

# Das Zintl-Klemm-Konzept auf dem Prüfstand: eine theoretische und experimentelle Ladungsdichtestudie an der Zintl-Phase CaSi\*\*

Iryna M. Kurylyshyn, Thomas F. Fässler,\* Andreas Fischer, Christoph Hauf, Georg Eickerling, Manuel Presnitz und Wolfgang Scherer\*

**Abstract:** Die Natur der chemischen Bindungen in CaSi, einem Paradebeispiel für eine Zintl-Phase, wurde durch eine kombinierte Analyse der experimentellen und theoretischen Ladungsdichte untersucht, um das Zintl-Klemm-Konzept zu überprüfen. Das Vorliegen von kovalenten Si-Si-Wechselwirkungen, welche durch eine QTAIM-Analyse aufgedeckt wurden, unterstützt dieses fundamentale Bindungskonzept. Durch den Einsatz einer experimentellen Ladungsdichtestudie und theoretischer Bandstrukturanalysen konnten wir jedoch klare Beweise dafür finden, dass die Kation-Anion-Wechselwirkung nicht als rein ionisch beschrieben werden kann, sondern auch partiell kovalenten Charakter aufweist. Zudem weichen die integrierten QTAIM-Atomladungen der Ca-Kationen und der Si-Anionen mit  $\pm 1.28 e$  deutlich vom postulierten Idealwert von  $\pm 2 e$  ab, was in klarem Widerspruch zum ursprünglichen Zintl-Klemm-Konzept steht. Diese Beobachtungen liefern eine mögliche Erklärung für das unerwartete metallische Verhalten von CaSi.

Das Zintl-Klemm-Konzept basiert auf den Überlegungen von Eduard Zintl aus dem Jahre 1931 über die Bildung von salzartigen intermetallischen Verbindungen<sup>[1]</sup> und diese führten 1939 zu einer Beschreibung der NaTl-Struktur,<sup>[2]</sup> die einen formalen Elektronenübertrag von den elektropositiveren Na- auf die Tl-Atome vorsah.<sup>[3]</sup> Die Identifizierung der polyanionischen Tl-Teilstruktur als diamantartig, welche in der Regel nur kovalent gebundenen Elementen mit vier Valenzelektronen vorbehalten ist, stellte einen Meilenstein für das Verständnis von bestimmten intermetallischen Feststoffen dar – den Zintl-Phasen.<sup>[4]</sup> Die Beschreibung der Struktur basierte ursprünglich auf der Größe der Anionen. Überlegungen, dass sich kovalente Bindungen zwischen den Atomen der anionischen Teilstruktur bilden, wurden erst allmählich miteinbezogen. Das ursprüngliche Zintl-Klemm-Konzept wurde später von Klemm<sup>[5]</sup> und Laves<sup>[6]</sup> erweitert und hat sich

zu einem vielseitigen und allgemein anwendbaren Konzept entwickelt.<sup>[7]</sup> Üblicherweise werden Zintl-Phasen als Verbindungen zwischen einem elektropositiven Metall A und einem elektronegativen Metall oder Halbmetall M (z.B. p-Block-Metalle der Gruppen 13, 14 und 15) angesehen, deren Strukturen sich durch den formalen Elektronentransfer von A nach M erklären lassen, wobei die anionische Teilstruktur der M-Atome die 8–N-Oktettregel erfüllt.

Demnach sollten Zintl-Phasen gefüllte Leitungsbänder haben und somit halbleitendes Verhalten zeigen. Dennoch weisen der Archetyp NaTl sowie viele andere Beispiele dieser Verbindungsklasse metallische Eigenschaften auf.<sup>[8,9]</sup> Dies zeigt deutlich, dass das ursprüngliche Zintl-Klemm-Konzept womöglich zu stark vereinfachend ist.<sup>[10]</sup> Ein möglicher Hauptgrund ist, dass die formale Ladungsverteilung nicht den tatsächlichen Ladungstransfer widerspiegelt.

Hier konzentrieren wir uns auf die Natur der chemischen Bindung in CaSi, einem Paradebeispiel einer Zintl-Phase in Hinblick auf die 8–N-Regel, welches dennoch bemerkenswerte Bindungsverhältnisse aufweist.<sup>[11]</sup> Aufgrund der übmäßigen Verwendung des Begriffs „Zintl-Phase“ ist es ein vordringliches Ziel dieser Zuschrift, mittels einer experimentellen Ladungsdichtestudie dieses fundamentale Bindungskonzept zu verifizieren. CaSi schmilzt kongruent bei 1320 °C<sup>[12]</sup> und ermöglicht so die Züchtung von Einkristallen ausreichender Qualität. In Übereinstimmung mit dem Zintl-Klemm-Konzept bilden die Anionen Ketten aus zweifach gebundenen Si<sup>2–</sup>-Ionen. Diese polyanionischen  $\frac{1}{\infty}[\text{Si}^{2-}]$ -Ketten sind parallel zur kristallographischen c-Achse angeordnet, entlang der a-Achse gestapelt und durch isolierte Ca<sup>2+</sup>-Ionen separiert (Abbildung 1a). Die Ketten haben jedoch eine planare, d.h. keine schraubenförmige Struktur wie die iso(valenz)elektronische graue Modifikation des Sells, welche nach dem Pseudoelement-Konzept zu erwarten wäre.<sup>[13]</sup>

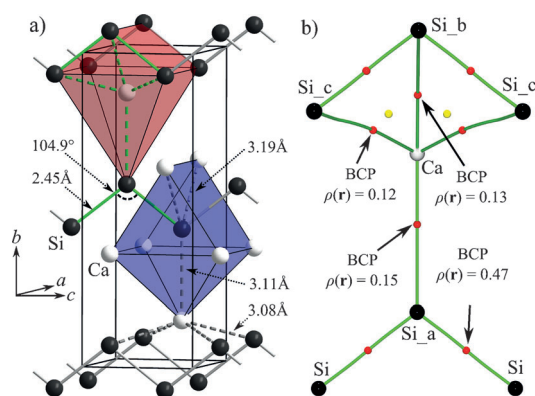
Messungen des spezifischen elektrischen Widerstandes und Bandstrukturrechnungen offenbaren die metallischen Eigenschaften von CaSi,<sup>[14]</sup> die vermutlich auf den  $\pi$ -Charakter der Si-Si-Bindung zurückzuführen sind. Um einerseits den stark anisotropen Charakter der kovalenten Bindungen zwischen den Si-Atomen und andererseits die Bedeutung und Natur der Ca-Si-Bindungen zu klären, führen wir hier eine Analyse der Topologie der experimentellen Elektronendichte im Rahmen der „Theorie von Atomen in Molekülen (AIM)“ durch.<sup>[15]</sup> Die experimentelle Ladungsdichteverteilung wurde durch hochauflösende Einkristall-Röntgenbeugungsexperimente und anschließende Multipolverfeinerungen mit dem Multipolmodell nach Hansen-Coppens (HC) bestimmt.<sup>[16]</sup> Der Vergleich mit theoretisch ermittelten Ladungsdichte-

[\*] M.Sc. I. M. Kurylyshyn, Prof. Dr. T. F. Fässler  
Department Chemie, Technische Universität München  
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)  
E-Mail: thomas.faessler@lrz.tum.de

M.Sc. A. Fischer, Dipl.-Phys. C. Hauf, Dr. G. Eickerling,  
Dipl.-Phys. M. Presnitz, Prof. Dr. W. Scherer  
Institut für Physik, Universität Augsburg  
86135 Augsburg (Deutschland)  
E-Mail: wolfgang.scherer@physik.uni-augsburg.de

[\*\*] Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des SPP 1178, Projektnummern FA 198/10-1 und SCHE 478/12-1.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201308888> zu finden.

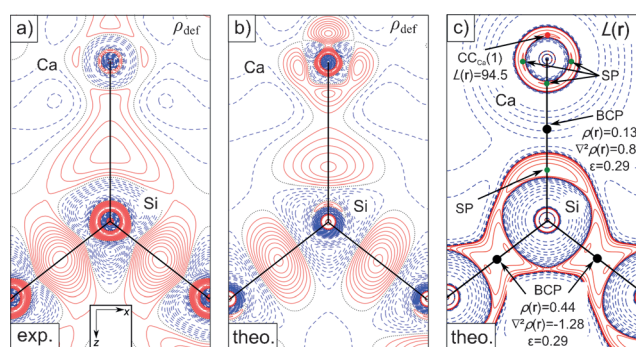


**Abbildung 1.** a) Ansicht der Struktur von CaSi mit ausgewählten, experimentell bestimmten Abständen und Winkeln. Die Ca- und Si-Atome sind als hellgraue bzw. schwarze Kugeln dargestellt. b) Experimentelle Bindungspfade (grün) im Referenzausschnitt der Struktur, welche in (a) definiert und durch grüne Bindungslinien hervorgehoben ist. Bindungs- und ringkritische Punkte sind als rote bzw. gelbe Kugeln dargestellt. Die entsprechenden Werte der Elektronendichte  $\rho(r_c)$  sind in Einheiten von  $\text{e}\text{\AA}^{-3}$  angegeben. Zwischen Ca und den symmetriäquivalenten Si-Atomen (Si\_a-Si\_c) bilden sich drei unterschiedliche bindungskritische Punkte.

verteilungen aus periodischen FP-LAPW DFT-Rechnungen liefert klare experimentelle und theoretische Hinweise für die Klassifizierung von CaSi als eine echte Zintl-Phase – trotz des eindeutig metallischen Charakters.

Der Abstand zwischen den Si-Atomen in der  $^1[\text{Si}^{2-}]$ -Kette beträgt  $2.4515(1) \text{ \AA}$  und ist damit etwas größer als in elementarem Silicium ( $2.352 \text{ \AA}$ ).<sup>[17]</sup> Das Siliciumatom ist von sieben Calciumatomen koordiniert, die ein verzerrtes, einfach überdachtes trigonales Prisma bilden (blau in Abbildung 1a). Die erste Koordinationssphäre des Calciumatoms (rot in Abbildung 1a) stellt ebenfalls ein verzerrtes, einfach überdachtes trigonales Prisma aus Siliciumatomen dar, in welchem sich das Calciumatom in der rechteckigen Pyramide unterhalb der überdachten Fläche befindet. Die drei Siliciumatome jeder der beiden Dreiecksflächen des verzerrten trigonalen Prismas sind Teil von je zwei koplanaren Zickzack-Ketten mit Ca-Si-Abständen von  $3.08408(2) \text{ \AA}$  ( $4\times$ ) und  $3.19286(6) \text{ \AA}$  ( $2\times$ ). Das siebte Siliciumatom, das die rechteckige Pyramide und damit die Calcium-Koordinationssphäre vervollständigt, (und somit das verzerrte trigonale Prisma überkappt) weist einen Ca-Si-Abstand von  $3.11066(9) \text{ \AA}$  auf.<sup>[18]</sup>

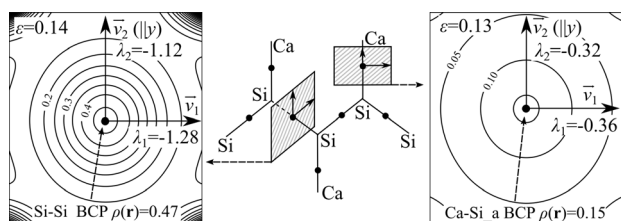
Abbildungen 2a und b zeigen die experimentelle und theoretische Deformationsdichten in der Ebene, welche von einer  $^1[\text{Si}^{2-}]$ -Zickzack-Kette aufgespannt wird. Ladungssammlungen in den Si-Si- und Ca-Si-Bindungsdomänen spiegeln den kovalenten Charakter der Si-Si-Bindung wider, zeigen aber überraschenderweise auch merkliche, kovalente Ca-Si-Wechselwirkungen. Dieses Ergebnis wird durch eine topologische Analyse der Elektronendichteverteilung unterstützt, die die Anwesenheit von Si-Si- und Ca-Si-Bindungspfaden innerhalb dieser Ebene zeigt (Abbildung 1b und 2c). Bereits hier weisen wir darauf hin, dass die Valenzschale des Calciumatoms deutlich polarisiert ist. Dieses Phänomen ist allerdings in den experimentellen Daten aufgrund der be-



**Abbildung 2.** a) Experimentelle und b) theoretische Deformationsdichten in der Ebene der  $^1[\text{Si}^{2-}]$ -Zickzack-Ketten, welche das verwendete lokale xz-Koordinatensystem definiert. Die Dichtekonturen (positive und negative Werte sind als durchgezogene rote bzw. gestrichelte blaue Linien dargestellt) weisen gleichmäßige Inkremente von  $0.01 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  auf. c) Theoretische  $L(r) = -\nabla^2 \rho(r)$  Karte, mit Ca-Si- und Si-Si-Bindungspfaden. Positive (durchgezogen; rot) und negative (gestrichelt; blau) Konturwerte wurden bei  $\pm 2.0 \times 10^4$ ,  $\pm 8.0 \times 10^4 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  mit  $n = \pm 2, \pm 1, 0$  gezeichnet. Zusätzliche Konturlinien wurden bei  $1.55 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  und  $88 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  gezeichnet ( $80 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  wurde ausgelassen); Ladungskonzentrationszonen und Sattelpunkte in  $L(r)$  am Ca-Atom sind mit roten und grünen Punkten, BCPs mit schwarzen Kugeln markiert. Die Einheiten sind  $\text{e}\text{\AA}^{-3}$  für  $\rho(r)$  bzw.  $\text{e}\text{\AA}^{-5}$  für  $L(r)$  und  $\nabla^2 \rho(r)$ . Man beachte, dass theoretische Deformationsdichte- und  $L(r)$ -Konturkarten durch eine flexible Multipolmodellierung von theoretischen WIEN2K-Strukturfaktoren erhalten wurden (für Details siehe die Hintergrundinformationen S1 und S8).

grenzten Auflösung ( $d > 0.36 \text{ \AA}$ ) weniger ausgeprägt. Wir werden im weiteren Verlauf zeigen, dass die charakteristische Polarisation des Calciumatoms mit der Beteiligung von Metall-d-Zuständen an der bindenden Ca-Si-Wechselwirkung einhergeht.

Im Folgenden werden topologische Parameter, welche aus theoretischen Elektronendichten der LAPW-Rechnungen erhalten werden, in eckigen Klammern angegeben. Die Untersuchung der Topologie der totalen Elektronendichte an den Si-Si-bindungskritischen Punkten („bond critical points“, BCPs) klassifiziert diese Bindung als überwiegend kovalent, was an der ausgeprägten Ladungssammlungen von  $\rho(r_c) = 0.47 [0.44] \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  gut zu erkennen ist. Diese Einschätzung wird zudem durch das negative Vorzeichen des Laplace-Operators (Divergenz des Gradientenfeldes) der Elektronendichte (Abbildung 2c) an den Si-Si BCPs ( $\nabla^2 \rho(r_c) = -1.31 [-1.28] \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ) und die lokale Energiedichte ( $H(r_c) = -0.23 [-0.26] \text{ Hartree}\text{\AA}^{-3}$ ),<sup>[19]</sup> welche ein negatives Vorzeichen aufweist, unterstützt; die Werte sind für das Experiment bzw. die Theorie angegeben. Im Vergleich mit  $\alpha$ -Si [ $\rho(r_c) = 0.56 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ]<sup>[20]</sup> scheint die Stärke der Si-Si-Bindung der  $^1[\text{Si}^{2-}]$ -Zickzack-Kette in CaSi – im Einklang mit den verlängerten Bindungen – signifikant vermindert zu sein. Bereits diese Beobachtung spricht für eine delokalisierte Verteilung der Valenzelektronendichte in den Zickzack-Ketten, was eine mögliche physikalische Ursache für das bemerkenswerte metallische Verhalten von CaSi sein könnte. Auch die ungewöhnliche, planare Struktur der  $^1[\text{Si}^{2-}]$ -Ketten spricht für ihre delokalisierte Natur und deutet auf eine formale  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung der Siliciumatome hin. Der angenommene  $\pi$ -Charakter dieser Zickzack-Ketten wird dann auch durch die



**Abbildung 3.** Die Definition der Bindungselliptizität ist mittels experimenteller  $\rho(\mathbf{r})$ -Konturkarten illustriert, welche die Ladungsdichte in der Ebene senkrecht zum Bindungspfad am Si-Si-BCP der  $^1_\infty[\text{Si}]$  Zickzack-Ketten (links) und am Ca-Si\_a-BCP (rechts) darstellen.  $\varepsilon$  Werte größer Null sind ein Maß für die Abweichung von der Zylindersymmetrie von  $\rho(\mathbf{r})$  entlang des Bindungspfades:  $\varepsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$  (mit  $\lambda_1 < \lambda_2 < 0$ ).  $\lambda_i$  sind die Eigenwerte der entsprechenden Eigenvektoren  $\mathbf{v}_1$  und  $\mathbf{v}_2$  der Hesse-Matrix von  $\rho(\mathbf{r})$ ; siehe Lit. [21] für Details.

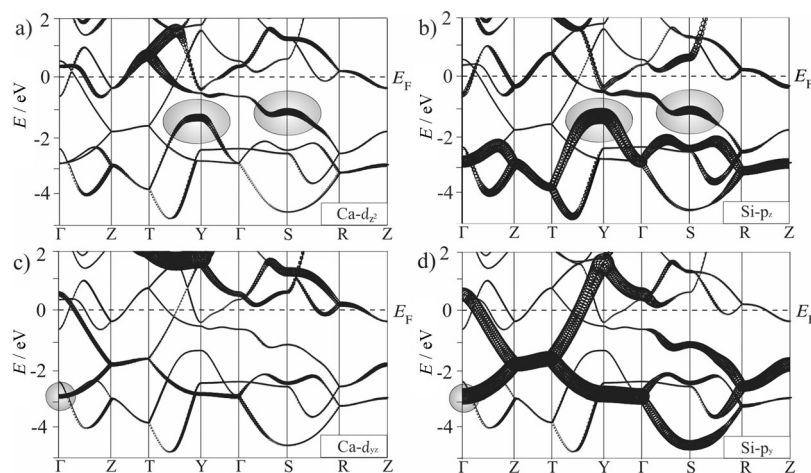
ausgeprägte Bindungselliptizität  $\varepsilon$  von 0.14 [0.29] an den Si-Si-BCPs unterstützt (siehe Abbildung 3a sowie Tabelle S9 in den Hintergrundinformationen). Gemäß der mathematischen Definition (siehe die Bildunterschrift von Abbildung 3) deuten  $\varepsilon$ -Werte größer als Null klar auf eine Abweichung von einer elektronischen  $\sigma$ -Symmetrie der Bindungsdichte hin, zum Beispiel auf einen partiellen  $\pi$ -Charakter entlang des Si-Si-Bindungspfades.

Diese Annahme wird auch durch eine Analyse der Bandstruktur unterstützt. Die gewichteten Beiträge der Si- $p_y$ - und Si- $p_z$ -Zustände zur Bandstruktur sind in einer „fat bands“-Darstellung (–5 bis 2 eV relativ zu  $E_F$ ) in Abbildung 4 und Abbildung S12 gezeigt und offenbaren, dass alle Bänder mit vornehmlichem Si- $p_y$ -Charakter durch eine hohe Dispersion gekennzeichnet sind und die Fermi-Energie  $E_F$  entlang den Richtungen  $\Gamma \rightarrow Z$  und  $T \rightarrow Y$  des  $k$ -Pfades kreuzen (Abbildung 4d). Basierend auf dem gewählten lokalen Koordinatensystem (Abbildung 2a), in welchem die  $y$ -Achse (parallel zur kristallographischen  $a$ -Achse) senkrecht auf der  $^1_\infty[\text{Si}]$ -Zickzack-Kettenebene steht (Abbildung 1a), sind die  $p_x$ - und  $p_z$ -Orbitale des Siliciumatoms in der Ebene ausgerichtet und mischen mit  $s$ -Zuständen unter Bildung von  $sp^2$ -Hybriden (Abbildung S12). Damit sind die Si- $p_y$ -Orbitale verfügbar, um delokalisierte  $\pi$ -Bindungen zu bilden, welche eine Grundvoraussetzung für das metallische Verhalten von CaSi darstellen.

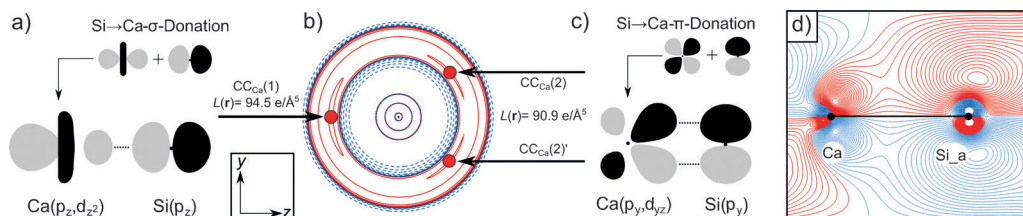
Zudem scheinen auch die Calciumatome Teil des delokalisierten  $\pi$ -Systems der  $^1_\infty[\text{Si}]$ -Einheiten zu sein, was bereits durch die, mit einem Wert von 0.13 [0.29], recht ausgeprägte Bindungselliptizität am Ca-Si\_a-BCP<sup>[22]</sup> sowie

durch die Orientierung der Hauptkrümmungsachse ( $\mathbf{v}_2$ ) entlang der  $y$ -Achse unseres Referenzkoordinatensystems (Abbildung 3) gestützt wird. Die Existenz dieser Wechselwirkung wird durch Bandstrukturanalysen bestätigt, welche die Mischung zwischen Ca- $d_{yz}$ - und Si- $p_y$ -Zuständen im Valenzband in der Nähe des  $\Gamma$ -Punkts sichtbar machen (Abbildung 4c,d). Eine Untersuchung des entsprechenden Kristallorbitals (Abbildung 5d) zeigt, dass die Si- $p_y$ -Zustände nicht nur die Si-Si- $\pi$ -Wechselwirkung vermitteln, sondern auch zu der (schwach ausgeprägten) Si  $\rightarrow$  Ca- $\pi$ -Donation innerhalb der  $^1_\infty[\text{Si}]$ -Kettenebene beitragen. Demzufolge sind die Calciumatome in das  $\pi$ -System der  $^1_\infty[\text{Si}]$ -Zickzack-Ketten eingebettet und dienen nicht nur als Quelle delocalisierter Elektronen, sondern vergrößern auch den delokalisierten Charakter dieses Bandes. Diese Beobachtung stimmt mit der signifikanten Besetzung der  $d$ -Orbitale am Calciumatom<sup>[23]</sup> von ca. 0.3 Elektronen überein, welche aus den LAPW-Rechnungen erhalten wurde.

Die physikalischen Eigenschaften und die Eigenheiten der chemischen Bindungen in CaSi widersprechen demnach klar einer Einordnung als salzartige, intermetallische Verbindung im Rahmen des Zintl-Klemm-Konzepts. Entsprechend sind die Ca-Si-Wechselwirkungen nicht rein ionischer Natur, sondern sollten besser als eine Kombination einer



**Abbildung 4.** Gewichtete Darstellung („fat bands“) der Orbitalbeiträge der a) Ca- $d_{z^2}$ , b) Si- $p_z$ , c) Ca- $d_{yz}$  und d) Si- $p_y$ -Zustände zur elektronischen Bandstruktur im Energiebereich von –5 bis 2 eV, niedrigere Energien wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die im Text diskutierte Mischung zwischen Ca- $d$ - und Si- $p$ -Orbitalen ist durch graue Ellipsen hervorgehoben.



**Abbildung 5.** a,c) Schematische Darstellung der Orbitalmischung zur Illustration der Si  $\rightarrow$  Ca- $\sigma$ -Donations- und der Si  $\rightarrow$  Ca- $\pi$ -Donationskomponente in der  $yz$ -Referenzebene. b) Feinstruktur der theoretischen  $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ -Karte in der  $yz$ -Referenzebene um das Ca-Atom, Konturlinien wie in Abbildung 2c. d) Konturkarte des entsprechenden Kristallorbitals (Si  $\rightarrow$  Ca- $\pi$ -Donationskomponente) am  $\Gamma$ -Punkt mit Inkrementen von 0.005 e Bohr<sup>-3</sup>.



stark polaren Si→Ca-σ-Donation und einer etwas schwächeren Si→Ca-π-Donationskomponente angesehen werden (Abbildung 5). Die polare Natur der σ(Si→Ca)-Komponente wird sowohl durch einen relativ großen Ca-Si-Abstand wie auch durch einen positiven Wert des Laplace-Operators ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)=0.48\ [0.87]\ \text{e}\ \text{\AA}^{-5}$ ) am Ca-Si-BCP signalisiert (Tabelle S9). Die Dichteanhäufung am Ca-Si<sub>a</sub> bindungskritischen Punkt von  $\rho(\mathbf{r}_c)=0.15\ [0.13]\ \text{e}\ \text{\AA}^{-3}$ , ist jedoch bemerkenswert hoch, zudem weichen auch die integrierten Atomladungen der Calcium-Kationen und der Silicium-Anionen ( $\pm 1.28\ \text{e}\ [\pm 1.25\ \text{e}]$ ) klar vom Idealwert  $\pm 2\ \text{e}$  ab, welcher durch das Zintl-Klemm-Konzept gefordert wird. Darüber hinaus ist auch das Verhältnis  $G(\mathbf{r})/\rho(\mathbf{r})$  am Ca-Si BCP signifikant kleiner als eins ( $0.38\ [0.52]\ \text{Hartree}\ \text{e}^{-1}$ ) und stützt die Annahme eines schwachen aber merklichen kovalenten Charakters der Ca-Si-Bindung.<sup>[24]</sup>

Das Zusammenspiel der beiden Komponenten der Ca-Si-Bindung lässt sich auf eindeutige Art und Weise sowohl durch die Konturkarten der Deformationsdichte,  $\Delta\rho(\mathbf{r})$ , als auch des negativen Laplace-Operators der Gesamtelektronendichte,  $L(\mathbf{r})=-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , in den lokalen xz- und yz-Referenzebenen des Calciumatoms erkennen (Abbildungen 2 und 5). Abbildungen 2a–c und 5a zeigen in der Valenzschale des Calciumatoms die typischen Merkmale welche untrennbar mit der Si(p<sub>z</sub>)→Ca(d<sub>z<sup>2</sup></sub>)-σ-Donation verknüpft sind. So wird die Form und Knotenstruktur des Calcium 3d<sub>z<sup>2</sup></sub>-artigen Orbitals durch vier lokale Maxima in  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  und  $L(\mathbf{r})$  in der Valenzschale des Calciumatoms in der xz-Ebene nachgebildet (Abbildung 2).<sup>[21b,25]</sup> Eine Untersuchung von  $L(\mathbf{r})$  in der yz-Referenzebene enthüllt jedoch, dass nur die Valenzladungskonzentration auf der zur Ca-Si-Bindung abgewandten Seite (in Abbildung 2c und 5b mit CC<sub>Ca</sub>(1) benannt) ein wahres Maximum von  $L(\mathbf{r})$  in allen drei Raumrichtungen darstellt, während die anderen drei Konzentrationen in der Darstellung der xz-Ebene in Abbildung 2c am Calciumatom lediglich Sattelpunkte, also (3,+1)-kritische Punkte darstellen.

Die Korrelation zwischen der Feinstruktur von  $L(\mathbf{r})$  in der Valenzschale des Calciumatoms und dem entsprechenden Kristallorbital ist in den Abbildungen 5b,d dargestellt, welche verdeutlichen, wie sich die Si→Ca-π-Donationskomponente in  $L(\mathbf{r})$  durch zwei Ladungskonzentrationszonen in der Valenzschale des Calciumatoms (CC<sub>Ca</sub>(2) und CC<sub>Ca</sub>(2)') und des Siliciumatoms widerspiegelt (siehe auch die Hintergrundinformation S10, S11).

Zusammenfassend hat unsere kombinierte Analyse der experimentellen und theoretischen Ladungsdichte an CaSi durch die Identifizierung von vornehmlich kovalenten Si-Si-Wechselwirkungen im Polyanion das Zintl-Klemm-Konzept prinzipiell bestätigt. Allerdings können die Ca-Si-Bindungen in der Ebene der <sup>1</sup><sub>∞</sub>[Si]-Zickzack-Ketten nicht allein durch rein ionische Wechselwirkungen beschrieben werden. In der Tat liefert die vorliegende Studie den ersten experimentellen Nachweis, dass die Kationen in Zintl-Phasen kovalent an die anionische Teilstruktur gebunden sein könnten.<sup>[26]</sup> Die chemischen Bindungen in CaSi sind daher korrekterweise unter Berücksichtigung einer stark polaren Si→Ca-σ- und einer etwas schwächeren Si→Ca-π-Donationskomponente zu beschreiben. Somit sind die Calciumatome in das π-System der <sup>1</sup><sub>∞</sub>[Si]-Zickzack-Ketten eingebettet und die partiell kovalenten

Ca-Si-Bindungen tragen zum delokalisierten Charakter des Leitungsbandes bei. Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen der Bandstrukturanalysen, die die Mischung von Ca-d<sub>yz</sub>- mit Si-p<sub>y</sub>-Zuständen anzeigen, welche zu der Si→Ca-π-Donation in der <sup>1</sup><sub>∞</sub>[Si]-Kettenebene beiträgt. Entsprechend weichen die integrierten Atomladungen der Calcium-Kationen und der Silicium-Anionen ( $\pm 1.28\ \text{e}\ [\pm 1.25\ \text{e}]$ ) deutlich vom Idealwert von  $\pm 2\ \text{e}$  ab. Daher scheint der partiell kovalente Charakter der Ca-Si-Bindungen eine mögliche physikalische Ursache für die bemerkenswerten metallischen Eigenschaften von CaSi zu sein.

Eingegangen am 11. Oktober 2013

Online veröffentlicht am 12. Februar 2014

**Stichwörter:** Bandstrukturanalyse · Ladungsdichte · Metalle · Zintl-Klemm-Konzept · Zintl-Phase

- [1] a) E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **1931**, 154, 1–46; b) E. Zintl, A. Harder, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **1931**, 154, 47–91.
- [2] E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1932**, 16, 195–205.
- [3] E. Zintl, *Angew. Chem.* **1939**, 52, 1–6.
- [4] *Zintl Phases: Principles and Recent Developments*, Bd. 139 (Hrsg.: T. F. Fässler), Springer, Heidelberg, **2011**.
- [5] W. Klemm, *Proc. Chem. Soc. London* **1958**, 329–341.
- [6] F. Laves, *Naturwissenschaften* **1941**, 29, 244–255.
- [7] H. Schäfer, B. Eisenman, W. Müller, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 742–760; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 694–712.
- [8] G. Grube, A. Schmidt, *Z. Elektrochem.* **1936**, 42, 201–209.
- [9] R. Nesper, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 805–834; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 789–817.
- [10] F. Wang, G. J. Miller, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 7625–7636.
- [11] Das Strukturmodell von CaSi wurde erstmals von Hellner entwickelt und danach von Rieger und Parthé erneut untersucht (orthorhombische Raumgruppe *Cmcm*,  $a=4.559$ ,  $b=10.731$ ,  $c=3.890\ \text{\AA}$ ;  $Z=4$ ). E. Hellner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1950**, 261, 226–236; W. Rieger, E. Parthé, *Acta Crystallogr.* **1967**, 22, 919–922.
- [12] P. Manfrinetti, M. L. Fornasini, A. Palenzona, *Intermetallics* **2000**, 8, 223–228.
- [13] Die planare <sup>1</sup><sub>∞</sub>[Si]-Kette in CaSi weist einen Bindungs- und eine Torsionswinkel von 104.889(6)° bzw. 180° auf, während für graues Selen eine helixartige Struktur mit entsprechenden Winkeln von 102.39° bzw. 106° beobachtet wird: D. R. McCann, L. Cartz, *J. Appl. Phys.* **1972**, 43, 4473–4477.
- [14] a) M. Affronte, O. Laborde, G. L. Olcese, A. Palenzona, *J. Alloys Compd.* **1998**, 274, 68–73; b) O. Bisi, L. Braicovich, C. Carbone, I. Lindau, A. Iandelli, G. L. Olcese, A. Palenzona, *Phys. Rev. B* **1989**, 40, 10194–10209.
- [15] a) R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1994**; b) R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 893–928.
- [16] a) Für Details zur Synthese und Charakterisierung sind die Hintergrundinformationen zu betrachten. Kristalldaten von CaSi:  $M_r=68.16$ , 100(2) K mit AgK $\alpha$  Strahlung ( $\lambda=0.56087\ \text{\AA}$ ): metallisch grauer Kristall (Abmessungen  $0.052\times 0.108\times 0.119\ \text{mm}^3$ ), orthorhombische Raumgruppe *Cmcm*,  $a=4.5516(2)$ ,  $b=10.7002(4)$ ,  $c=3.8869(1)\ \text{\AA}$ ,  $V=189.30(1)\ \text{\AA}^3$ ;  $Z=4$ ,  $F(000)=136$ ,  $D_{\text{ber.}}=2.392\ \text{g cm}^{-3}$ ,  $\mu=1.71\ \text{mm}^{-1}$  für insgesamt 14349 gemessene Reflexe welche 1235 unabhängige Reflexe ergaben. Der hochauflöste Datensatz bei 100 K ergab 100% Vollständigkeit für  $6.0^\circ < 2\theta < 103.2^\circ$  ( $\sin\theta_{\text{max}}/\lambda=1.397\ \text{\AA}^{-1}$ ).

Die Deformationsdichte wurde durch ein Multipolmodell (Lit. [16b]), mit Produkten zwischen dichtenormierten Kugelflächenfunktionen und Slater-artigen Radialfunktionen mit energieoptimierten Exponenten (Lit. [16c,d]) unter Verwendung des XD-Programms (Lit. [16d]) beschrieben. Die topologische Analyse der experimentellen Ladungsdichte wurde im Rahmen der Quantentheorie von Atomen in Molekülen (QTAIM; Lit. [15]) durchgeführt. Die Verfeinerung von 25 Parametern gegen 1154 Reflexe ( $F_o > 3\sigma(F_o)$ ,  $\sin\theta_{\max}/\lambda = 1.397 \text{ \AA}^{-1}$ ) konvergierte mit  $R_1 = 0.0110$ ,  $wR_2 = 0.0196$  und einer flachen und strukturlosen Restelektronendichtekarte mit minimalen und maximalen Werten  $-0.296/0.185 \text{ e \AA}^{-3}$  ( $\sin\theta/\lambda \leq 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ ). b) N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1978**, *34*, 909–921; c) E. Clementi, D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2686–2689; d) A. Volkov, P. Macchi, L. J. Farrugia, C. Gatti, P. Mallinson, T. Richter, T. Koritsanszky, *XD2006 (version 5.42) – a Computer Program for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental or Theoretical Structure Factors*, **2006**.

- [17] G. Celotti, D. Nobili, P. Ostojia, *J. Mater. Sci.* **1974**, *9*, 821–828.  
 [18] Die kleinen abgeschätzten Standardabweichungen sind eine unvermeidbare Folge der verwendeten hohen Auflösung der experimentellen Ladungsdichtestudie und geben die systematischen Fehler des Diffraktionsexperiments und/oder mögliche Unzulänglichkeiten des verwendeten Multipolmodells nicht wieder.

- [19] a) D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 612–614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 627–628; b) D. Cremer, E. Kraka, *Croat. Chem. Acta* **1984**, *57*, 1259–1281.  
 [20] A. Fischer, D. Tiana, W. Scherer, K. Batke, G. Eickerling, H. Svendsen, N. Bindzus, B. B. Iversen, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 13061–13071.  
 [21] a) W. Scherer, P. Sirsch, D. Shorokhov, G. S. McGrady, S. A. Mason, M. G. Gardiner, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2324–2334; b) W. Scherer, P. Sirsch, D. Shorokhov, M. Tafipolsky, G. S. McGrady, E. Gullo, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 6057–6070.  
 [22] Falls nicht anders erwähnt, ist die Ca-Si-Bindung, welche in Abbildung 1a mit Ca-Si\_a gekennzeichnet ist, unsere Referenzbindung, weshalb die Symmetriekennzeichnung „a“ von nun an weggelassen wird.  
 [23] Die d-Orbital-Besetzung wurde nur anhand der Beiträge innerhalb der „Muffin-Tin“-Kugeln von Ca abgeschätzt.  
 [24] P. Macchi, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13429–13435.  
 [25] G. S. McGrady, A. Haaland, H. P. Verne, H. V. Volden, A. J. Downs, D. Shorokhov, G. Eickerling, W. Scherer, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4921–4934.  
 [26] Das Vorliegen von kovalenten Au-Ba- und Au-Ge-Kation-Anion-Wechselwirkungen wurde bereits früher aufgrund von theoretischen Studien vorhergesagt, z.B. im Clathrat  $\text{Ba}_8\text{Au}_{5.3}\text{Ge}_{40.7}$ : H. Zhang, H. Borrmann, N. Oeschler, C. Candolfi, W. Schnelle, M. Schmidt, U. Burkhardt, M. Baitinger, J.-T. Zhao, Y. Grin, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1250–1257.