

## Die Elektronenlokalisierung in aluminiumhaltigen intermetallischen Phasen\*\*

Ulrich Häußermann, Steffen Wengert, Patrick Hofmann, Andreas Savin, Ove Jepsen und Reinhart Nesper\*

*Professor Ewald Wicke zum 80. Geburtstag gewidmet*

Intermetallische Phasen und Zintl-Phasen sind bedeutende Verbindungsklassen der Anorganischen Chemie, die lange Zeit als eher ungewöhnlich galten. Diese Verbindungen zwischen Metallen bzw. zwischen Metallen und Halbmetallen besitzen ein riesiges kombinatorisches Potential, von dem bisher nur ein sehr kleiner Teil verwirklicht ist. Beide Klassen weisen eine enorm variantenreiche, aber recht unterschiedliche und zum Teil sehr komplexe Strukturchemie auf. Leider bereitet das Verständnis der meisten dieser Strukturen, vor allem im Hinblick auf eine Beschreibung der chemischen Bindung in ihnen große Schwierigkeiten. Darüber wurde in dieser Zeitschrift bereits ausführlich berichtet<sup>[1]</sup>.

Die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion ELF hat sich zu einem nützlichen Werkzeug für die Interpretation der chemischen Bindung entwickelt<sup>[2]</sup>. Besonders bei kristallinen Stoffen ist die ELF sehr attraktiv, da sie nicht wellenvektorabhängig und wie die Elektronendichte nur eine Funktion der drei Ortskoordinaten ( $x$ ,  $y$  und  $z$ ) ist. Ursprünglich wurde sie von Becke und Edgecombe aus der Hartree-Fock-Paardichte für Elektronen gleichen Spins abgeleitet<sup>[3]</sup>. Sie ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron in der Umgebung eines anderen Elektrons gleichen Spins zu finden. Die ELF ist so normiert, daß ihre dimensionslosen Werte zwischen Null und Eins liegen. Große Werte entsprechen hoher Lokalisierung und bedeuten, daß sich in der Umgebung eines Elektrons mit beliebigem Spin am Ort ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) kein anderes Elektron mit dem gleichen Spin befindet. Eine solche Situation kann auch dahingehend gedeutet werden, daß im Bereich um ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) ein Elektronenpaar mit  $\alpha$ ,  $\beta$ -Spin lokalisiert ist<sup>[4]</sup>. Dieser interessante Befund, daß die Wahrscheinlichkeit, ein Elektronenpaar zu finden, ortsabhängig ist, basiert ausschließlich auf der Fermi-Korrelation. Die Paarbildung entgegenwirkende Coulomb-Korrelation wird bei der Berechnung der ELF nicht berücksichtigt. Tatsächlich findet man in den Bereichen, die Bindungen, freien Elektronenpaaren und Elektronenschalen entsprechen, hohe ELF-Werte.

[\*] Prof. Dr. R. Nesper, Dipl.-Chem. U. Häußermann, Dipl.-Chem. S. Wengert, Dipl.-Chem. P. Hofmann  
Laboratorium für Anorganische Chemie  
der Eidgenössischen Technischen Hochschule  
Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Telefax: Int. +1/632-1149

Priv.-Doz. Dr. A. Savin  
CNRS, Laboratoire Dynamique des Interactions Moléculaires  
Université Pierre et Marie Curie, Paris

Dr. O. Jepsen  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Der Begriff Lokalisierung im Sinne der ELF beschreibt also die Elektronenpaarbildungstendenz an einem Ort ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ), während die Elektronendichte  $\rho(x, y, z)$  die Wahrscheinlichkeitsdichte für ein Elektron in einem beliebigen Spinzustand an diesem Ort ist. Der Wert  $ELF = 0.5$  entspricht dem Zustand im homogenen Elektronengas, einem Modellsystem ohne atomare Rümpfe, das als Referenz dient. Die Abweichungen davon werden durch die Anwesenheit der Rümpfe, d. h. durch das Bilden einer Struktur hervorgerufen. Durch sie entstehen Bereiche hoher Lokalisierung, z.B. in Bindungen, und geringer Lokalisierung, z.B. zwischen den Elektronenschalen in Atomen.

Inzwischen wurde die ELF auch mit Dichtematrizen aus Dichtefunktionalmethoden<sup>[5]</sup> und sogar mit solchen aus semiempirischen Methoden berechnet<sup>[6]</sup>. Auf diese Verfahren trifft strenggenommen die oben gegebene Interpretation nicht zu. Trotzdem entsprechen sich die Ergebnisse weitestgehend, und wir wollen deshalb unsere Interpretation unabhängig vom eingesetzten Rechenverfahren verwenden<sup>[7]</sup>.

In der zweidimensionalen graphischen Darstellung werden gleichzeitig die Elektronendichte und die ELF-Werte abgebildet. Die Elektronendichte wird als Punktdichte dargestellt, und die zugehörigen ELF-Werte werden mit einer Farbskala, einer Landkarte analog, codiert. Hohe ELF-Werte (ca. 0.8–1.0) erhalten die Farbe Weiß; über Braun und Gelb erfolgt der Abstieg zu mittleren ELF-Werten in grüner Farbe (ca. 0.5), und Blau und Violett bilden das untere Ende der Skala<sup>[8]</sup>.

Der abrupte Übergang innerhalb der zweiten Achterperiode von der metallischen Bindung in Aluminium zur kovalenten Bindung in Silicium kann in aluminiumhaltigen intermetallischen Phasen und Zintl-Phasen schrittweise erfolgen. Dies soll am Beispiel der Reihe  $Al \rightarrow CaAl_2 \rightarrow SrAl_2 \rightarrow BaAl_4 \rightarrow CaAl_2Si_2 \rightarrow Si$  gezeigt werden<sup>[9]</sup>.

Die Elementstruktur von Al ist die kubisch dichteste Packung (fcc, Abb. 1 a). Jedes Al-Atom hat zwölf nächste Nachbarn im Abstand von 286.3 pm, die eine kuboktaedrische Koordination bilden. Die ELF wurde für die (100)-Ebene berechnet (Abb. 1 b). Deutlich erkennt man die braunen Bereiche höchster

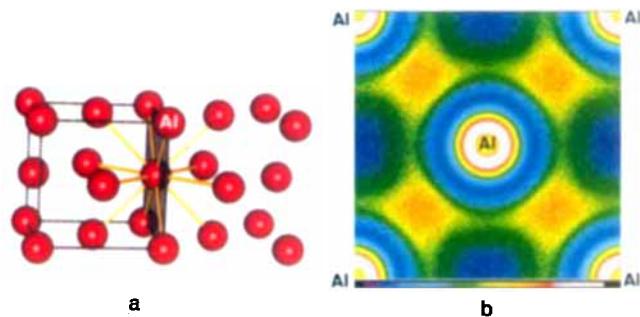


Abb. 1. a) Ausschnitt aus der fcc-Struktur von Aluminium mit eingezeichneten (100)-Ebenen und Verbindungslien zu den zwölf nächsten Nachbarn (gelb). In allen Strukturbildern sind die Kanten der Elementarzellen mit schwarzen Linien gezeichnet. b) Elektronendichte  $\rho$  (Punktdichte) und ELF (Farbe) für die (100)-Ebene in Al. Am unteren Bildrand ist die ELF-Farbskala gezeigt (siehe Text). Die Elektronenschalen der Rümpfe können vor allem bei schwereren Elementen auf diesen Bildern nicht mehr vollständig aufgelöst werden.

Lokalisierung zwischen den am nächsten benachbarten Kernen und die blauen Regionen geringster Lokalisierung in den Oktaederlücken der Struktur. Die Differenz der Elektronendichten an diesen Orten beträgt ca. 100 %, die ELF-Werte jedoch variieren zwischen 0.21 und 0.62 und verdeutlichen, daß im elementaren Aluminium nicht die vielleicht erwartete elektronengasähnliche Lokalisierungsstruktur vorliegt.

$\text{CaAl}_2$  kristallisiert in der  $\text{MgCu}_2$ -Struktur (Abb. 2 a) und gehört somit zu den kubischen Laves-Phasen. Alle Al-Atome sind

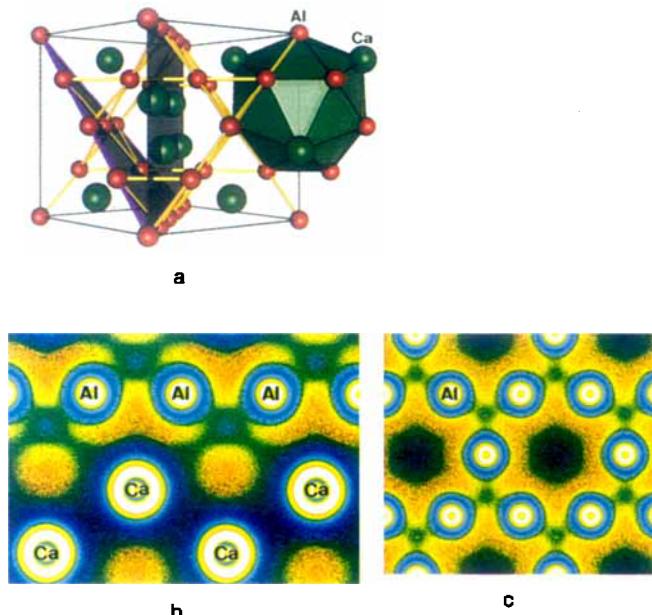
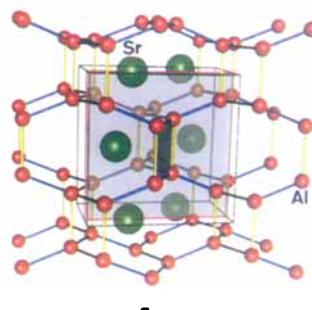


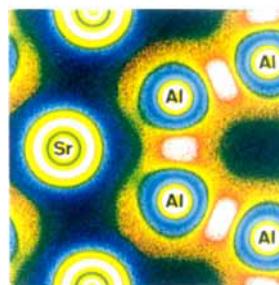
Abb. 2. a) Ausschnitt aus der kubischen  $\text{CaAl}_2$ -Struktur (Ca – grün, Al – rot, Kanten der  $\text{Al}_4$ -Tetraeder – gelb, Koordinationspolyeder von Ca – grün) mit eingezeichneter (111)-Ebene (violett eingefärbt) und (110)-Ebene (schwarz eingefärbt). b)  $\rho$  und ELF für die (110)-Ebene in  $\text{CaAl}_2$ . c)  $\rho$  und ELF für die (111)-Ebene in  $\text{CaAl}_2$ .

symmetriäquivalent und zu einem dreidimensionalen Netzwerk aus eckenverknüpften Tetraedern verbunden. Jedes Al-Atom hat damit sechs gleiche nächste Nachbarn im Abstand von 284.2 pm. Das Ca-Teilgitter ist diamantanalogen. Unter Berücksichtigung der zwölf Al-Atome im Abstand von 333.2 pm resultiert damit ein Friauf-Polyeder (Koordinationszahl 16) als Koordinationspolyeder für Ca. Die (110)-Ebene enthält Zackenketten aus Ca-Atomen und halbiert die  $\text{Al}_4$ -Tetraeder (vgl. Abb. 2a). Regionen hoher ELF-Werte sind hier nicht nur zwischen den Al-Rümpfen zu finden, sondern auch zwischen Al- und Ca-Rümpfen. Die maximalen ELF-Werte betragen 0.74 (Abb. 2 b). In den (111)-Ebenen liegen alle Tetraederflächen, und die zugehörigen Al-Atome bilden das Kagomé-Netz, ein Verknüpfungsmuster, das zu gleichen Teilen aus Dreiecken und Sechsecken besteht (3636-Netz, Abb. 2c). In den Tetraederflächen findet man die grünen Bereiche Elektronengasähnlicher Lokalisierung und in den Sechsecksmitten ist die Lokalisierung im Valenzbereich am geringsten (ELF = 0.115). Die ELF-Werte in  $\text{CaAl}_2$  sind zwar höher als im metallischen Al, für übliche kovalente Bindungen aber noch zu klein. Die Lokalisierungsstruktur erinnert dabei an Bananenbindungen.

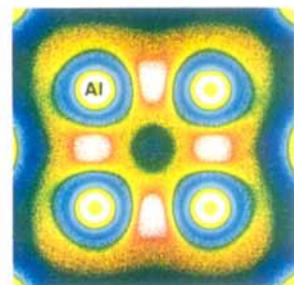
Abbildung 3a zeigt die  $\text{SrAl}_2$ -Struktur ( $\text{CeCu}_2$ -Typ), in der die Al-Atome leicht gewellte Sechsringnetze bilden, die in [100]-Richtung gestapelt sind. Die Al-Al-Abstände im Netz betragen 278.6 und 279.9 pm. Längere Bindungen (293.0 pm) verknüpfen



a



b



c

Abb. 3. a) Ausschnitt aus der  $\text{SrAl}_2$ -Struktur (Sr – grün, Al – rot). Die die Sechsringnetze bildenden Al-Al-Bindungen sind blau und die netzverknüpfenden gelb gezeichnet. Die (040)-Ebene ist transparent violett dargestellt. Zusätzlich ist ein Al-Vierring aus einem Vierringstrang in [010]-Richtung hervorgehoben. b)  $\rho$  und ELF für die (040)-Ebene in  $\text{SrAl}_2$ . c)  $\rho$  und ELF für einen Al-Vierring in  $\text{SrAl}_2$ .

diese Netze über Vierringketten, die dann in [010]-Richtung verlaufen. Insgesamt erhalten die Al-Atome eine leicht verzerrte trigonale Pyramide als Koordinationspolyeder. Die Sr-Atome befinden sich zwischen den Sechsringnetzen und werden von zwölf Al-Atomen koordiniert. Die (040)-Ebene schneidet die gestapelten Sechsringnetze senkrecht. Auf ihr liegen die Sr-Atome, eine Sorte von Al-Al-Bindungen in den Netzen (279.9 pm) sowie die netzverknüpfenden langen Bindungen. Elektronendichte und ELF für diese Ebene sind in Abbildung 3b dargestellt. Man erkennt hier zwischen den Al-Rümpfen weiße Bereiche, d. h. hohe ELF-Werte, die auf Bindungselektronenpaare schließen lassen. Abbildung 3c zeigt die Lokalisierungssituation in einem der Al-Vierringe. Anders als in  $\text{CaAl}_2$  (Abb. 2) sind in  $\text{SrAl}_2$  die Bereiche höchster Lokalisierung mit maximalen Werten um 0.88 ausschließlich der Al-Teilstruktur zuzuordnen, die dann als kovalentes Netzwerk beschrieben werden kann.

In der  $\text{BaAl}_4$ -Struktur (Abb. 4a) bildet eine Sorte von Al-Atomen, die als basal bezeichnet werden, ein quadratisches Netz mit großen Al-Al-Abständen von 321.0 pm. Die Quadrate werden von der zweiten Sorte Al-Atome, den apicalen, abwechselnd von oben und unten zu Pyramiden ergänzt. Zudem verbinden diese apicalen Al-Atome die Schichten aus Pyramiden so, daß die Spitzen benachbarter Schichten übereinander liegen. Die Ba-Atome sind in den großen Hohlräumen zwischen den Schichten jeweils von 16 Al-Atomen koordiniert. Die Bindungsverhältnisse im Al-Gerüst wurden folgendermaßen interpretiert<sup>[10]</sup>: Der Abstand zwischen den apicalen Al-Atomen von 278.4 pm repräsentiert eine Zweielektronen-Zweizentren(2e2c)-Bindung, und zwischen apicalen und basalen Al-Atomen bestehen (6e5c)-Bindungen, obwohl der Abstand hier mit 272.5 pm kürzer ist. Beide Bindungen sind in der (100)-Ebene enthalten, für die Elektronendichte und ELF in Abbildung 4b dargestellt sind. Tatsächlich kann man hier deutlich zwei Bindungstypen

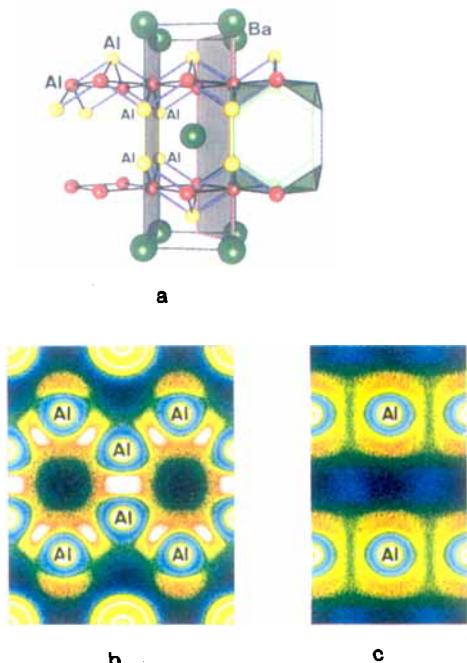


Abb. 4. a) Ausschnitt aus der BaAl<sub>4</sub>-Struktur (Ba – grün, apicale Al – gelb, basale Al – rot, Koordinationspolyeder von Ba – grün). Die (220)-Ebene (rotviolett eingefärbt) enthält die Abstände zwischen den basalen Al-Atomen (schwarze Stäbe), die (100)-Ebene die Bindungen zwischen den basalen und den apicalen Al-Atomen (blaue Stäbe) sowie die zwischen den apicalen Al-Atomen (gelbe Stäbe). b)  $\rho$  und ELF für die (100)-Ebene in BaAl<sub>4</sub> (2 Elementarzellen). c)  $\rho$  und ELF für die (220)-Ebene in BaAl<sub>4</sub> (2 Elementarzellen).

unterscheiden. Die ausgeprägteren weißen Bereiche mit einem maximalen ELF-Wert von 0.93 zwischen den apicalen Al-Atomen entsprechen den Elektronenpaaren der 2e2c-Bindungen. Die kleineren weißen Bereiche zwischen apicalen und basalen Al-Atomen sind dann Mehrzentrenbindungen zuzuordnen (höchster Lokalisierungswert ca. 0.85). Der große Al-Al-Abstand des quadratischen Netzes liegt in der (220)-Ebene. Zwischen diesen Atomen durchläuft ELF ein Minimum, was an den grünen Regionen zwischen den Rümpfen der basalen Al-Atome zu erkennen ist und eine bindende Wechselwirkung ausschließt (Abb. 4c). Das erst stützt die Formulierung der (6e5c)-Bindung als solche.

Abbildung 5a zeigt die Struktur von CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Al-Atome und Si-Atome bilden hier gewellte Sechsringdoppelschichten. Dabei sind in einem Sechsringnetz im Abstand von 248.9 pm Al-

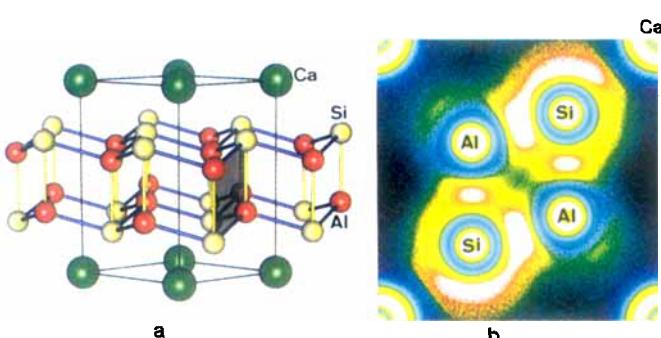


Abb. 5. a) Ausschnitt aus der hexagonalen CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Struktur (Ca – grün, Al – rot, Si – gelb). Die kurzen Al-Si-Abstände in einer Sechsringsschicht sind blauviolett, die langen, schichtverknüpfenden gelb gezeichnet. Die zentrale Baueinheit der Doppelschicht, das schiefwinkelige Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Viereck ist hervorgehoben. b)  $\rho$  und ELF für die (120)-Ebene in CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Der Ausschnitt zeigt die Ca-Rümpfe in den Ecken sowie einen Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Vierring.

und Si-Atome alternierend angeordnet, die Verknüpfung zur Doppelschicht erfolgt über längere Al-Si-Bindungen (257.2 pm). Die Si-Atome nehmen in einer Doppelschicht immer die peripheren Positionen ein und sind eigentlich regenschirmähnlich durch vier Al-Atome koordiniert, während die Al-Atome tetraedrisch von vier Si-Atomen umgeben sind. Die Ca-Atome befinden sich zwischen den Doppelschichten jeweils über der Mitte von zwei Sechsringen. Die Ebene (120) enthält die zentrale Baueinheit der Doppelschicht, ein schiefwinkeliges Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Viereck mit einer langen und drei kurzen Al-Si-Bindungen. Die ELF lässt ein freies Elektronenpaar am Si-Atom erkennen (maximaler ELF-Wert = 0.86 für diese Region), die höchsten Lokalisierungswerte im Valenzbereich dieser Verbindung (ca. 0.91) sind aber entlang der kurzen Si-Al-Bindung zu finden (Abb. 5b). Diese Bindung ist, wie die längere, schichtverknüpfende Si-Al-Bindung, deutlich in Richtung des etwas elektronegativeren Si-Atoms polarisiert, wobei der maximale ELF-Wert bei 0.84 liegt. Die halbschalenförmige Verteilung der hohen ELF-Werte um Si deutet gerade den Zwischenzustand zwischen ionischer und kovalenter Grenzsituation mit den Formeln  $\text{Ca}^{2+}(\text{Al}^{3+})_2(\text{Si}^{4-})_2$  und  $\text{Ca}^{2+}(4\text{b})[\text{AlSi}]^{2-}$  an<sup>[\*]</sup>. Eine bindende Wechselwirkung zwischen Al-Atomen, wie in Lit. [11] angenommen wurde, ist nicht zu erkennen.

Silicium in der Diamantstruktur (Abb. 6a) hat natürlich ausgedehnte Bereiche hoher Lokalisierung zwischen den Kernen, wo sich die Bindungselektronenpaare befinden. Abbildung 6b zeigt die (110)-Ebene. Bemerkenswert sind hier die großen Elektronendichteunterschiede im Valenzbereich. Zwischen den Zackenketten findet man sehr wenig Elektronendichte (schwarze Bereiche) im Vergleich zu den Bereichen zwischen den Rümpfen, die zudem die höchsten Lokalisierungswerte erhalten (ELF = 0.95).

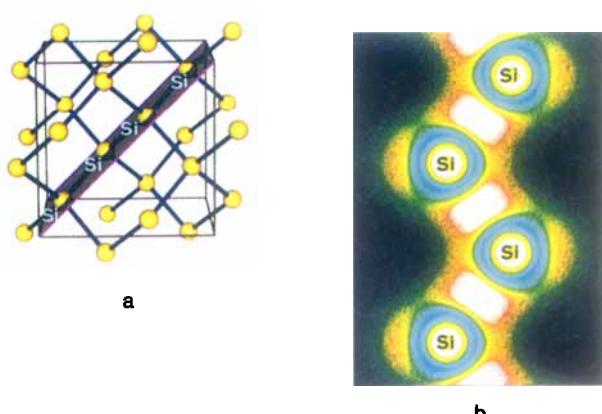


Abb. 6. a) Diamantstruktur mit eingezeichnetem (110)-Netz. b)  $\rho$  und ELF für die (110)-Ebene von  $\alpha$ -Si.

Üblicherweise werden Strukturen mit großen Elektronendichteunterschieden im Valenzbereich in kovalente und ionische Strukturen unterteilt. Intermetallische Phasen dagegen haben eine uniformere Dichteverteilung. Trotzdem lassen unsere ELF-Ergebnisse erkennen, daß in diesen Verbindungen ebenso Bindungselektronenpaare und freie Elektronenpaare auftreten wie in den nach den Valenzregeln verstandenen kovalenten und ionischen Strukturen. Für die Verbindungen, in denen man die chemische Bindung als metallische Bindung bezeichnet (fcc-Al und CaAl<sub>5</sub>), ist das Auftreten vieler ELF-Maxima (bezogen auf die

[\*] (4 b)[AlSi]<sup>2-</sup> bedeutet ein vierbindiges Gerüst aus Si und Al, wobei jedes Atom vier Valenzelektronen zugeordnet bekommt.

Valenzelektronenzahl in der Elementarzelle) charakteristisch, deren Absolutwert jedoch 0.75 in der Regel nicht übersteigt. Zahl und Lage dieser Maxima können innerhalb eines einfachen Strukturtyps ziemlich variieren<sup>[14]</sup>. In Strukturen mit lokalisierten Mehrzentrenbindungen ((6e5c)-Bindung innerhalb einer Al<sub>5</sub>-Pyramide in BaAl<sub>4</sub>) liegen die maximalen ELF-Werte in den Bereichen der Mehrzentrenbindung bei über 0.8. In Bereichen von Bindungselektronenpaaren sind maximale ELF-Werte um 0.9 zu erwarten; in denen von freien Elektronenpaaren sind sie etwas geringer.

In den Abbildungen 7 a–d ist dieser Zusammenhang noch einmal verdeutlicht. In ihnen ist entlang symmetrischer Bindungen die Elektronendichte (gestrichelt) und die ELF (durchgezogen) aufgetragen.

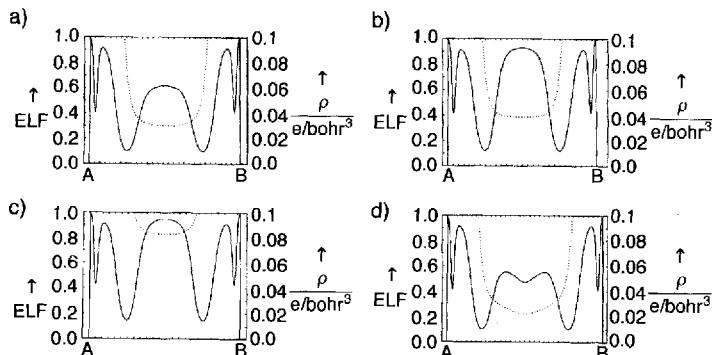


Abb. 7.  $\rho$  (gestrichelt gezeichnet) und ELF (durchgezogen) a) entlang der Al-Al-Bindung im fcc-Aluminium, b) entlang der (2e2c)-Bindung zwischen den apikalalen Al-Atomen in BaAl<sub>4</sub>, c) entlang der Si-Si-Bindung in  $\alpha$ -Si, d) entlang dem Abstand zwischen den basalen Al-Atomen in BaAl<sub>4</sub>. A und B sind die an der jeweiligen Bindung beteiligten Atome.

gen) eindimensional aufgetragen. Die Schalenstruktur der Rümpfe ist dabei gut zu erkennen. Abbildung 7a zeigt die Al-Al-Bindung im fcc-Aluminium und Abbildung 7b die (2e2c)-Bindung zwischen den apikalalen Al-Atomen in BaAl<sub>4</sub>. Der Elektronendichteunterschied in der Bindungsmitte beträgt nur ca. 20 %, aber die ELF zeigt eindrücklich den Unterschied in den chemischen Bindungen zwischen beiden Al-Paaren. Der ELF-Verlauf entlang der (2e2c)-Al-Al-Bindung unterscheidet sich nicht von dem entlang der Si-Si-Bindung in  $\alpha$ -Si (Abb. 7c), die Elektronendichte ist jedoch in der Si-Si-Bindungsmitte mehr als doppelt so groß. Abschließend ist in Abbildung 7d der große Abstand zwischen den basalen Al-Atomen in der BaAl<sub>4</sub>-Struktur dargestellt. Das Minimum der ELF zwischen den Rümpfen verdeutlicht den nichtbindenden Charakter zwischen diesen Atomen.

Gleichzeitig tritt mit dieser Diskussion das Problem der Interpretation von Bindungslängen in intermetallischen Phasen wieder hervor: In BaAl<sub>4</sub> ist z.B. der Al-Al-Abstand, der der (6e5c)-Bindung zugeordnet wird, rund 6 pm kürzer als die (2e2c)-Bindung – entgegen der Erwartung, wenn Bindungslängen und Bindungsordnungen miteinander korreliert werden! Ebenso muß man dem Al-Al-Abstand von 293 pm in SrAl<sub>2</sub> eine Bindungsordnung um Eins zusprechen, obwohl dieser Abstand deutlich größer ist als der Al-Al-Abstand im Metall (286.3 pm) mit einer Bindungsordnung von 0.25. Eine einfache Beziehung zwischen Bindungslänge und Bindungsstärke<sup>[12]</sup> oder Bindungsordnung<sup>[13]</sup> ist unserer Meinung nach in den hier angesprochenen Verbindungen nicht gegeben. Die ELF dagegen kann für eine Klassifizierung der vielfältigen interatomaren Abstände in intermetallischen Verbindungen eine entscheidende Hilfe sein.

Neue Ansätze für eine mehr quantitative Interpretation von ELF-Ergebnissen gehen von einer topologischen Analyse des skalaren Feldes ELF( $x, y, z$ ) aus. Die eindeutige Zuordnung von Elektronenzahlen zu den als Lokalisierungsattraktoren bezeichneten ELF-Maxima<sup>[15]</sup> sowie die Möglichkeit, eine Skala des Ionencharakters zu definieren<sup>[16]</sup>, sollen hier genannt werden.

Eingegangen am 19. März 1994 [Z 6778]

- [1] R. Nesper, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 789.
- [2] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuß, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 409.
- [3] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397.
- [4] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon, Oxford, 1990.
- [5] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuß, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 186; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 187.
- [6] A. Burkhardt, U. Wedig, H. G. von Schnerring, A. Savin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 437.
- [7] Eine andere Interpretation für ELF wird von A. Savin et al. in [5] gegeben.
- [8] J. Flad, F.-X. Fraschio, B. Michlich, Programm GRAPA, Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart, 1989.
- [9] Alle Strukturdaten aus P. Villars, L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2. Aufl., ASM International, OH, USA, 1991. Berechnung der Elektronendichten und ELF-Werte mit der LMTO-Methode (LMTO = Linear Muffin Tin Orbital): M. van Schilfgaarde, T. A. Paxton, O. Jepsen, O. K. Andersen, Programm TB-LMTO. Leerkugeln auf der Position (0,0,1) in der CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Struktur (in der Mitte der Doppelschicht, Ca auf (0,0,0) und auf der Position ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) in der Si-Diamantstruktur (Si auf (0,0,0)). Die Größe der Muffin-Tin-Kugeln wurde so gewählt, daß der bestmögliche Kompromiß zwischen Raumfüllung und Überlappung erreicht wurde.
- [10] C. Zheng, R. Hoffmann, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 292.
- [11] C. Zheng, R. Hoffmann, R. Nesper, H. G. von Schnerring, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1876.
- [12] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960; *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1976.
- [13] M. O'Keeffe in *Modern Aspects in Inorganic Crystal Chemistry (NATO ASI Ser. C)* **1992**, *382*, S. 163.
- [14] In fcc-Ca liegen die ELF-Maxima nahe den Oktaederlücken.
- [15] U. Häußermann, S. Wengert, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2150; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, Nr. 20.
- [16] B. Silvi, A. Savin, noch unveröffentlicht.

## Eindeutige Wirkungsbereiche in Kristallstrukturen am Beispiel aluminiumhaltiger intermetallischer Phasen\*\*

Ulrich Häußermann, Steffen Wengert und Reinhard Nesper\*

*Professor Ewald Wicke zum 80. Geburtstag gewidmet*

Kristallchemische Größen wie partielle Volumina<sup>[11]</sup>, Partialladungen<sup>[12]</sup>, Bindungsstärken<sup>[13]</sup> und Koordinationszahlen<sup>[14]</sup> werden schon lange erfolgreich in der Kristallstrukturanalyse verwendet, um Strukturen zu verstehen oder deren Aufbau zu interpretieren. Bis heute hat es immer wieder Versuche gegeben, solche inkrementellen Größen möglichst eindeutig zu definieren. Die Aufteilung des Raums einer Kristallstruktur in Wirkungsbereiche ihrer Bausteine<sup>[15]</sup> ist gerade in diesem Zusam-

[\*] Prof. Dr. R. Nesper, Dipl.-Chem. U. Häußermann, Dipl.-Chem. S. Wengert  
Laboratorium für Anorganische Chemie  
der Eidgenössischen Technischen Hochschule  
Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Telefax: Int. +1/632-1149

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.