen (301.4 bzw. 306.0 pm). Die beiden weiteren In/Pb-In bzw. In-In-Bindungen innerhalb des Clusters sind mit 313.6 (Bez. b) bzw. 320.1 pm (c) dagegen schon deutlich länger. Die M_5 -Cluster sind mit Inter-Cluster-Abständen u von 338.4 pm (dünne graue Stäbe in Abb. **Error! Reference source not found.**) bereits deutlich separiert, besonders im Vergleich mit der elektronenreicheren isotypen Struktur von La_3Sn_5 , wo der kürzeste Inter-Cluster-Abstand mit 316.2 pm sogar kürzer ist als der Intra-Cluster-Kontakt c (s.u.). Die dreibindigen Atome In/Pb(1) und $\text{In}(3)$ sind zusätzlich von sechs, das vierbindige Spitzenatom der Pyramide von fünf Lanthan-Atomen koordiniert. Die entsprechenden La-In/Pb-Abstände liegen zwischen 319.2 und 365.6 pm (Tab. 2).

$\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Typ: Über weite Bereiche des quasibinären Schnittes $\text{La}_3\text{In}_5 - \text{La}_3\text{Pb}_5$ ist der bei beiden Randkomponenten unbekannte $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Strukturtyp [10] stabil. Die Struktur enthält zwei kristallographische In/Pb-Lagen: Die Atome der $16l$ -Lage $M(1)$ (im Muttertyp In, hier In/Pb) bilden zwei stark gewellte 4.8^2 -Netze pro Elementarzelle, die in Abbildung **Error! Reference source not found.** rechts in Aufsicht, links in der Elementarzelle dargestellt sind. Die M - M -Abstände innerhalb der Netze (Bindungen mit der Bezeichnung a und b) betragen zwischen 296.9 pm (Bdg. a der In-reichen Phase) und 316.1 pm (Bdg. b der Pb-reichen Phase) (Tab. 3). Die Koordinationssphäre der In/Pb-Atome der Schichten wird durch sechs Lanthan-Atome vervollständigt, die Abstände zwischen 329.2 (d) und 397.2 pm (g) aufweisen (s. Abb. **Error! Reference source not found.** rechts sowie Tab. 3). Die Bindungswinkel $\angle_{M-M-M}$ an den dreibindigen Indium/Blei-Atomen dieser 4.8^2 -Netze betragen 74° (a- $M(1)$ -a) bzw. 104.28° (a- $M(1)$ -b). Die Wellung der Netze ist damit so stark, dass die Vierringe alternativ auch als stark gestauchte Tetraeder beschrieben werden können, die über die In-In-Kontakte b miteinander verknüpft sind. Die durch die Stauchung der Tetraeder geöffneten Kanten (Bez. u) weisen jedoch In/Pb-In/Pb-Abstände von ca. 358 pm auf, entsprechen keinerlei bindenden Wechselwirkungen und tragen auch keine bindungskritischen Punkte der Elektronendichte (s.u.). Die Zentren der Vierringe/gestauchten Tetraeder befinden sich auf der kristallographischen Lage $4b$ (4_2^- $2m$ -Symmetrie). Die beiden Netze pro Elementarzelle liegen auf den Höhen $z \approx 1/4$ und $3/4$ und sind entsprechend der Symmetrie der Raumgruppe um $1/2$ in a und b gegeneinander versetzt. Im Zentrum der Achtringe befinden sich die La(2)-Atome (Wyckoff-Lage $4a$, 422 -Punktsymmetrie). Die In/Pb-Atome der zweiten Anionen-Position $M(2)$ (im Muttertyp Ge) besetzen die Position $4c$ und sind verzerrt oktaedrisch von zwei La(1)- und vier La(2)-Kationen koordiniert (graue Polyeder in Abb. **Error! Reference source not found.** links). Diese (In/Pb) La_6 -Oktaeder sind leicht entlang der tetragonalen c -Achse gestaucht, die kurzen axialen La(2)- $M(2)$ -Abstände (Bez. h) betragen zwischen 303.6 und 309.5 pm, die längeren äquatorialen Kontakte (Bez. i) liegen zwischen 327.6 und 331.0 pm. Mit dem Bleigehalt der Lagen nehmen die Atomabstände wegen des etwas größeren metallischen Radius von Pb (175 pm) gegenüber In (166 pm, Werte nach Gschneidner und Waber [11]) erwartungsgemäß zu. Die zweite Koordinationssphäre der $M(2)$ -Atome besteht aus einem Würfel aus $M(1)$ -Atomen, von denen vier zum Achtring oberhalb, vier zum Achtring unterhalb des Oktaeders gehören (Gesamtkoordinationszahl $0+6+8$). Die Abbildung **Error! Reference source not found.** links und Mitte zeigt, dass die (In/Pb) La_6 -Oktaeder in den Verbindungen $\text{La}_3\text{In}_x\text{Pb}_{5-x}$ mit $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Struktur über alle Ecken miteinander verknüpft sind. Im Unterschied zum entsprechenden Aristotyp, der Perowskit-Struktur (bzw. deren Antiperowskit-Variante) sind die Oktaeder um eine Achse

(in der Untergruppe ist dies die tetragonale c -Achse) abwechselnd um 30° gegeneinander verdreht. Dadurch erniedrigt sich die Symmetrie von $Pm\bar{3}m$ über $P4/mmm$ (translationengleicher Übergang vom Index 3) nach $I4/mcm$ (k2-Übergang). Die Gesamtstruktur von $\text{La}_3\text{In}_x\text{Pb}_{5-x}$ kann demzufolge mittels Gruppe-Untergruppe-Beziehung [12] an die Perowskit-Struktur angeschlossen werden, indem die La-Atome den O-Positionen, die $M(2)$ -Atome den Ti-Positionen und die Zentren der $[\text{Pb}/\text{In}(1)]_4$ -Vierringe den Ca-Lagen entsprechen. Der vollständige Symmetriestammbaum hierzu ist in Abbildung **Error! Reference source not found.** wiedergegeben.

Phasenbreiten und Valenzelektronenzahlen

Mit der systematischen Untersuchung der Strukturchemie des quasibinären Schnittes $\text{La}_3\text{In}_5 - \text{La}_3\text{Pb}_5$ lassen sich die Stabilitäten intermetallischer Phasen der Zusammensetzung 3:5 in einem elektronischen Bereich zwischen 24 und 29 Valenzelektronen/Formeleinheit vorteilhaft untersuchen, da sich In und Pb einerseits problemlos röntgenographisch voneinander unterscheiden lassen, die beiden Elemente sich aber andererseits bezüglich ihrer Größen noch nicht sehr gravierend unterscheiden. Die Untersuchung der Lanthan-Systeme ergänzt und erweitert die Arbeiten zu gemischten Triel/Tetrel-iden der Erdalkalimetalle, bei denen die genannte Zusammensetzung einen Valenzelektronenbereich von 21 (z.B. Ba_3Al_5 [13], $\text{Sr}_3\text{In}_5 - \text{Sr}_3\text{In}_4\text{Pb}$ [7]) bis 26 VE/FE [6] überstreicht und sich damit mit dem des hier untersuchten La-Systems überschneidet. Entsprechend treten zahlreiche Analogien wie z.B. die Häufigkeit des Pu_3Pd_5 -Typs auf.

Dieser Strukturtyp ist ausgehend von La_3In_5 (VE/FE = 24) auf dem hier untersuchten quasibinären Schnitt bis zu etwa einem weiteren Valenzelektron pro Formeleinheit (bis $\text{La}_3\text{In}_{3.8}\text{Pb}_{1.2}$, 25.2 VE/FE) stabil. Eine vergleichbare Elektronenzahl wird – dann ausgehend von den elektronenreicheren 26-Elektronensystemen der reinen Tetrelide $A_{II}^{\text{II}}M_{IV}^{\text{IV}}_5$ – auch in den zahlreichen gemischten Erdalkalimetall-Triell/Tetrel-iden erreicht [7, 6]. Der in den Erdalkalimetall-Systemen nicht bekannte $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Typ ist grundsätzlich nicht sehr häufig. Außer im Muttertyp (mit VE/FE = 27) wurde er bislang nur für die abgeleiteten quaternären Varianten $\text{La}_3\text{In}_{4-x}\text{Sn}_x\text{Ge}$ mit $x = 1 - 3$ [10] beobachtet. Er tritt damit im Bereich der Valenzelektronenzahlen zwischen 25 und 28 auf; das Limit der klassischen Zintl-Phase $\text{La}_3\text{InSn}_3\text{Ge}$ mit dreibindigen In/Sn-Atomen (In^{2-} bzw. Sn^-) und isolierten, edelgasisosteren Ge^{4-} -Ionen wird damit exakt erreicht. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der Phasenbreite dieses Strukturtyps im System $\text{La}_3\text{In}_x\text{Pb}_{5-x}$: Die Struktur tritt ab einer Grenzzusammensetzung x von 3.7, entsprechend VE/FE = 25.3, auf und ihr Stabilitätslimit auf der Elektronen-, d.h. Blei-reichen Seite liegt nur wenig über der formal elektronenpräzisen Zusammensetzung von 28 VE/FE bei $x = 0.8$ (28.2 VE/FE).

Elektronische Strukturen, Chemische Bindung

Um die chemische Bindung und die o.g. elektronischen Stabilitätsbereiche der beiden auftretenden Strukturtypen näher analysieren zu können, wurden für die bekannte binäre Randverbindung des untersuchten Schnittes, La_3In_5 , und für das isotype Stannid La_3Sn_5 (jeweils Pu_3Pd_5 -Struktur) einerseits, sowie für die mit den Koordinaten von $\text{La}_3\text{Pb}_4\text{In}$ berechnete Modellverbindung ' La_3Pb_5 ' andererseits Bandstrukturrechnungen auf DFT FP-LAPW-Niveau durchgeführt (Details s. *Experimenteller Teil* sowie Tab. 7). Die elektronischen Strukturen der Phasen mit Pu_3Pd_5 -Typ sind dabei qualitativ in guter Übereinstimmung mit EHTB- [4] bzw. auch den LMTO-ASA-Rechnungen [9] für Eu_3Ge_5 .

Die berechneten totalen Zustandsdichten (tDOS; jeweils oben) und die partiellen La/In/Sn/Pb-Zustandsdichten (pDOS; jeweils unten) sind für alle drei Verbindungen in Abbildung **Error! Reference source not found.** zusammengestellt. Die Existenzbereiche der beiden Strukturtypen sind hierbei jeweils als graue Balken gekennzeichnet. In allen drei Beispielen, besonders ausgeprägt bei den beiden Tetreliden, sind die *M-s*- und die *M-p*-artigen Bänder deutlich voneinander separiert. Die *M-s*-Zustände sind in allen drei Fällen in der Summe nichtbindend, für die Bindung innerhalb der Anionen sind *M-p*-Zustände verantwortlich. Im Vergleich zu den isotypen Erdalkalimetall-Tetreliden [7, 6] tragen La-*d*-Zustände sehr wesentlich zur chemischen Bindung bei. Die auf die Lagezähligkeit normierten partiellen Zustandsdichten von Lanthan (dünne Linien in Abb. **Error! Reference source not found.**) übersteigen besonders an der Valenzbandoberkante z.T. sogar sehr deutlich die partiellen *M*-Anteile. Entsprechend zeigen sich – ebenfalls im deutlichen Unterschied zu den Erdalkalimetall-Verbindungen – ausgeprägte bindungskritische Punkte zwischen La und In/Sn/Pb (s.u.) und die nach dem Bader-Formalismus berechneten Ladungen von Lanthan weichen mit Werten um +1.1 (Tab. 7) sehr deutlich von der formalen Ladung von +3 ab. Die Bader-Ladungen von Lanthan sind vergleichbar mit denen der Erdalkalimetall-Kationen in den isotypen Verbindungen wie z.B. Ba₃Sn₅ [6]. Trotz dieser hohen Lanthan-Anteile unter E_F zeigen die totalen Zustandsdichten jeweils Minima bei Elektronenzahlen, die sich nach dem Zintl-Konzept bzw. dem um die Wade-Regeln erweiterten Zintl-Konzept dann erklären lassen, wenn Lanthan formal als Kation der Ladung +3 in die Berechnungen einbezogen wird. Diese Minima sind jedoch gegenüber den Zustandsdichten der Erdalkalimetall-Verbindungen erwartungsgemäß sehr viel weniger deutlich ausgeprägt [6].

Im Fall des La₃In₄Ge-Typs läßt sich das deutliche Minimum der totalen Zustandsdichte bei 28 VE/FE (s. Abb. **Error! Reference source not found.** unten) direkt mit dem Zintl-Konzept verstehen: Die Verbindung La₃InPb₄ nahe Grenzzusammensetzung des hier untersuchten Schnittes (La₃In_{0.8}Pb_{4.2}) ist entsprechend der ionischen Formulierung La₃[(3b)In²⁻(3b)Pb⁻³][(0b)Pb⁴⁺] elektronenpräzise. Die vorliegenden Abweichungen zu geringeren Elektronenzahlen sind deutlich gravierender als bei den Erdalkalimetall-Indiden wie z.B. für das Paar Sr₃In₅ – Sr₃In₄Pb [7].

Im Pu₃Pd₅-Strukturtyp sind die Bindungsverhältnisse etwas komplexer [6, 9]. Abhängig von der jeweiligen Form des Anions lassen sich mit einfachen Konzepten Stabilitäten (und Minima der tDOS) bei 24, aber auch bei 28 VE/FE erklären:

Isolierte *nido*-Cluster sind nach Wade gemäß [In₅]⁹⁻ (wie z.B. in La₃In₅) bei 24 VE/FE elektronenpräzise. Während die berechneten Zustandsdichten bei dieser Elektronenzahl im Fall von La₃In₅ lediglich ein wenig ausgeprägtes lokales Minimum zeigen, ist dieses in der berechneten tDOS von La₃Sn₅ sehr deutlich erkennbar, liegt aber entsprechend der höheren Valenzelektronenzahl weit unterhalb der Fermienergie (Abb. **Error! Reference source not found.** Mitte). Die COOP einer einfachen EHTB-Rechnung von Sr₃Sn₅ [4] (26 VE/FE) zeigt, dass bei der Erhöhung der Valenzelektronenzahl von 24 auf 26 sowohl bindende Sr-Sn- auch auch antibindende Sn-Sn-Zustände populiert werden. Bei letzteren handelt es sich nach einem einfachen MO-Modell des Anions [3] um ein π^* -Orbital in der quadratischen Basis des Anions. Damit in Übereinstimmung steht, dass von La₃In₅ (24 VE/FE) zu La₃In_{3.8}Pb_{1.2} (25.2 VE/FE) die Bindungslänge *a* in der Pyramidenbasis von 301.4 auf 306.0 pm leicht steigt.

Sowohl für La₃In₅ als auch für La₃Sn₅ tritt, gut vergleichbar auch mit einer EHTB-Rechnung [4], ein sehr viel ausgeprägteres Minimum der tDOS bei 28 VE/FE auf. Auch partielle Substitution von Sn in La₃Sn₅ durch Aluminium ist etwa bis zu dieser Valenzelektronenzahl von 28 möglich. Dieser elektronenreiche Fall wird anhand der

Struktur von La_3Sn_5 (29 VE/FE) verständlich: Berücksichtigt man hier nur Sn-Sn-Bindungen bis *ca.* 310 pm (a, b), so resultiert die Struktur eines Barrelan-artigen Anions, das gemäß Sn_5^{8-} aus zwei dreibindigen Brückenköpfen (Sn^-) und drei zweibindigen Sn^{2-} -Brücken besteht. Dieses Anion lässt sich sehr leicht aus dem *nido*-Cluster M_5 erhalten, indem lediglich die Bindung c (wie z.B. in La_3Sn_5 mit 324 pm) verlängert wird und damit zwei der vier Kanten der quadratischen Pyramide geöffnet werden. Die detaillierte Analyse der Kristall- und der elektronischen Struktur der isotypen Verbindung Eu_3Ge_5 [9] zeigt, dass diese Verzerrung offensichtlich auch bereits bei diesem 26-Elektronensystem auftritt. Obwohl die Aufweitung der Bindungen c auch in der Europiumverbindung nicht sehr gross ist (a, b: 263 pm; c: 274 pm) zeigt eine Topologieanalyse der ELF (berechnet auf der Basis einer LMTO-ASA-Bandstrukturechnung), dass im Bereich der Bindung c kein Attraktor zu finden ist.

Ausgehend von diesen mit einfachen Konzepten verifizierbaren elektronisch bedingten Stabilitäten des Pu_3Pd_5 -Typs bei 24 und 28 VE/FE zeigt die Häufigkeit verschiedener gemischter Triel/Tetrel-ide sowohl von Lanthan als auch der Erdalkalimetalle (z.B. Sr_3InPb_4 [7]) eine gewisse Stabilität bei einer Elektronenzahl von *ca.* 25 VE/FE. Das zugehörige Minimum in der tDOS ist in Abbildung **Error! Reference source not found.** oben für La_3In_5 ebenfalls recht deutlich erkennbar und entspricht der Stabilitätsgrenze des Pu_3Pd_5 -Typs im System La_3In_5 — La_3Pb_5 .

Mittels Topologieanalysen der berechneten Elektronendichten (AIM nach Bader [14]) wurden für alle drei Verbindungen die bindungskritischen Punkte sowie die Ladungsverteilung berechnet. Die Bader-Ladungen von Lanthan liegen dabei fast unabhängig vom Bindungspartner im engen Bereich zwischen +1.08 und +1.16 (Tab. 7). Entsprechend der deutlichen Valenzdisproportionierung in 3- und 0-bindige In/Pb-Atome sind die Ladungen der beiden *M*-Positionen in La_3InPb_4 mit $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Struktur deutlich unterschiedlich und entsprechen tendenziell den Erwartungen (isoliertes Pb(1): -1.11; (3b)In(2): -0.58). In den Verbindungen mit Pu_3Pd_5 -Struktur sind die vierbindigen Spitzenatome der Pyramide etwas weniger negativ geladen als die Atome der quadratischen Basisfläche.

In beiden Strukturtypen ist für die hier untersuchten Verbindungen des Schnittes La_3In_5 — La_3Pb_5 die Elementverteilung auf den verschiedenen *M*-Positionen in Übereinstimmung mit den für die Randverbindungen berechneten Ladungsverteilungen innerhalb der Anionen: Im Fall des Pu_3Pd_5 -Typs von La_3In_5 besetzt das elektronenreichere Element Blei ausschließlich die Position mit der größten negativen Partialladung, *M*(1). In La_3Pb_5 mit $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Struktur wird umgekehrt das elektronenärmere Element Indium zuerst auf die Lage *M*(1) des gewellten Schichtanions, d.h. die Position mit der deutlich weniger negativeren Ladung, eingebaut. Erst bei sehr hoher Indium-Substitution erfolgt auch eine Besetzung der isolierten *M*(2)-Position.

Die Valenzelektronendichten der Sattelpunkte auf den *M-M*-Bindungsachsen innerhalb den Anionen (Abstände mit den Bezeichnungen a, b und c) sind mit Werten $\rho_{\text{BCP}}^{\text{a-c}}$ von 0.24/0.22 $\text{e} \cdot 10^{-6} \text{pm}^{-3}$ (für Sn/In) in den Lanthan-Metalliden nur noch wenig größer oder sogar vergleichbar mit den bindungskritischen Punkten zwischen La und *M* (bis $\rho_{\text{BCP}} = 0.184 \text{ e} \cdot 10^{-6} \text{pm}^{-3}$ in La_3Sn_5 und 0.244 in ' La_3Pb_5 '; Tab. 7 unten; Buchstabenkennung d bis k). Bei den Erdalkalimetall-Metalliden der gleichen Strukturfamilie sind die Unterschiede zwischen Intra-Cluster *M-M*- und den $A^{\text{II}}\text{-M}$ -Wechselwirkungen dagegen noch sehr deutlich ausgeprägt (z.B. Ba_3Sn_5 mit Pu_3Pd_5 -Struktur: $\rho_{\text{BCP}}^{\text{a}} = 0.26$ und $\rho_{\text{BCP}}^{\text{d-}}$

$k = 0.096 - 0.121 \text{ e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$). Diese starken La-*M*-Bindungen werden auch aus den hohen pDOS-Anteilen von Lanthan unter E_F , die sowohl *p*- als auch *d*-Anteile enthalten, deutlich. Sie überlagern elektronisch bedingte Strukturänderungen im Anionen und erschweren die Interpretation der Cluster-Verzerrungen und -geometrien mit einfachen Bindungsmodellen.

Für die beiden Phasen mit Pu_3Pd_5 -Typ sind die Elektronendichtekarten zweier verschiedener Schnitte durch das Anion in Abbildung **Error! Reference source not found.** dargestellt. Im Vergleich zu den Erdalkalimetallverbindungen [7] werden die o.g. bindungskritischen Punkte zwischen den Kationen und *M* deutlich. Diese weisen – besonders im Fall von La_3In_5 (Abb. **Error! Reference source not found.** oben) – nur wenig geringere Elektronendichten auf als die der *M-M*-Bindungen a, b und c. In der elektronenreichen Verbindung La_3Sn_5 (Abb. **Error! Reference source not found.** unten) sind die Unterschiede in den Bindungslängen und bindungskritischen Punkten für a/c einerseits und b andererseits auffällig. Diese entsprechen der für Eu_3Ge_5 beschriebenen Aufweitung des Kontaktes b gegenüber den Bindungen a und c und damit der bei 28 VE/FE elektronenpräzisen Barrelian-Form des Anions. Sogar der Inter-Cluster *M-M*-Abstand u in La_3Sn_5 ist mit 316.2 pm ($\rho_{\text{BCP}}^u = 0.204 \text{ e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$) noch kürzer als c. Diese *M-M*-Wechselwirkung zwischen den Clustern ist hier allerdings stärker als in allen elektronenärmeren Verbindungen wie z.B. La_3In_5 oder Ba_3Sn_5 .

Für La_3Pb_5 als Modell von La_3InPb_4 ist in Abbildung **Error! Reference source not found.** die Isofläche der Valenzelektronendichte für $\rho_{\text{VAL}} = 0.18 \text{ e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ dargestellt. Im Bereich der gewellten Pb-Netze liegen bindungskritische Punkte auf den Kontakten a und b, die deutlich längeren Diagonalen der gewellten Vierringe (Bez. u, ca. 358 pm) zeigen dagegen keine bindungskritischen Punkte. In der Abbildung **Error! Reference source not found.** wird auch die starke Wechselwirkung h zwischen Pb(2) und den axialen La(2)-Atomen deutlich: der Abstand h ist mit nur wenig über 300 pm sehr gering, der ausgeprägte bindungskritische Punkt zeigt mit $\rho_{\text{BCP}}^h = 0.244 \text{ e}^- \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ die gleiche Höhe wie die Pb/Pb-Bindungen im 4.8^2 -Netz.

Die Grenze des Existenzbereiches des Pu_3Pd_5 -Typs bei $x = 1.2$ in der Verbindungsreihe $\text{La}_3\text{In}_x\text{Pb}_{5-x}$ scheint primär geometrische Gründe zu haben: Während dieser Strukturtyp beim leichteren Homologen Zinn auch mit 29 VE/FE noch auftritt, ist Blei offensichtlich im Verhältnis zu Lanthan bereits zu groß, La_3Pb_5 ist unbekannt. Vergleichbares gilt, bei ähnlichen Radienverhältnissen, für die Sr-Verbindungen von Zinn und Blei. Da andererseits Ba_3Pb_5 in diesem Strukturtyp kristallisiert, können die schwächeren kovalenten Pb-Pb-Bindungen als Ursache des Strukturwechsels ausgeschlossen werden. Nur die laufenden Untersuchungen der entsprechenden Systeme $\text{La}_3\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}$, $\text{La}_3\text{Al}_x\text{Sn}_{5-x}$ oder $\text{Ca}_x\text{La}_{3-x}\text{Sn}_5$ können Antwort auf die Frage geben, ob der Pu_3Pd_5 -Typ bei günstigen geometrischen Voraussetzungen durchgehend von 24 bis 29 VE/FE stabil ist.

Der ab $x = 1.3$ in $\text{La}_3\text{In}_x\text{Pb}_{5-x}$ auftretende $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Typ ist bei gemischten Erdalkalimetall-Triell/Tetreliden unbekannt. Er wird offensichtlich durch die starken La-*M*-Bindungen stabilisiert, die in allen Lanthan-Trielliden und -Tetreliden deutlich erkennbar sind. Diese gehen mit einem sehr unvollständigen Elektronenübertrag vom Kationen auf das Anion, einer hohen La-pDOS unterhalb des Fermi-niveaus und mit (im Vergleich zu den Erdalkalimetall-Phasen) grossen Abweichungen von den formal nach Zintl bzw. Wade elektronenpräzisen Zusammensetzungen einher.

Experimenteller Teil

Synthesen

Die Darstellung der gemischten Lanthan-Indide/Plumbide $\text{La}_3\text{In}_x\text{Pb}_{5-x}$ erfolgte in direkten Schmelzreaktionen aus den Elementen Lanthan (ABCR Karlsruhe 99.9%), Indium und Blei (ABCR Karlsruhe, 99.999%) im stöchiometrischen Gesamtverhältnis von 3:5 für La:(In/Pb). Jeweils insgesamt *ca.* 1.5 g der Elemente (genaue Einwaagen s. Tab. 1) wurden dazu unter Argonatmosphäre in Tantal-Tiegel eingewogen und anschließend eingeschweißt. Diese Ampullen wurden in Silit-Rohröfen unter Argon mit 200 K/h auf Maximaltemperaturen (T_{max}) von 1475 bzw. 1675 K erhitzt und ohne Haltezeit mit

Abkühlraten von 10 bzw. 20 K/h (t_i) wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Charakterisierung der silbermetallisch glänzenden stets optisch homogenen Reguli bezüglich der Phasenzusammensetzung erfolgte anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen der Probenquerschnitte. Hierzu wurden jeweils Teile der Reguli unter Argon fein gemörsert, in Kapillaren von 0.3 mm Durchmesser eingefüllt und auf einem Transmissions-Pulverdiffraktometer-System (STADI P mit linearem PSD der Fa. Stoe & Cie., Darmstadt mit MoK_α -Strahlung) Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Die Diffraktogramme sehr Blei-armer Proben des Schnittes $\text{La}_3\text{In}_5 - \text{La}_3\text{Pb}_5$ lassen sich, bis auf die sehr schwachen Fremdreflexe des Cu_3Au -Typs von $\text{La}(\text{In/Pb})_3$, vollständig mit den berechneten Pulverdiffraktogrammen des Pu_3Pd_5 -Strukturtyps (Tab. 4 und 5) indizieren. Bei einem In-Anteil x zwischen 3.5 und 3 enthalten die Pulverdiffraktogramme der Probenquerschnitte nebeneinander die Reflexmuster des Pu_3Pd_5 - und des $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Strukturtyps. Zusätzlich sind wieder geringe Anteile von $\text{La}(\text{In/Pb})_3$ erkennbar. Ab einem In-Gehalt von x von 2.5 bis zu einer Probenzusammensetzung $\text{La}_3\text{In}_{0.5}\text{Pb}_{4.5}$ entstehen die Phasen mit $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Typ phasenrein. Das aus den Einkristallstrukturanalysen ermittelte In:Pb-Verhältnis stimmt nicht bei allen Proben exakt mit dem der Einwaage überein; die Abweichungen zu etwas geringeren Blei-Gehalten sind vermutlich auf die Bildung geringer Anteile von LaPb_3 bzw. blei-reicher Phasen des Systems $\text{LaIn}_3 - \text{LaPb}_3$ zurückzuführen.

Strukturbestimmungen

Die Strukturbestimmungen der Titelverbindungen erfolgten jeweils auf der Basis von Einkristalldaten, die auf einem Diffraktometer mit ortsempfindlichem Zähler bei Raumtemperatur (s. Tab. 4) aufgenommen wurden. Hierzu wurden die metallisch-silberhell glänzenden Kristalle unter getrocknetem Paraffinöl in Markröhrchen mit einem Durchmesser von 0.1 mm eingeschlossen. Die ermittelten kristallographischen Daten sowie die standardisierten (Programm STRUCTURE TIDY [15]), mittels Least-Squares-Verfahren (Programm SHELXL-97 [16]) verfeinerten Parameter sind in den Tabellen 4 und 5 (Pu_3Pd_5 -Typ) bzw. 6 (Verbindungen mit $\text{La}_3\text{In}_4\text{Pb}$ -Typ) zusammengestellt (s.a. [17]).

Pu_3Pd_5 -Typ: Die Beugungsbilder der Kristalle aus den Indium-reichen Proben zeigten das für den Pu_3Pd_5 -Typ der Randverbindung La_3In_5 [8] charakteristische orthorhombisch C-zentrierte Gitter mit der zusätzlichen systematischen Auslöschungsbedingung 'Reflexe $h0l$ nur vorhanden für $l = 2n$ '. Die Strukturen konnten entsprechend ausgehend von den Parametern des Pu_3Pd_5 -Typs in der Raumgruppe $Cmcm$ verfeinert werden. Die anisotropen Auslenkungsparameter der In(1)-Position zeigten dabei ungewöhnlich kleine Werte, die auf eine partielle Besetzung dieser Lage mit Indium und Blei hinwiesen. In den weiteren Strukturverfeinerungen wurde die M(1)-Position daher zur statistischen Besetzung mit Indium und Blei freigegeben, wobei sowohl die Atompositionen als auch

die anisotropen Verschiebungsparameter gemeinsam verfeinert wurden. Eine analoge Teilbesetzung der Positionen In(2) und In(3) mit Blei liegt nicht vor. Die auf diese Weise ermittelten In/Pb-Verhältnisse der Einkristalle stimmten jeweils gut mit den Zusammensetzungen der Proben überein.

La₃In₄Ge-Typ: Die Beugungsbilder der Kristalle aus Proben mit einem größeren Bleigehalt zeigten ein tetragonal innenzentriertes Gitter hoher Laueklasse mit der weiteren Auslöschungsbedingung ' $0kl: k, l = 2n$ ', so dass als Raumgruppe $I4/mcm$, $I4_1\bar{c}2$ und $I4cm$ möglich waren. Diese Raumgruppenauswahl sowie die Abmessungen der Gitterkonstanten wiesen auf eine Isotypie zu La₃In₄Ge [10]. Ausgehend von den Lageparametern dieser Verbindung konnten die Einkristallstrukturen einer Reihe von Phasen im Bereich zwischen La₃In_{4.1}Pb_{0.9} und La₃In_{0.8}Pb_{4.2} verfeinert werden. Die statistisch mit Indium und Blei besetzten Positionen wurden wie oben beschrieben berücksichtigt; abhängig vom In/Pb-Verhältnis werden zunächst die Ge-, bei höheren Bleigehalten schließlich auch die In-Position des Muttertyps mit Indium und Blei statistisch besetzt. Die aus den verfeinerten Elementverhältnissen insgesamt resultierenden Zusammensetzungen der Einkristalle sind wieder in sehr guter Übereinstimmung mit den Probenzusammensetzungen.

Bandstrukturechnungen

Für die binären Verbindungen La₃In₅ [8] und La₃Sn₅ [4] (beide Pu₃Pd₅-Typ) sowie für La₃Pb₅ als Modellsystem für den La₃In₄Ge-Typ (mit den kristallographischen Daten von La₃Pb₄In) wurden Berechnungen der elektronischen Strukturen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) nach dem LAPW (Linear Augmented Plane Wave) Verfahren (Programm WIEN2K [18]) durchgeführt. Der Austausch-Korrelations-Term wurde dabei in der GGA-Näherung (Generalized Gradient Approximation) nach Perdew, Burke und Ernzerhof [19] beschrieben. Als Muffin-Tin-Radien r_{MT} wurden für alle Atome 121.7 pm (2.3 a.u.), als Konvergenzkriterium eine 'Charge Distance' von 0.000001 verwendet. Die Rechnungen erfolgten mit den in Tabelle 7 angegebenen Monkhorst-Pack-Gittern mit Abschneideenergien von $E_{max}^{pot} = 14$ Ry (Potential) und $E_{max}^{wf} = 12.5$ Ry (interstitielle PW). Weitere Angaben zu Parametern der Rechnungen (Zahl und Gitter der k -Punkte, Muffin-Tin-Radien, k_{max}) sind in Tabelle 7 gemeinsam mit ausgewählten Ergebnissen zusammengestellt. Die totalen und partiellen Zustandsdichten (tDOS, pDOS; s. Abb. **Error! Reference source not found.**) wurden per Integration über alle k -Punkte der Brillouin-Zone mit der Tetraedermethode berechnet. Die Elektronendichten an den Sattelpunkten zwischen verknüpften In/Pb-Atomen (bond critical points), ρ_{BCP} , wurden mit dem Programm XCRYSDEN [20] ausgewertet. Zur Abschätzung der Ladungsverteilung zwischen den einzelnen Atomen [14] wurden jeweils topologische Analysen der berechneten Elektronendichten nach dem Bader-AIM-Formalismus durchgeführt. Ausgewählte Valenzelektronendichten (ρ_{VAL}), die mit einer Abschneide-Energie von -13 eV relativ zu E_F berechnet wurden, sind in den Abbildungen **Error! Reference source not found.** für La₃In₅ bzw. La₃Sn₅ und **Error! Reference source not found.** für die Modellverbindung 'La₃Pb₅' dargestellt.

Dank

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

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Tabelle 1: Angaben zu den Synthesen und Phasenbestimmungen der Phasen auf dem quasibinären Schnitt $\text{La}_3\text{In}_5 - \text{La}_3\text{Pb}_5$ (EK: nach Einkristallstrukturanalyse; PD: Phasenzusammensetzung gemäß Pulverdiffraktometrie; *: Fremdreflexe von $\text{La}(\text{In}/\text{Pb})_3$ mit AuCu_3 -Typ; T_{max} /K: Maximaltemperatur; t ; / Kh^{-1} : Abkühlrate).

Proben- Zusammen- Setzung	T_{max}	t ;	Verbindung (EK)	Struktur- typ lt. PD	Einwaagen					
					n(La) /mmol	m(La) /mg	n(In) /mmol	m(In) /mg	n(Pb) /mmol	m(Pb) /mg
$\text{La}_3\text{In}_4\text{Pb}$	1675	20	$\text{La}_3\text{In}_{4.9}\text{Pb}_{0.1}$	Pu_3Pd_5	2.769	384.7	3.693	424.0	0.923	191.3
$\text{La}_3\text{In}_{3.5}\text{Pb}_{1.5}$	1475	10	$\text{La}_3\text{In}_{4.1}\text{Pb}_{0.9}$	Pu_3Pd_5 ,	2.642	367.0	3.099	355.8	1.328	275.2
			$\text{La}_3\text{In}_{3.7}\text{Pb}_{1.3}$	$\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$, *						
$\text{La}_3\text{In}_3\text{Pb}_2$	1475	20	$\text{La}_3\text{In}_{3.8}\text{Pb}_{1.2}$	Pu_3Pd_5 ,	2.552	354.5	2.552	293.0	1.701	352.5
			$\text{La}_3\text{In}_{2.7}\text{Pb}_{2.3}$	$\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$, *						
$\text{La}_3\text{In}_{2.5}\text{Pb}_{2.5}$	1475	20	$\text{La}_3\text{In}_{2.3}\text{Pb}_{2.7}$	$\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$, *	2.455	341.0	2.047	235.0	2.046	424.0
$\text{La}_3\text{In}_{1.5}\text{Pb}_{3.5}$	1475	10	$\text{La}_3\text{In}_{1.3}\text{Pb}_{3.7}$	$\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$, *	2.283	317.1	1.143	131.2	2.663	551.8
La_3InPb_4	1475	10	La_3InPb_4	$\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$	2.210	307.0	0.736	84.5	2.941	609.3
$\text{La}_3\text{In}_{0.5}\text{Pb}_{4.5}$	1475	10	$\text{La}_3\text{In}_{0.8}\text{Pb}_{4.2}$	$\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$	2.133	296.3	0.355	40.8	3.199	662.9

Tabelle 2: Ausgewählte interatomare Abstände/pm in $\text{La}_3\text{In}_{3.8}\text{Pb}_{1.2}$ (Pu_3Pd_5 -Typ) (*: Inter-Cluster-Abstände).

Atome	Abstand	Hfk.	Nr.	CN	Atome	Abstand	Hfk.	Nr.	CN
La(1) - In(3)	319.2(2)	2×	j		La(2) - M(1)	330.9(1)	2×	d	
- In(2)	324.4(3)		i		- In(3)	339.4(2)	2×	k	
- M(1)	330.1(2)	2×	e		- In(2)	339.7(1)	2×	h	
- In(3)	345.9(3)	2×			- In(3)	354.3(2)	2×	l	
- M(1)	365.6(2)	2×			- M(1)	357.0(1)	2×	f	
- La(2)	423.1(1)	4×			- La(1)	423.1(1)	2×		
- La(2)	457.1(2)	4×		9+8	- La(2)	427.5(3)			
					- La(2)	430.6(1)	2×		
					- La(1)	457.1(2)	2×		10+7
M(1) - In(3)	306.0(2)	2×	a		In(2) - M(1)	313.6(2)	2×	b	
- In(2)	313.6(2)		b		- In(3)	320.1(3)	2×	c	
- La(1)	330.1(2)		e		- La(1)	324.4(3)		i	
- La(2)	330.9(1)	2×	d		- La(2)	339.7(1)	4×	h	4+5
- La(2)	357.0(1)	2×	f		- M(1)*	362.3(2)	2×	v	
- La(1)	365.6(2)		g	3+6					
- In(2)*	362.3(2)		v						
In(3) - M(1)	306.0(2)	2×	a						
- In(2)	320.1(3)		c						
- La(1)	319.2(2)		j						
- La(2)	339.4(2)	2×	k						
- La(1)	345.9(2)		m						
- La(2)	354.3(2)	2×	l	3+6					
- In(3)*	338.4(4)		u						

Tabelle 3: Ausgewählte interatomare Abstände/pm in den Verbindungen $\text{La}_3\text{In}_x\text{Pb}_{5-x}$ mit $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Struktur (*: Inter-Anionen-Abstände).

Atome		Hfk.	CN	Nr.	Abstände in $\text{La}_3\text{In}_x\text{Pb}_{5-x}$				
					$x = 3.7$	$x = 2.3$	$x = 1.3$	$x = 1.0$	$x = 0.8$
La(1)	- M(2)	2×		i	327.6(1)	328.6(1)	329.3(2)	330.4(1)	331.0(1)
	- M(1)	2×		d	329.2(3)	329.9(1)	329.6(1)	330.1(1)	330.3(2)
	- M(1)	4×		f	350.1(2)	349.0(1)	347.3(2)	347.2(1)	346.4(2)
	- M(1)	2×		g	382.1(2)	389.2(1)	391.3(1)	397.2(1)	398.6(1)
	- La(1)				398.5(6)	395.2(2)	394.7(4)	396.2(2)	396.2(4)
	- La(2)	4×			446.7(1)	449.6(1)	450.2(1)	452.7(1)	453.2(1)
	- La(1)	4×	10+9		463.4(2)	464.7(1)	466.1(1)	467.3(1)	468.2(1)
La(2)	- M(2)	2×		h	303.6(1)	306.9(1)	306.7(1)	309.4(1)	309.5(1)
	- M(1)	8×		e	344.0(1)	345.1(1)	346.5(1)	348.6(1)	349.6(1)
M(1)	- La(1)	8×	10+8		446.7(1)	449.6(1)	450.2(1)	452.7(1)	453.2(1)
	- M(1)	2×		a	296.9(3)	301.9(1)	304.6(2)	307.5(1)	308.6(2)
	- M(1)			b	303.3(4)	307.0(1)	310.4(2)	316.1(1)	318.7(2)
	- La(1)			d	329.2(3)	329.9(1)	329.3(2)	330.1(1)	330.3(2)
	- La(2)	2×		e	344.0(1)	345.1(1)	346.5(1)	348.6(1)	349.6(1)
	- La(1)	2×		f	350.1(2)	349.0(1)	347.4(2)	347.2(1)	346.4(2)
	- La(1)		3+6	g	382.1(2)	389.2(1)	391.3(1)	397.2(1)	398.6(1)
	- M(1)*			u	357.4(4)	358.5(1)	359.1(2)	357.9(1)	357.4(2)
	- M(2)*	2×		v	404.0(2)	403.8(1)	403.0(1)	403.9(1)	404.0(1)
	- La(2)	2×		h	303.6(1)	306.9(1)	306.7(1)	309.4(1)	309.6(1)
M(2)	- La(1)	4×	0+6	i	327.6(1)	328.6(1)	329.6(1)	330.4(1)	331.0(1)
	- M(1)*	8×		v	404.0(2)	403.8(1)	403.0(1)	403.9(1)	404.0(1)

Tabelle 4: Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung der Verbindungen des quasibinären Schnittes $\text{La}_3\text{In}_5 - \text{La}_3\text{Pb}_5$.

x in $\text{La}_3\text{In}_x\text{Pb}_{5-x}$		4.05(3)	3.78(4)	3.65(9)	2.33(3)	1.30(8)	1.03(4)	0.83(7)
Strukturtyp		Pu_3Pd_5			$\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$			
Kristallsystem		orthorhombisch			tetragonal			
Raumgruppe		$Cmcm$, Nr. 63			$I4/mcm$, Nr. 140			
Gitterkonstanten/pm	a	1048.9(4)	1049.99(8)	873.4(2)	874.3(1)	876.4(1)	878.7(1)	880.05(7)
	b	837.0(3)	838.76(7)			-		
	c	1053.8(4)	1053.74(6)	1214.6(4)	1227.6(1)	1226.7(1)	1237.4(1)	1238.2(1)
Volumen der EZ/ 10^6pm^3		925.1(6)	928.0(1)	926.4(5)	938.2(1)	942.2(1)	955.5(1)	959.0(1)
Z					4			
Dichte (röntgenogr.)/ gcm^{-3}		7.76	7.90	8.09	8.78	9.41	9.44	9.54
Diffraktometer					Stoe IPDS-II			
Absorptionskoeffizient		40.95	44.62	48.92	67.05	82.56	85.20	88.00
$\mu_{\text{MoK}\alpha}/\text{mm}^{-1}$								
θ -Bereich/ $^\circ$		3.1-29.2	3.1-29.2	3.3-29.3	3.3-29.1	3.3-29.1	3.3-29.2	3.3-29.2
Zahl der gemessenen Reflexe		3748	6092	5239	4475	5083	7360	7331
Zahl der unabhängigen Reflexe		692	698	361	345	363	366	367
R_{int}		0.1388	0.2100	0.1684	0.0896	0.2051	0.0944	0.1833
Korrekturen					Lorentz, Polarisation, Absorption: X-SHAPE [21]			
Strukturverfeinerung					SHELXL-97 [16]			
Zahl der freien Parameter			28	18	17	17	17	17
Goodness-of-fit on F^2		0.971	1.126	0.878	1.000	1.103	1.131	1.088
R -Werte (für Ref. $I \geq 2\sigma(I)$)	$R1$	0.0531	0.0528	0.0585	0.0226	0.0741	0.0339	0.0553
	$wR2$	0.1070	0.1240	0.0988	0.0474	0.1486	0.0584	0.1323
R -Werte (alle Daten)	$R1$	0.0964	0.0753	0.1390	0.0279	0.0805	0.0431	0.0598
	$wR2$	0.1187	0.1307	0.1266	0.0484	0.1523	0.0611	0.1358
Restelektronendichte/ $\text{e}^- \cdot 10^{-6} \text{pm}^{-3}$		3.1/-2.9	4.9/-3.9	1.5/-2.3	1.2/-1.7	-3.8/-7.1	1.9/-1.9	5.3/-5.1

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Tabelle 5: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter/pm² in den Kristallstrukturen der Verbindungen La₃In_{4.1}Pb_{0.9} und La₃In_{3.8}Pb_{1.2}.

Atome	Wyckoff- Position	In-Anteil	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{äquiv.}
La(1)	4 <i>c</i>	-	0	0.6337(3)/0.6347(3)	1/4	200(6)/225(5)
La(2)	8 <i>e</i>	-	0.2045(2)/0.2036(2)	0	0	205(5)/230(4)
<i>M</i> (1)	8 <i>g</i>	4.2(1)/3.1(1)	0.2104(2)/0.2101(1)	0.2871(2)/0.2871(2)	1/4	201(6)/220(5)
In(2)	4 <i>c</i>	-	0	0.0196(3)/0.0215(3)	1/4	153(6)/120(5)
In(3)	8 <i>f</i>	-	0	0.3060(2)/0.3081(2)	0.4492(2)/0.4505(2)	194(5)/210(5)

Tabelle 6: Atomparameter und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter/ pm^2 in den Kristallstrukturen der Lanthan-Indide/Plumbide $\text{La}_3\text{In}_x\text{Pb}_{5-x}$ mit $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Strukturtyp.

Atom	Wyckoff-position	x	y	z	Para-meter	x in $\text{La}_3\text{In}_x\text{Pb}_{5-x}$				
						3.65(9)	2.33(3)	1.30(8)	1.03(4)	0.83(7)
La(1)	8 h	x	$1/2+x$	0	x	0.1613(2)	0.15983(6)	0.15922(16)	0.15940(10)	0.15917(16)
					$U_{\text{äquiv.}}$	348(11)	146(2)	300(6)	190(3)	122(6)
La(2)	4 a	0	0	1/4	$U_{\text{äquiv.}}$	486(16)	149(3)	340(8)	173(4)	107(7)
$M(1)$	16 l	x	$1/2+x$	z	x	0.64468(18)	0.64499(4)	0.64485(10)	0.64400(6)	0.64357(8)
					z	0.18585(15)	0.18327(5)	0.18133(10)	0.17940(5)	0.17849(9)
					$U_{\text{äquiv.}}$	343(9)	166(2)	333(6)	212(3)	138(5)
					In/Pb	12.6(4)/3.4(2)	9.3(1)/6.7(1)	5.2(3)/10.8(3)	4.1(2)/11.9(2)	3.3(3)/12.7(3)
$M(2)$	4 c	0	0	0	$U_{\text{äquiv.}}$	429(18)	195(2)	380(7)	190(3)	129(6)
					In/Pb	2.0(2)/2.0(2)	-/4	-/4	-/4	-/4

Tabelle 7: Angaben zu und ausgewählte Ergebnisse von Berechnungen der elektronischen Strukturen von La_3Pb_5 ($\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Typ) und La_3Sn_5 sowie La_3In_5 (Pu_3Pd_5 -Typ) (r_{MT} : Muffin-Tin Radius; k_{max} : maximaler Wellenvektor für die Entwicklung der PW im Interstitium; BCP: Bindungskritischer Punkt; IBZ: irreduzibler Teil der Brillouin-Zone; nb: nonbonding, b: bonding, ab: anti-bonding, VB: valence band region).

			La ₃ Pb ₅	La ₃ Sn ₅	La ₃ In ₅
Strukturtyp			La ₃ In ₄ Ge	Pu ₃ Pd ₅	
Kristallographische Daten			Tab. 4 und 6	[8]	[4]
r_{MT} (für alle Atome)			121.7 pm, 2.3 a.u.		
$r_{\text{MT}} \cdot k_{\text{max}}$			8.0		
k -Punkte/IBZ			99	144	144
k -Punkte/BZ			1000	847	847
Monkhorst-Pack Grid			10×10×10	11×11×7	11×11×7
Band-energien [eV]	$M(1,2,3)$	$2 \times s^{\text{b}}$	-11.1 ... -9.9	-10.2 ... -9.3	-7.9 ... -6.9
		$2 \times s$	-9.4 ... -8.6	-8.1 ...	-5.7 ...
		$2 \times s$	-8.6 ...	... -7.1	...
		$2 \times s$	... -7.6	-7.1 ... -6.3	... -3.9
		$2 \times s^{\text{ab}}$	-7.6 ... -6.7	-6.3 ... 5.0	-3.9 ... -2.6
	VB		-3.9 ... 0	-4.1 ... 0	-2.6 ... 0.0
Bader Ladungen	La(1)		+1.155	+1.083	+1.088
	La(2)		+1.141	+1.139	+1.131
	$M(1)$		-0.583	-0.694	-0.716
	$M(2)$		-1.117	-0.618	-0.564
	$M(3)$		-	-0.678	-0.698
ρ_{BCP} /e ⁻ ·10 ⁻⁶ pm ⁻³ (d/pm)	M - M	a	0.243 (307.5)	0.238 (305.0)	0.218 (301.4)
		b	0.213 (316.1)	0.244 (303.1)	0.167 (314.7)
		c	-	0.183 (323.6)	0.165 (323.2)
	La - M	d	0.163 (347.2)	0.177 (325.4)	0.156 (320.6)
		e		0.156 (333.6)	0.143 (333.3)
		f	0.130 (347.2)		
		h	0.244 (309.4)	0.182 (322.7)	0.165 (322.8)
		i	0.177 (330.4)	0.150 (339.5)	0.130 (341.4)
		j	-	0.184 (320.8)	0.162 (326.3)
		k	-	0.183 (323.6)	0.134 (339.3)
	M - M^*	u	-	0.204 (316.2)	-

Legenden der Abbildungen

Abb. 1.

Links: Kristallstruktur von $\text{La}_3\text{In}_{4.1}\text{Pb}_{0.9}$ (Pu_3Pd_5 -Strukturtyp) (In: schwarze große Kugeln; Pb/In: graue große Kugeln; La: graue kleine Kugeln). Rechts: Ortep-Darstellung (Ellipsoide mit 95 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der In/Pb-Cluster mit Lanthan-Koordinationssphäre. [22].

Abb. 2.

Links: Kristallstruktur von $\text{La}_3\text{In}_{3.7}\text{Pb}_{1.3}$ ($\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Strukturtyp) (In: schwarze große Kugeln; Pb/In: graue große Kugeln; La: graue kleine Kugeln; Polyeder: (In/Pb) La_6 -Oktaeder). Rechts: Ortep-Darstellung der 4.8^2 -Netze mit Lanthan-Koordinationssphäre der $M(1)$ -Atome (Ellipsoide mit 98 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, [22]).

Abb. 3.

Vereinfachter Symmetrie-Stammbaum der Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen dem $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Typ und der Perowskit-Struktur.

Abb. 4.

Berechnete totale (tDOS) (jeweils oben) und partielle (pDOS) In/Pb-Zustandsdichten in La_3In_5 (oben), La_3Sn_5 (Mitte) und der Modellverbindung ' La_3Pb_5 ' (unten) zwischen -11.5 und +2 eV relativ zur Fermi-Energie E_F .

Abb. 5:

Schnitte durch die Valenzladungsdichte ρ_{val} in La_3In_5 (oben) und La_3Sn_5 (unten) bei $x = 1/4$ (links) und $z = 1/4$ (rechts); (Werte im Bereich zwischen 0.0 und $0.3 \text{ e} \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ mit Konturlinien $n \times 0.02 \text{ e} \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$).

Abb. 6.

Darstellung der Isofläche mit der Valenzladungsdichte $\rho_{\text{VAL}} = 0.18 \text{ e} \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ in La_3Pb_5 (als Modellverbindung für La_3InPb_4) mit $\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$ -Strukturtyp [22].

Literatur

- [1] G. Bruzzone, E. Franceschi. *J. Less-Common Met.* **1977**, 52, 211.
- [2] F. Zuercher, R. Nesper, S. Hoffmann, T. Fässler. *Angew. Chem.* **1995**, 834, 2703.
- [3] F. Zuercher, R. Nesper, S. Hoffmann, T. Fässler. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2211.
- [4] M. T. Klem, J. T. Vaughey, J. G. Harp, J. D. Corbett. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 7020.
- [5] D. Cromer. *Acta Crystallogr.* **1976**, B 32, 1930.
- [6] I. Dürr, M. Wendorff, C. Röhr (in Vorbereitung).
- [7] M. Rhode, M. Wendorff, C. Röhr. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1195.
- [8] J.-T. Zhao, J. D. Corbett. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 378.
- [9] S. Budnyk, F. Weitzer, C. Kubata, Y. Prots, L. G. Akselrud, W. Schnelle, K. Hiebl, R. Nesper, F. R. Wagner, Y. Grin. *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 2329.
- [10] A. M. Guloy, J. D. Corbett. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2616.
- [11] W. B. Pearson. *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys* (Wiley Interscience, 1972).
- [12] H. Bärnighausen. *MATCH, Communications in Mathematical Chemistry* **1980**, 9, 139.
- [13] M. Jehle, H. Scherer, M. Wendorff, C. Röhr. *J. Solid State Chem.* **2009**, 182, 1129.
- [14] R. W. F. Bader. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. International Series of Monographs on Chemistry (Clarendon Press, Oxford, 1994).
- [15] E. Gelato, E. Parthé. *STRUCTURE TIDY: Program to standardize structure data*. University Geneva, Switzerland, **1986**.
- [16] G. M. Sheldrick. *SHELXL-97 - Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, **1997**.
- [17] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD..... angefordert werden (E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de).
- [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, ISBN3-9501031-1-2, **2006**.
- [19] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [20] A. Kokalj. *J. Mol. Graphics Modelling* **1999**, 17, 176.
- [21] STOE & Cie GmbH, Darmstadt (Deutschland). *X-SHAPE (version 1.01): Crystal Optimization for Numerical Absorption Correction*, **2005**.
- [22] L. W. Finger, M. Kroeker, B. H. Toby. *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, 40, 188.

209x297mm (600 x 600 DPI)