Zink-reiche Erdalkalimetall-Verbindungen AZn_5 und AZn_{11}: Kristallstrukturen und chemische Bindung

Zinc-rich Alkaline Earth Compounds AZn_5 and AZn_{11}: Crystal Structures and Chemical Bonding

Marco Wendorff und Caroline Röhr

Institut für Anorg. und Analyt. Chemie, Univ. Freiburg, Albertstraße 21, D-79104 Freiburg, Germany

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

Z. Naturforsch. **2007**, *62b,* 1549 – 1562; received August 30, 2007

The zinc-rich compounds in the binary systems with the heavier alkaline earth elements $CaZn_{11}$ and AZn_5 (A = Ca, Sr, Ba) have been synthesized from melts of the elements. Their crystal structures, which were in principle known from very early powder or single crystal film experiments, have been refined on the basis of modern single crystal X-ray data. $CaZn_5$ (hexagonal, space group $P6/mmm$, a = 538.99(2), c = 424.56(1) pm, Z = 1, $R1$ = 0.0144) crystallizes with the $CaCu_5$ structure type and exhibits a small but distinct phase width $Ca_{1-x}Zn_{5+2x}$ up to a composition of $Ca_{0.87}Zn_{5.26}$ (a = 533.38(1), c = 430.04(1) pm, $R1$ = 0.0170) achieved through a gradual substitution of Ca by Zn_2 dumbbells. The high-temperature form of $SrZn_5$, which was prepared by quenching of melted samples, also adopts the ideal $CaCu_5$ structure type (a = 554.1(2), c = 428.2(2) pm, $R1$ = 0.0314). The room temperature modification of $SrZn_5$ (orthorhombic, space group $Pnma$, a = 1313.3(3), b = 529.91(10), c = 669.72(13) pm, Z = 4, $R1$ = 0.0349) forms a singular structure, whereas the Ba compound of corresponding composition (orthorhombic, space group $Cmcm$, a = 1078.3(7), b = 839.8(5), c = 532.0(3) pm, Z = 4, $R1$ = 0.0281) crystallizes with a third, also rather uncommon structure. For the compound $CaZn_{11}$ ($BaCd_{11}$ structure type; tetragonal, space group $I4_1/amd$, a = 1068.11(10), c = 682.81(7) pm, Z = 4, $R1$ = 0.0299) the originally proposed structure type was confirmed and also refined using single crystal data. The chemical bonding in all title compounds is analyzed using FP-LAPW band structure methods. Together with geometrical criteria and observed valence electron numbers of isotypic compounds, the results are used to compare and discuss the stability of the different structures of the intermetallic phases in the systems AZn_5 and AM_{11} (M = Zn, Cd, Hg).

Key words: Zinc, Intermetallics, Band Structure Calculation

Einleitung

Die Phasen $A^{I/II}Zn_{13}$ ($A^{I/II}$ = Alkali-/Erdalkalimetall) mit $NaZn_{13}$-Struktur [1 – 4] bilden die Zn-reichsten Verbindungen der jeweiligen binären Systeme A-Zn. Der Vergleich mit hierzu isotypen ternären Phasen [5] und die Ergebnisse von Bandstrukturrechnungen [4, 6] zeigen, dass die Stabilität dieses Strukturtyps nicht nur geometrisch, sondern vor allem elektronisch bedingt ist, da alle bekannten Verbindungen vergleichbare Valenzelektronenkonzentrationen zeigen, und die berechneten totalen Zustandsdichten deutlich ausgeprägte Minima bei der Fermi-Energie aufweisen. Während der $NaZn_{13}$-Strukturtyp vergleichsweise häufig auftritt und bezüglich seiner geometrischen und elektronischen Stabilitätsbereiche daher gut untersucht ist, sind die z. T. singulären Strukturen der Phasen $A^{II}Zn_{11}$ und $A^{II}Zn_5$ lediglich aus Pulverdiffraktogrammen und Isotypiebetrachtungen [3, 7] beziehungsweise Einkristallfilmdaten [8] aus den sechziger Jahren bekannt. Untersuchungen zur chemischen Bindung auf Basis dieser alten Daten liegen nur für $CaZn_5$ [9] vor, obwohl gerade die Verbindungen $A^{II}Zn_5$ abhängig vom Erdalkalimetall-Element und von der Temperatur in insgesamt drei verschiedenen Strukturtypen kristallisieren, und für $CaZn_5$ zusätzlich Hinweise auf eine geringe, bislang strukturell nicht untersuchte Phasenbreite vorlagen [10].

Im Zuge systematischer Untersuchungen zur Kristallchemie und elektronischen Struktur der Erdalkalimetall-Verbindungen der späten Übergangs- und frühen p-Block-Metalle [4, 11 – 13] wurde daher die 1963 aus Phasenuntersuchungen [10] bekannte und anhand von Pulverdiffraktogrammen dem $BaCd_{11}$-Strukturtyps [14] zugeordnete Verbindung $CaZn_{11}$ [3] so-

0932–0776 / 07 / 1200–1549 $ 06.00 © 2007 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 1. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von drei Verbindungen der Phasenbreite $Ca_{1-x}Zn_{5+2x}$ und der Hochtemperaturform von $SrZn_5$.

		$CaZn_5$	$Ca_{0.96}Zn_{5.08}$	$Ca_{0.87}Zn_{5.26}$	HT-$SrZn_5$
Kristallsystem			hexagonal		
Raumgruppe			$P6/mmm$, Nr. 191		
a [pm]		538.99(2)	537.77(11)	533.38(1)	554.1(2)
c [pm]		424.56(1)	426.8(1)	430.04(1)	428.2(2)
Volumen der EZ [10^6 pm^3]		106.815(5)	106.90(4)	105.953(3)	113.87(8)
Z			1		
Dichte (röntgenogr.) [g cm^{-3}]		5.70	5.76	5.94	6.04
Diffraktometer		Bruker AXS CCD	Stoe IPDS-II	Bruker AXS CCD	
			MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator		
Absorptionskoeffizient μ_{MoK_α} [mm^{-1}]		28.6	29.0	30.2	37.3
θ-Bereich [°]		4.4 – 43.3	4.4 – 31.8	4.4 – 43.3	4.3 – 28.3
Zahl der gemessenen Reflexe		2567	2568	1655	786
Zahl der unabhängigen Reflexe		199	100	194	81
R_{int}		0.0250	0.0833	0.0303	0.0410
Zahl der unabh. Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$		183	97	170	80
Korrekturen			Lorentz, Polarisation, Absorption		
		Multi-Scan [37]	X-SHAPE [38]	Multi-Scan [37]	
Strukturverfeinerung			SHELXL-97 [18]		
Zahl der freien Parameter		9	12	14	8
Goodness-of-fit an F^2		1.076	1.159	1.096	1.455
R-Werte [für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$]	$R1$	0.0144	0.0212	0.0170	0.0314
	$wR2$	0.0298	0.0460	0.0350	0.0826
R-Werte (alle Daten)	$R1$	0.0181	0.0214	0.0224	0.0315
	$wR2$	0.0306	0.0461	0.0364	0.0826
Restelektronendichte [e $\times 10^{-6}$ pm^{-3}]		1.3/−0.9	0.5/−1.1	0.6/−0.8	1.5/−2.0

wie verschiedene Phasen mit Ca : Zn-Verhältnissen nahe $CaZn_5$ präpariert und die Strukturen zuverlässig anhand von Einkristalldaten verfeinert. Ebenso wurden die beiden Modifikationen von $SrZn_5$, deren Phasenbeziehung aus thermoanalytischen Untersuchungen von Bruzzone und Merlo [15] bekannt war, in einkristalliner Form synthetisiert und die Strukturen von $BaZn_5$ und der Tieftemperaturform von $SrZn_5$, die im Jahr 1956 aus Weissenberg-Filmdaten bestimmt [8] wurden, neu verfeinert. Strukturchemie und chemische Bindung (mittels FP-LAPW-Bandstrukturverfahren berechnet) der Phasen AZn_5 und AZn_{11} werden – auch im Vergleich mit den an anderer Stelle [4] bereits ausführlich betrachteten Zn-reichsten Verbindungen mit $NaZn_{13}$-Typ – diskutiert.

Experimenteller Teil

Synthesen

Die Titelverbindungen wurden aus annähernd stöchiometrischen Anteilen der in Tantal-Ampullen eingeschweißten Mischungen der Elemente (Ca, Sr, Ba: Metallhandelsgesellschaft Maassen, Bonn, 99 %; Zn: shots, Merck, 99.9 %) in Schmelzreaktionen erhalten. Die zu verwendenden Temperaturprogramme sowie die jeweils erforderlichen exakten Probenzusammensetzungen konnten dabei den bekannten Phasendiagrammen entnommen werden (s. u.). Die Charakterisierung der silbermetallisch glänzenden Reguli erfolgte anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen der Probenquerschnitte (Transmissions-Pulverdiffraktometersystem STADI-P mit linearem PSD der Fa. Stoe & Cie., Darmstadt mit MoK_α-Strahlung).

Zur Darstellung der bei 724 °C kongruent schmelzenden Zn-reichen Verbindung $CaZn_{11}$ wurden 104.2 mg (2.600 mmol) Calcium und 1394 mg (21.315 mmol) Zink (Ca : Zn wie 1 : 8.2) mit 200 °C/h auf 850 °C aufgeheizt und mit 100 °C/h auf 750 °C und anschließend langsam mit 20 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Pulverdiffraktogramme zeigten aufgrund des erhöhten Ca-Gehalts der Proben zusätzlich untergeordnet die Reflexe von $CaZn_5$. Proben mit exakt stöchiometrischen Anteilen (Ca : Zn wie 1 : 11) führten dagegen zusätzlich zur Bildung der Zn-reicheren Phase $CaZn_{13}$.

Das identische Temperaturprogramm wurde auch zur Darstellung unterschiedlicher Phasen aus dem Zusammensetzungsbereich $Ca_{1-x}Zn_{5+2x}$ angewendet. Die Ca-reichste Verbindung $CaZn_5$ (x = 0) wurde dabei röntgenographisch phasenrein erhalten, wenn Ca und Zn im Verhältnis 1 : 4.3 (z. B. 188.4 mg (4.701 mmol) Ca und 1311.9 mg (20.066 mmol) Zn) eingesetzt wurden; Kristalle der Zn-reichsten Verbindung $Ca_{0.87}Zn_{5.26}$ (d. h. $x = 0.13$) wurden einer Probe mit einem Ca : Zn-Verhältnis von 1 : 5.7 (146.9 mg (3.665 mmol) Ca und 1354.8 mg (20.722 mmol) Zn) entnom-

Tab. 2. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von Raumtemperatur-$SrZn_5$, $BaZn_5$ und $CaZn_{11}$.

		RT-$SrZn_5$	$BaZn_5$	$CaZn_{11}$
Kristallsystem		orthorhombisch		tetragonal
Raumgruppe		*Pnma*, Nr. 62	*Cmcm*, Nr. 63	$I4_1/amd$, Nr. 141
a [pm]		1313.3(3)	1078.3(7)	1068.11(10)
b [pm]		529.91(10)	839.8(5)	–
c [pm]		669.72(13)	532.0(3)	682.81(7)
Volumen der EZ [10^6 pm^3]		466.1(2)	481.7(5)	779.0(1)
Z		4	4	4
Dichte (röntgenogr.) [g cm^{-3}]		5.91	6.40	6.47
Diffraktometer		Bruker AXS CCD		Stoe IPDS-II
		MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator		
Absorptionskoeffizient $\mu_{\mathrm{Mo}K_\alpha}$ [mm^{-1}]		36.5	32.3	33.8
θ-Bereich [°]		3.1 – 28.8	3.1 – 29.0	3.5 – 31.8
Zahl der gemessenen Reflexe		2622	1401	5039
Zahl der unabhängigen Reflexe		636	348	371
R_{int}		0.0384	0.0332	0.1432
Zahl der unabh. Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$		564	313	352
Korrekturen		Lorentz, Polarisation, Absorption		
		Multi-Scan [37]		X-SHAPE [38]
Strukturverfeinerung		SHELXL-97 [18]		
Zahl der freien Parameter		34	21	19
Goodness-of-fit an F^2		1.118	1.122	1.205
R-Werte [für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$]	$R1$	0.0349	0.0281	0.0299
	$wR2$	0.0861	0.0669	0.0741
R-Werte (alle Daten)	$R1$	0.0393	0.0323	0.0324
	$wR2$	0.0879	0.0698	0.0754
Restelektronendichte [e $\times 10^{-6}$ pm^{-3}]		1.5/−2.9	2.0/−1.3	1.6/−1.0

men. Die Pulverdiffraktogramme dieser sowie einer Reihe weiterer Proben im Bereich zwischen diesen beiden Zusammensetzungen, ließen sich jeweils vollständig mit dem berechneten Diffraktogramm des $CaCu_5$-Typs indizieren, wobei sich die Reflexverschiebungen, die sich aus den unterschiedlichen Änderungen der Gitterkonstanten (a fällt, c wächst mit steigendem Zn-Gehalt x) ergeben, sehr anschaulich verfolgen ließen.

Nach [15] ist die Hochtemperatur-Form der Linienphase $SrZn_5$ nur zwischen 620 und 650 °C stabil und schmilzt bei 650 °C inkongruent. Daher wurde zur Darstellung der Hochtemperatur-Modifikation eine gegenüber der Zielzusammensetzung Zn-reichere Probe (Sr : Zn wie 1 : 4, z. B. 377.1 mg (4.3038 mmol) Sr und 1123.0 mg (17.1765 mmol) Zn) verwendet. Entsprechend waren in den Proben jeweils geringe Anteile der kongruent schmelzenden Nachbarphase $SrZn_2$ enthalten. Die Proben wurde nach dem Aufheizen ($\dot{T} \uparrow$ = 200 °C/h) auf 800 °C mit 50 °C/h auf 660 °C abgekühlt. Anschließend wurde die Hochtemperaturform über den Existenzbereich, d. h. zwischen 660 und 635 °C mit einer Abkühlrate von nur 2 °C/h kristallisiert und bei 635 °C in Wasser abgeschreckt. Die unterhalb von 620 °C stabile Form von $SrZn_5$ kann aus Proben der gleichen Zusammensetzung (z. B. 376.8 mg (4.3004 mmol) Sr und 1121.0 mg (17.1459 mmol) Zn) – ebenfalls neben geringen Anteilen der Sr-reicheren Verbindung $SrZn_2$ – erhalten werden, wenn von 700 °C bis Raumtemperatur mit einer konstanten Rate von 20 °C/h abgekühlt wird.

Auch für $BaZn_5$ ist aus detaillierten Phasenuntersuchungen [16] bekannt, dass die Verbindung inkongruent bei 635 °C schmilzt. Sie wurde daher hier ebenfalls aus einer Probe der Zusammensetzung am Peritektikum (Ba : Zn wie 1 : 3.55, z. B. 557.6 mg (4.060 mmol) Ba und 944.0 mg (14.439 mmol) Zn) neben geringen Anteilen von $BaZn_2$ erhalten ($T_{\max}$ = 800 °C; $\dot{T} \downarrow$ = 20 °C/h).

Kristallstrukturbestimmungen

Die Verfeinerung der Strukturen erfolgte anhand von Einkristalldaten, die auf verschiedenen Diffraktometern mit ortsempfindlichen Zählern bei Raumtemperatur (s. Tab. 1 bzw. 2) aufgenommen wurden. Hierzu wurden die metallisch-silberhell glänzenden Kristalle mit muscheligem Bruch und daher unregelmäßiger Form unter getrocknetem Paraffinöl in Mark-Röhrchen mit einem Durchmesser von maximal 0.1 mm eingeschlossen. Die ermittelten kristallographischen Daten sowie die standardisierten (Programm STRUCTURE TIDY [17]), mittels Least-Squares-Verfahren (Programm SHELXL-97 [18]) verfeinerten Parameter sind in den Tabellen 1, 2 und 3 zusammengestellt (s. a. [19]).

Die Beugungsbilder der Kristalle der Hochtemperatur-Form von $SrZn_5$ zeigten ein hexagonales Gitter hoher Laue-Klasse ohne systematische Auslöschungsbedingungen. Auch

Tab. 3. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [pm^2] in den Kristallstrukturen der Verbindungen $A^{II}Zn_5$ und $CaZn_{11}$.

Verbindung	Atom	Wyckoff Lage	Besetzung	x	y	z	$U_{äquiv.}$
$CaZn_5$	Ca(1)	1a		0	0	0	92(3)
	Zn(1)	3g		1/2	0	1/2	97(2)
	Zn(2)	2c		1/3	2/3	0	95(2)
$Ca_{0.96}Zn_{5.08}$	Ca(1)	1a	0.958(6)	0	0	0	142(6)
	Zn(3)	2e	0.084(5)	0	0	0.316(6)	140(8)
	Zn(1)	3g		1/2	0	1/2	142(3)
	Zn(2)	2c		1/3	2/3	0	173(4)
$Ca_{0.87}Zn_{5.26}$	Ca(1)	1a	0.871(2)	0	0	0	133(2)
	Zn(3)	2c	0.258(4)	0	0	0.3106(7)	105(8)
	Zn(1)	3g		1/2	0	1/2	122(1)
	Zn(21)	2c	1.265(1)	1/3	2/3	0	173(4)
	Zn(22)	6l	0.735(1)	0.2932(4)	2x	0	92(2)
HT-$SrZn_5$	Sr(1)	1a		0	0	0	80(5)
	Zn(1)	3g		1/2	0	1/2	104(5)
	Zn(2)	2c		1/3	2/3	0	96(6)
RT-$SrZn_5$	Sr(1)	4c		0.41130(6)	1/4	0.85568(10)	94(2)
	Zn(1)	4c		0.21457(7)	1/4	0.15951(13)	85(3)
	Zn(2)	4c		0.20565(7)	1/4	0.54377(14)	93(3)
	Zn(3)	8d		0.35694(5)	0.00041(12)	0.34715(9)	78(2)
	Zn(4)	4c		0.02131(7)	1/4	0.09669(15)	90(3)
$BaZn_5$	Ba(1)	4c		0	0.66652(8)	1/4	104(3)
	Zn(1)	4c		0	0.07674(16)	1/4	105(3)
	Zn(2)	8g		0.19116(9)	0.27298(11)	1/4	114(3)
	Zn(3)	8e		0.20515(9)	0	0	99(3)
$CaZn_{11}$	Ca(1)	4b		0	1/4	3/8	99(4)
	Zn(1)	32i		0.20588(4)	0.12846(4)	0.07120(5)	109(2)
	Zn(2)	8c		0	0	0	124(3)
	Zn(3)	4a		0	3/4	1/8	143(3)

die Gitterkonstanten stimmen gut mit den aus Pulverdaten ermittelten Werten [15] überein. Die Struktur konnte entsprechend mit den Parametern des $CaCu_5$-Typs in wenigen Zyklen verfeinert werden, wobei alle Atompositionen anisotrop behandelt wurden. Im Unterschied zur entsprechenden Ca-Verbindung (s. u.) ergaben sich keine Hinweise auf Phasenbreiten, Differenz-Fourier-Synthesen zeigten keine Restelektronendichten innerhalb der hexagonalen Kanäle.

Für die bereits 1940 von Hauke beschriebene Verbindung $CaZn_5$ [7] wiesen thermoanalytische Untersuchungen [10] auf die Existenz einer Phasenbreite x in $Ca_{1-x}Zn_{5+2x}$ hin, die anhand charakteristischer θ-Verschiebungen der Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen verschiedener Proben im Zusammensetzungsbereich um Ca : Zn wie 1 : 5 bestätigt wird. Die Röntgendaten von Einkristallen aus den Ca-reichsten Proben ließen sich, wie oben für $SrZn_5$ beschrieben, problemlos mit dem Strukturmodell des $CaCu_5$-Typs verfeinern ($R1$ = 0.0144, linke Spalte der Tab. 1), ohne dass die Differenz-Fourier-Synthesen signifikante Restelektronendichten aufweisen oder für die anisotrop verfeinerten Atomlagen ungewöhnliche Verschiebungsparameter auftreten. Mit steigendem Zn-Gehalt, der mit einer Verkürzung des a- und einer Verlängerung des c-Gitterparameters einhergeht, zeigen die Differenz-Fourier-Synthesen (berechnet ohne die Ca-Atome, Programm JANA2000 [20]) deutliche Maxima zwischen den Ca-Atomen (Abb. 1a) auf der kristallographischen Lage 2e ($0, 0, z$ mit z = 0.32). Gleichzeitig weisen die vergleichsweise großen Auslenkungsparameter auf eine partielle Unterbesetzung der Ca-Lage hin. Die freie Verfeinerung der Besetzungsfaktoren der Ca- und der mit Zn-Atomen besetzten neuen Lage 2e sind für beide Datensätze mit der strukturellen Interpretation als statistischer Ersatz eines Teils x von Calcium gegen x Zn_2-Hanteln vereinbar (s. Diskussion). Auch lange belichtete Beugungsbilder ergaben keine Hinweise auf Überstrukturreflexe und damit Ausordnung der Zn_2-Hanteln auf den Ca-Plätzen innerhalb der Kanäle, wie sie z. B. in den Verbindungen mit Th_2Zn_{17}- bzw. Th_2Ni_{17}-Typ (bei $x = 0.33$) vorliegt. Zusätzlich 'reagieren' auch die Zn(2)-Atome auf die Substitution von Ca durch Zn_2: die Form der Differenzelektronen-Dichte (berechnet ohne die Zn(2)-Atome) um die Zn(2)-Position (Abb. 1b) legt bei maximalem Zn-Gehalt der Verbindung (x = 0.13) eine statistische Verfeinerung dieser Lage mit Zn(21) (auf der ursprünglichen speziellen Lage 2c) und Zn(22) (auf der Lage 6l: $x, 2x, 0$, mit $x = 0.293$) nahe und beschreibt damit die partielle Verkippung der Zn_4-Tetraeder (s. u.).

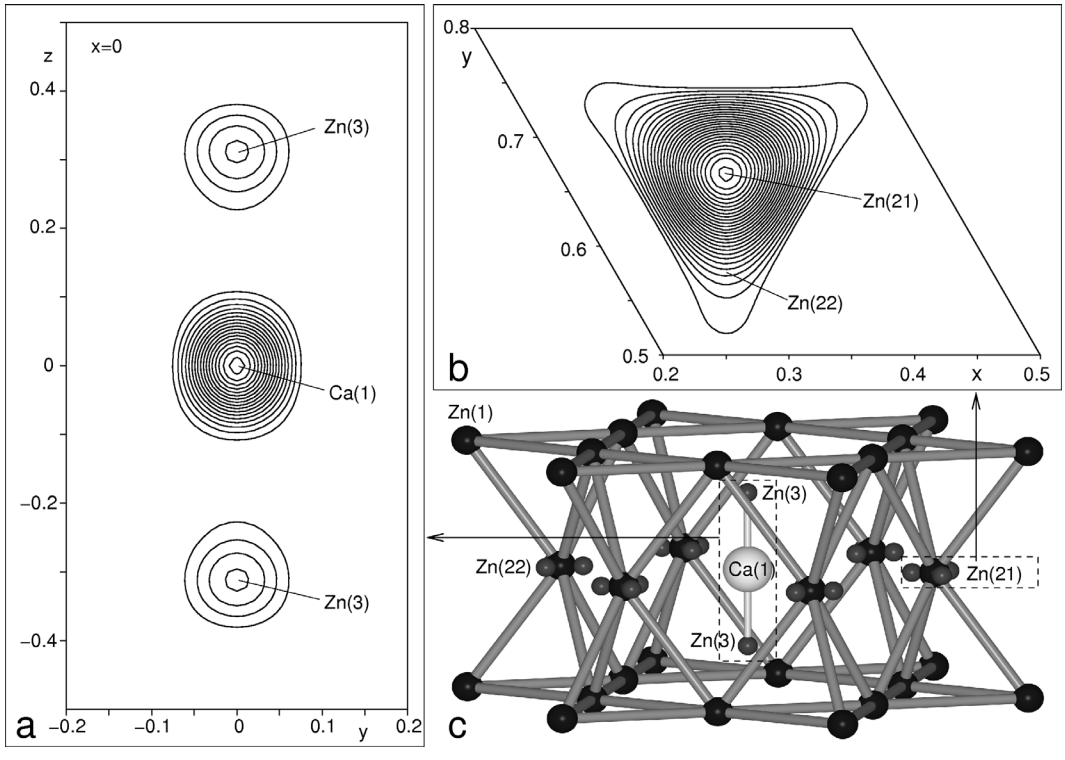

Abb. 1. $Ca_{0.87}Zn_{5.16}$: (a) Differenzelektronendichten im Kanal (berechnet ohne die Berücksichtigung von Ca und Zn(3); Konturlinien mit $8 \cdot e^{-}10^{-6}$ pm^{-3}) und (b) im Bereich um Zn(2X) (berechnet ohne die Berücksichtigung von Zn(2X), Konturlinien mit $4 \cdot e^{-}10^{-6}$ pm^{-3}) sowie (c) die hieraus folgende Kristallstruktur mit Phasenbreite (graue Kugel: A^{II}; kleine schwarze Kugeln: Zn [36]).

Die orthorhombischen Kristallstrukturen der Tieftemperaturform von $SrZn_5$ und von $BaZn_5$ (jeweils eigener Strukturtyp) ließen sich ausgehend von den 1956 aus Weissenberg-Filmaufnahmen (1. bis 3. Schicht entlang [100], [8]) bestimmten Lageparametern bei anisotroper Behandlung aller Atomlagen auf $R1$-Werte von 0.035 bzw. 0.028 verfeinern. Die nur geringen Abweichungen in den Gitterkonstanten (maximal 5 pm) und vor allem auch den Lageparametern (maximal in der 2. Nachkommastelle) sprechen hierbei für die Qualität der seinerzeit von Baenziger und Conant durchgeführten Strukturanalyse.

Die Kristallstruktur von $CaZn_{11}$, dessen Zugehörigkeit zum tetragonal innenzentrierten $BaCd_{11}$-Strukturtyp beschrieben war [3], konnte entsprechend ausgehend von den Lageparametern dieses Typs auf einen Gütefaktor von $R1$ = 0.030 verfeinert werden.

Bandstrukturrechnungen

Für alle Verbindungen wurden Berechnungen der elektronischen Strukturen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) nach dem LAPW (Linear Augmented Plane Wave) Verfahren (Programm WIEN2K [21]) durchgeführt. Der Austausch-Korrelations-Term wurde dabei in der GGA-Näherung (Generalized Gradient Approximation) nach Perdew, Burke und Ernzerhof [22] beschrieben. Als Muffin-Tin-Radien r_{MT} wurden für alle Atome 121.7 pm (2.3 a. u.) gewählt. Weitere Angaben zu Parametern der Rechnungen (Zahl und Gitter der k-Punkte, Muffin-Tin-Radien, k_{max}) sind in Tabelle 6 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 Zn-Atomen (bond critical points), ρ_{BCP}, wurden mit dem Programm XCRYSDEN [23] ausgewertet. Die Analyse der Elektronendichten nach dem Bader-AIM-Formalismus erlaubt die Abschätzung der Ladungsverteilung zwischen den einzelnen Atomen [24].

Ergebnisse und Diskussion

Synthesen und Strukturbestimmung

Die Synthesen aller Zn-reicher Erdalkalimetall-Verbindungen erfolgten auf der Basis der beschriebenen

Tab. 4. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in drei Verbindungen der Phasenbreite $Ca_{1-x}Zn_{5+2x}$ und in der Hochtemperatur-Form von $SrZn_5$ (*: Abstände zwischen nicht gleichzeitig besetzten Atompositionen, s. Text).

Atome		Abstand	Hfk.	CN	Atome		Abstand	Bez.	Hfk.	CN	Atome		Abstand	Bez.	Hfk.	CN
Ca(1)	- Zn(2)	311.2(1)	6×		Zn(1)	- Zn(2)	263.2(1)	a	4×		Zn(2)	- Zn(1)	263.2(1)	a	6×	
	- Zn(1)	343.1(1)	12×			- Zn(1)	269.5(1)	b	4×			- Zn(2)	311.2(1)		3×	
	- Ca(1)	424.6(1)	2×	18+2		- Sr(1)	343.1(1)		4×	8+4		- Ca(1)	311.2(1)		3×	9+3
Ca(1)	- Zn(3)	135(3)*	2×		Zn(3)	- Zn(3)	157(5)*									
	- Zn(3)	292(3)*	2×			- Zn(3)	270(5)*									
	- Zn(2)	310.5(1)	6×			- Zn(1)	280.1(8)		6×							
	- Zn(1)	343.3(1)	12×			- Ca(1)	292(3)									
	- Ca(1)	426.8(1)	2×			- Zn(2)	338.5(11)		6×							
	- Ca(1)	426.8(1)														
Zn(1)	- Zn(2)	263.9(1)	4×		Zn(2)	- Zn(1)	263.9(1)		5×							
	- Zn(1)	268.9(1)	4×			- Zn(2)	310.5(1)		3×							
	- Zn(3)	280.1(8)	4×			- Ca(1)	310.5(1)		3×							
	- Ca(1)	343.3(1)	4×													
Ca(1)	- Zn(3)	133.6(3)*	2×		Zn(3)	- Zn(3)	162.9(6)*									
	- Zn(22)	270.9(4)*	6×			- Zn(3)	267.2(6)*									
	- Zn(3)	296.5(3)	2×			- Zn(1)	278.9(1)		6×							
	- Zn(21)	307.9(1)	6×			- Ca(1)	296.5(3)									
	- Zn(22)	328.0(2)	12×			- Zn(22)	302.1(4)		6×							
	- Zn(1)	342.6(1)	12×			- Zn(21)	335.7(1)		6×							
						- Zn(22)	354.2(2)		12×							
Zn(1)	- Zn(22)	256.1(1)	8×		Zn(21)	- Zn(22)	37.0(4)*		3×		Zn(22)	- Zn(22)	64.2(7)*		2×	
	- Zn(21)	264.5(1)	4×			- Zn(1)	264.5(1)		6×			- Zn(1)	256.1(1)		4×	
	- Zn(1)	266.7(1)	4×			- Zn(22)	291.2(2)		6×			- Zn(22)	270.9(4)		2×	
	- Zn(3)	278.9(1)	4×			- Zn(21)	308.0(1)		3×			- Zn(22)	278.4(2)		2×	
	- Zn(22)	287.6(3)	4×			- Ca(1)	308.0(1)		3×			- Zn(1)	287.6(3)		2×	
	- Ca(1)	342.6(1)	4×									- Zn(21)	291.2(2)		2×	
												- Zn(3)	302.1(4)			
												- Ca(1)	328.0(2)		2×	
												- Zn(22)	328.0(2)		4×	
Sr(1)	- Zn(2)	319.9(1)	6×		Zn(1)	- Zn(2)	267.3(1)	a	4×		Zn(2)	- Zn(1)	267.3(1)	a	6×	
	- Zn(1)	350.2(1)	12×			- Zn(1)	277.1(1)	b	4×			- Zn(2)	319.9(1)		3×	
	- Sr(1)	428.2(2)	2×	18+2		- Sr(1)	350.2(1)		4×	8+4		- Sr(2)	319.9(1)		3×	9+3

Phasendiagramme [10, 15, 16] aus den Elementen in Ta-Ampullen (s. Experimenteller Teil). Die inkongruent schmelzenden Phasen $SrZn_5$ und $BaZn_5$ wurden aus Proben mit einem gegenüber der Zielzusammensetzung leicht erhöhten Erdalkalimetall-Anteil synthetisiert; entsprechend enthalten die Reguli neben den Phasen AZn_5 zusätzlich geringe Anteile der Verbindungen AZn_2. Die nur zwischen 620 und 650 °C stabile, inkongruent schmelzende Hochtemperaturform von $SrZn_5$ konnte in diesem Temperaturbereich durch langsames Abkühlen mit 2 °C/h kristallisiert und bei 635 °C abgeschreckt werden. Alle Phasen sind spröde mit muscheligem Bruch und zeigen silberhellmetallischen Glanz. Die Strukturen aller Verbindungen wurden, wie im Experimentellen Teil beschrieben, ausgehend von den Parametern literaturbekannter Strukturmodelle ($SrZn_5$ und $BaZn_5$ [8]) bzw. isotyper Strukturen auf der Basis von Einkristalldaten verfeinert.

Strukturbeschreibungen und -vergleiche

Im Unterschied zu den Zn-armen Erdalkalimetall-Verbindungen $A_3^{II}Zn$ (Re_3B-Typ, isolierte Zn-Atome), $A_5^{II}Zn_3$ (Cr_5B_3-Typ; isolierte Zn-Atome und Zn_2-Hanteln [25]), $A^{II}Zn$ (CrB-Typ; planare Zn-Zickzack-Ketten [26, 27]) und AZn_2 (KHg_2-Typ; Tetraeder-Raumnetze), die häufig isotyp zu den entsprechenden elektronenreicheren Trieliden und Tetreliden kristallisieren, enthalten die Zn-reicheren Verbindungen AZn_n (n = 3, 5, 11, 13) hochkondensierte Zn-Teilverbände mit Zn-Koordinationszahlen von sieben bis acht (für AZn_5) bzw. 10 bis 12 (für $CaZn_{11}$ und AZn_{13}). Die Koordinationszahl von A fällt mit dem Zn-Gehalt von $24 + 0$ (für $Zn + A$, d. h. reine Zn-Koordination) im $NaZn_{13}$-Typ auf $22 + 0$ (im $BaHg_{11}$-Typ), $19 + 2$ (in AZn_5 mit A = Sr, Ba) und $18 + 2$ (in AZn_5 mit A = Ca bzw. Sr). Während im kubischen $NaZn_{13}$-Typ ein hochsymmetrisches dreidimensionales Gerüst

Tab. 5. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Raumtemperaturform von $SrZn_5$, in $BaZn_5$ und in $CaZn_{11}$.

Atome		Abstand	Bez.	Hfk.	CN	Atome		Abstand	Bez.	Hfk.	CN	Atome		Abstand	Bez.	Hfk.	CN
Sr(1)	- Zn(4)	328.8(1)		2×		Zn(1)	- Zn(4)	257.3(1)	c			Zn(3)	- Zn(4)	255.9(1)	a		
	- Zn(1)	328.9(1)					- Zn(2)	257.6(1)	d				- Zn(2)	256.2(1)	b		
	- Zn(2)	331.2(1)		2×			- Zn(3)	261.2(1)	e	2×			- Zn(1)	261.2(1)	e		
	- Zn(4)	335.6(1)					- Zn(3)	264.9(1)	g	2×			- Zn(3)	264.5(1)	f		
	- Zn(1)	338.8(1)		2×			- Zn(2)	295.3(1)		2×			- Zn(1)	264.9(1)	g		
	- Zn(2)	341.4(1)					- Sr(1)	328.9(1)					- Zn(3)	265.4(1)	h		
	- Zn(3)	358.7(1)		2×			- Sr(1)	338.8(1)		2×	8+3		- Zn(4)	266.7(1)	i		
	- Zn(3)	361.8(1)		2×									- Zn(2)	272.6(1)			
	- Zn(3)	372.3(1)		2×		Zn(2)	- Zn(3)	256.2(1)	b	2×			- Sr(1)	358.7(1)			
	- Zn(3)	376.5(1)		2×			- Zn(1)	257.6(1)	d				- Sr(1)	361.8(1)			
	- Zn(2)	392.4(1)					- Zn(3)	272.6(1)	j	2×			- Sr(1)	372.3(1)			
	- Zn(4)	394.2(1)					- Zn(1)	295.3(1)		2×			- Sr(1)	376.5(1)			8+4
	- Sr(1)	402.3(1)		2×	19+2		- Sr(1)	331.2(1)		2×							
							- Sr(2)	341.4(1)			7+3						
Zn(4)	- Zn(3)	255.9(1)	a	2×													
	- Zn(1)	257.3(1)	c														
	- Zn(3)	266.7(1)	i	2×													
	- Zn(4)	300.2(1)		2×													
	- Sr(1)	328.8(1)		2×													
	- Sr(1)	335.6(1)															
	- Sr(1)	394.2(1)			7+4												
Ba(1)	- Zn(2)	340.3(2)		4×		Zn(1)	- Zn(2)	263.9(2)	b	2×		Zn(3)	- Zn(2)	256.0(1)	a	2×	
	- Zn(1)	342.4(2)		2×			- Zn(3)	266.0(2)	d	4×			- Zn(2)	265.5(2)	c	2×	
	- Zn(1)	344.5(3)					- Zn(1)	295.6(2)		2×			- Zn(3)	266.0(2)	e	2×	
	- Zn(2)	344.8(2)		2×			- Ba(1)	342.4(2)		2×			- Zn(1)	266.0(2)	d	2×	
	- Zn(3)	371.9(2)		4×			- Ba(1)	344.5(3)			8+3		- Ba(1)	371.9(2)		2×	
	- Zn(3)	380.9(2)		4×									- Ba(1)	380.9(2)		2×	8+4
	- Ba(1)	386.0(2)		2×		Zn(2)	- Zn(3)	257.9(1)	a	2×							
	- Zn(2)	389.5(2)		2×	19+2		- Zn(1)	263.9(2)	b								
							- Zn(3)	265.5(2)	c	2×							
							- Zn(2)	297.2(2)		2×							
							- Ba(1)	340.3(2)		2×							
							- Ba(1)	344.8(2)									
							- Ba(1)	389.5(2)			7+4						
Ca(1)	- Zn(1)	329.0(1)		8×		Zn(1)	- Zn(2)	259.2(1)	a			Zn(2)	- Zn(1)	259.2(1)	a	4×	
	- Zn(3)	341.4(1)		2×			- Zn(1)	259.6(1)	b				- Zn(1)	263.7(1)	d	4×	
	- Zn(1)	341.9(1)		8×			- Zn(1)	261.7(1)	c				- Zn(3)	280.3(1)	g	2×	
	- Zn(2)	370.0(1)		4×	22		- Zn(2)	263.7(1)	d				- Ca(1)	370.0(1)		2×	10+2
							- Zn(1)	266.9(1)	e	2×							
							- Zn(1)	270.9(1)	f			Zn(3)	- Zn(2)	280.3(1)	g	4×	
							- Zn(3)	288.4(1)	h				- Zn(1)	288.4(1)	h	8×	
							- Zn(1)	291.1(1)					- Ca(1)	341.4(1)		2×	12+2
							- Zn(1)	296.7(1)									
							- Ca(1)	329.0(1)									
							- Ca(1)	341.9(1)			10+2						

aus vollständigen [$ZnZn_{12}$]-Ikosaedern, Tetraedersternen und Snub-Cubes als A-Koordinationspolyedern (CN_A = 24) vorliegt, enthalten die etwas Zn-ärmeren Phasen Kanäle, in die die A-Atome eingelagert sind.

Die einfachste und höchstsymmetrische Struktur, von der aus auch die anderen selteneren AZn_5-Strukturen abgeleitet werden können, ist der $CaCu_5$-Typ, der in $CaZn_5$ und der Hochtemperaturform von $SrZn_5$ vorliegt. In dieser extrem häufigen Frank-Kasper-Struktur sind Kagomé-Netze [3.6.3.6-Netze, hier aus Zn(1)] identisch übereinander gestapelt (Abb. 2a unten). Alle Dreiecke dieser Kagomé-Netze ($d^{b}_{Zn(1)-Zn(1)}$ = 277.1 pm, Tab. 4) bilden gemeinsame Flächen je zweier Tetraeder $Zn(1)Zn(2)_3$ ($d^{a}_{Zn(1)-Zn(2)}$ = 267.3 pm), die demzufolge insgesamt über eine Fläche und eine Ecke miteinander verknüpft sind. Die resultierenden Kanäle entlang der hexagonalen c-Achse enthalten die Sr-Atome, deren Koordinationspolyeder damit aus 18 Zn- und zwei Sr-Atomen bestehen (transparentes Polyeder in Abb. 2a oben).

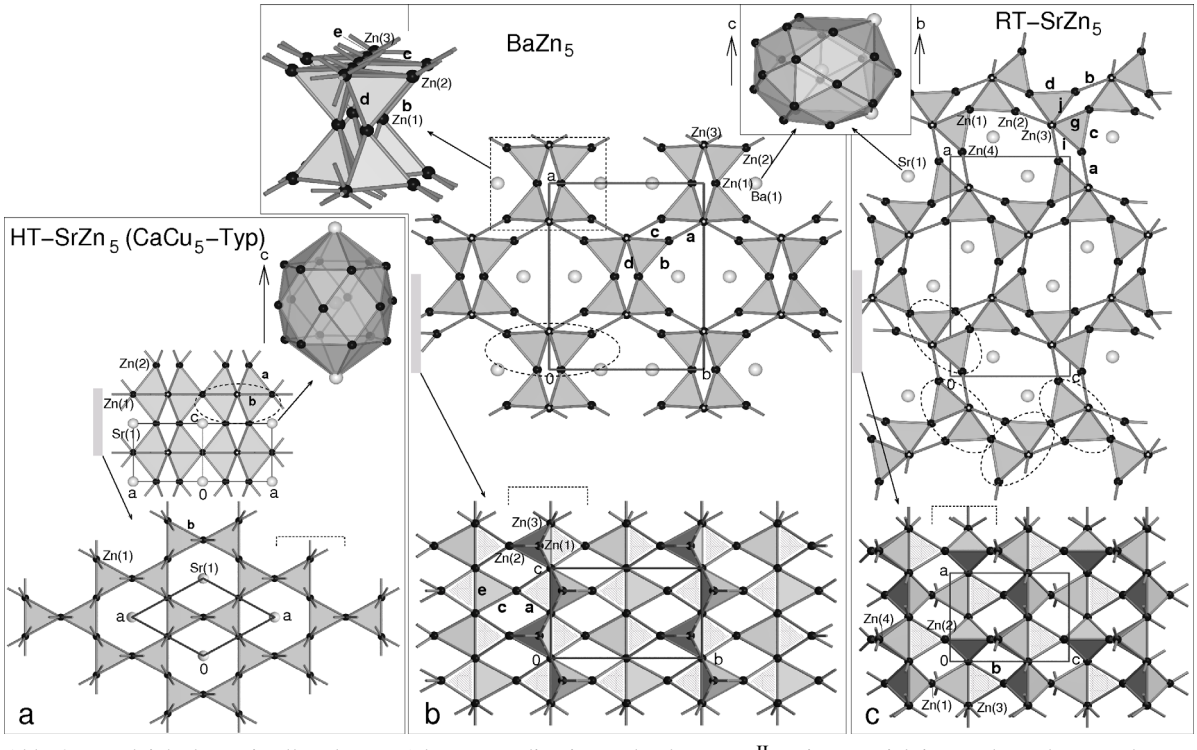

Abb. 2. Vergleich der Kristallstrukturen (oben: Koordinationspolyeder um A^{II}, Mitte: Projektion entlang der Kanäle, unten: Projektion auf eine ausgewählte Schicht) der Verbindungen AZn_5: (a) Hochtemperatur-$SrZn_5$ ($CaCu_5$-Typ), (b) $BaZn_5$ und (c) Raumtemperatur-$SrZn_5$ (graue Kugeln: A^{II}; kleine schwarze Kugeln: Zn; Polyeder: Zn_4-Tetraeder [36]; gestrichelte Linien: Kennzeichnung der Zweiereinfachketten, schraffiert: verknüpfende Zn_3-Dreiecke; s. Text).

Die Sr-Zn-Abstände betragen 319.9 (6×) bzw. 350.2 (12×) pm, die Sr-Sr-Kontakte 428.2 pm (Tab. 4).

Durch die geringe statistische Substitution von Ca durch Zn_2-Hanteln (Abb. 1c) kann das Auftreten einer Phasenbreite x in $Ca_{1-x}Zn_{5+2x}$ erklärt werden, die hier bis zu einer Zusammensetzung von $x = 0.13$ reicht. In der Ca-reichsten Phase $CaZn_5$ ($x = 0$) sind gegenüber $SrZn_5$ lediglich die Zn-Zn-Abstände um *ca.* 4 bis 8 pm verringert (Tab. 4). Mit der Ca-Substitution x verringert sich die a-Achse von 539.0 auf 533.4 pm signifikant, während sich gleichzeitig die c-Achse verlängert (von 424.6 auf 430.0 pm). Die anstelle der Ca-Atome tretenden $Zn(3)_2$-Hanteln sind geometrisch mit der Basisstruktur kompatibel: Der Zn-Zn-Abstand innerhalb der Hantel liegt mit *ca.* 270 pm im üblichen Bereich der Zn-Zn-Kontakte; die weiteren Kontakte zu den benachbarten Zn-Atomen sind mit 280.1 pm ebenfalls strukturchemisch unauffällig. Auch der Zn(3)-Ca-Abstand innerhalb der Kanäle ist mit 292 pm nur geringfügig kürzer als in anderen intermetallischen Ca-Zn-Verbindungen. Durch eine geordnete Substitution von einem Drittel der Ca-Atome durch Zn_2-Hanteln (d. h. $x = 0.333$) wird der Übergang zwischen dem $CaCu_5$-Typ und den 2 : 17-Phasen mit Th_2Zn_{17}- bzw. Th_2Ni_{17}-Struktur (je nach Art der Ausordnung) beschrieben. Diese Substitution ist sowohl in diesen Strukturen als auch in $Ca_{1-x}Zn_{5+2x}$ mit einer Verkippung der Zn_4-Tetraeder verbunden, die sich hier erst bei höheren Substitutionsgraden x an der Form der Elektronendichte um die Tetraederspitzen Zn(2) bemerkbar macht und die durch Verfeinerung mit einer Split-Lage Zn(21)/Zn(22) berücksichtigt wurde (s. Experimenteller Teil sowie Abb. 1b und c).

Für die Betrachtung der strukturellen Analogien zwischen $CaZn_5$/HT-$SrZn_5$ und RT-$SrZn_5$ und $BaZn_5$ ist eine alternative Beschreibung des $CaCu_5$-Typs hilfreich: Danach liegen in der ab-Ebene Schichten aus Zn_4-Tetraedern wie in Schichtsilicaten vor, die aus kondensierten Zweiereinfachketten (in Abb. 2 gestrichelt gekennzeichnet) zusammengesetzt sind; die Translationsperiode dieser Ketten von *ca.* 530 pm entspricht der Länge der a-Achse des $CaCu_5$-Typs, der

b-Achse von Raumtemperatur-$SrZn_5$ und der *c*-Achse von $BaZn_5$. Diese Schichten sind im $CaCu_5$-Typ senkrecht zur Schichtebene *c* in eine Richtung über die Tetraederspitzen Zn(2), in der anderen Richtung direkt über gemeinsame Dreiecksflächen $Zn(1)_3$ weiter verknüpft.

Auch in $BaZn_5$ sind Zn_4-Tetraeder (innerhalb derer die kurzen Zn-Zn-Bindungen b bis e von 263.9 bis 266.0 pm, vgl. Tab. 5, liegen) zu Zweiereinfachketten verknüpft, die hier über die Zn(1)-Spitzen zu Doppelketten kondensiert sind (Abb. 2b oben). Diese Doppelketten verlaufen entlang der kristallographischen *c*-Achse (Abb. 2b Mitte) und sind über $Zn(3/3/2)_3$-Dreiecke weiter verknüpft (Abb. 2b unten, schraffierte Dreiecke). Diese verknüpfenden Zn(2)-Zn(3)-Kontakte bilden mit 256.0 pm die kürzesten Zn-Zn-Abstände in der Struktur von $BaZn_5$. (In den Abbildungen 2a – c sind jeweils nur die in den Tabellen 4 und 5 mit Buchstaben gekennzeichneten kürzeren Zn-Zn-Abstände bis 270 pm als Bindungen eingezeichnet, längere Kontakte (bis 300 pm) mit wenig ausgeprägten bindungskritischen Punkten (s. u.) sind ohne Bezeichnung in den genannten Abstandstabellen aufgeführt.) Die Zn-Atome weisen damit insgesamt Koordinationszahlen von 6 + 2 [Zn(1)], 8 [Zn(2)] und 5 + 2 [Zn(3)] gegen Zn auf. Durch diese Verknüpfung entstehen parallel in *c*-Richtung verlaufende, leicht gewellte Kanäle, in die die Ba-Atome eingelagert sind. Deren Koordinationszahl ist durch die gegenüber dem $CaCu_5$-Typ verringerte Verknüpfung der Zweiereinfachketten auf 19 Zn- und zwei *A*-Atome erweitert (s. transparentes Polyeder in Abb. 2b/c oben). Die kürzesten Ba-Zn-Abstände betragen 340.3 pm, d. h. die Kanäle sind deutlich größer als in $CaZn_5$ (d_{Ca-Zn} = 311.2 pm). Allerdings sind die Ba-Ba-Kontakte innerhalb der Kanäle mit 386 pm sogar kürzer als die Ca-Ca- (424.6 pm) und Sr-Sr-Abstände (428.2 pm) in den $CaCu_5$-Strukturen. Verglichen mit der Summe der Ba^{2+}-Ionenradien von 322 pm [28], die aufgrund des deutlichen Elektronenübertrags von Ba auf Zn (s. u.) als Richtwerte für die Abstände angesetzt werden können, sind die *A*-*A*-Abstände in diesen Zn-reichen Phasen jedoch offensichtlich nicht strukturbestimmend.

Die singuläre Struktur der Raumtemperaturform von $SrZn_5$ ist mit der ebenfalls sehr seltenen Struktur von $BaZn_5$ nahe verwandt: Die ovalen Zick-Zack-Kanäle um *A* sind direkt vergleichbar, sie verlaufen hier in der *b*-Richtung (*b* = 530 pm), sind jedoch fischgrätartig gegeneinander verkippt (s. Abb. 2c). Auch die Koordinationspolyeder um *A* sind identisch denen in $BaZn_5$, die Sr-Koordinationszahl beträgt 19 + 2, die Sr-Sr-Abstände sind mit 402.3 pm wiederum kürzer als in der Hochtemperaturform mit $CaCu_5$-Struktur. Der kürzeste Sr-Zn-Abstand beträgt 329 pm, in der Hochtemperaturform ist er mit 320 pm vergleichbar. Trotz der ähnlichen Kanalstruktur ist die Verknüpfung der Zn_4-Tetraeder (Zweiereinfachketten) und Zn_3-Dreiecke (verknüpfend) in $SrZn_5$ topologisch anders als in $BaZn_5$: Die Zn-Atome aller vier kristallographischen Lagen bilden Zn_4-Tetraeder, die über Zn(3) zu Zweiereinfachketten verknüpft sind (in Abb. 2c gestrichelt gekennzeichnet). Die Zn-Zn-Abstände innerhalb der Tetraeder betragen zwischen 257.3 (c) und 272.6 pm (j) (Tab. 5). Diese Tetraederketten sind zum einen über Zn(1)-Tetraederspitzen direkt mit zwei weiteren Nachbarketten kondensiert, zum anderen bestehen (wie in $BaZn_5$) Verknüpfungen über Zn_3-Dreiecke [Zn(3/3/4) und (Zn(3/3/2)], die wieder die kürzesten Zn-Zn-Kontakte ($d^{a}_{Zn(3)\text{-}Zn(4)}$ = 255.9 pm und $d^{b}_{Zn(2)\text{-}Zn(3)}$ = 256.2 pm) bilden. Insgesamt ergeben sich Koordinationszahlen für Zn (gegen Zn) von 5 + 2 [Zn(2/4)], 6 + 2 [Zn(1)] und 8 [Zn(3)]. Der wesentliche Unterschied zwischen den Kristallstrukturen von $SrZn_5$ und $BaZn_5$ liegt in dem kürzesten *A*-Zn-Abstand, der im Fall von Sr-Zn 329 pm, im Fall des größeren Ba-Gegenions 340 pm beträgt. Auch die strukturellen Unterscheide zwischen der Raum- und der Hochtemperaturform von $SrZn_5$ sind für temperaturabhängige Polymorphie charakteristisch: Die Gesamtkoordinationszahlen von Zn steigen von 10 (1×), 11 (2×) und 12 (2×) in der niedersymmetrischen Raumtemperaturform auf 12 (5×) in der höhersymmetrischen Hochtemperaturform; in Übereinstimmung hiermit vergrößert sich z. B. der kürzeste Zn-Zn-Abstand von 257.3 (RT-Form) auf 267.3 pm (HT-Form). Die Koordinationszahl von Sr fällt dagegen von 19 + 2 in der Raumtemperaturform auf 18 + 2. Die Molvolumina der beiden Phasen bei Raumtemperatur unterscheiden sich um *ca.* 2 %, wobei die metastabile abgeschreckte Hochtemperturform in Übereinstimmung mit den Pulverdaten von Bruzzone und Merlo [15] die etwas höhere Dichte aufweist. Die (bei 0 K) berechnete totale Energie der RT-Form ist um 0.04 eV geringer als die der HT-Modifikation.

Die Zn-reiche Verbindung $CaZn_{11}$ wurde bereits 1967 [3] mittels Pulverdiffraktogrammen dem $BaCd_{11}$-Strukturtyp zugeordnet und kristallisiert damit isotyp zu den Seltenerd-Verbindungen $LnZn_{11}$ [29].

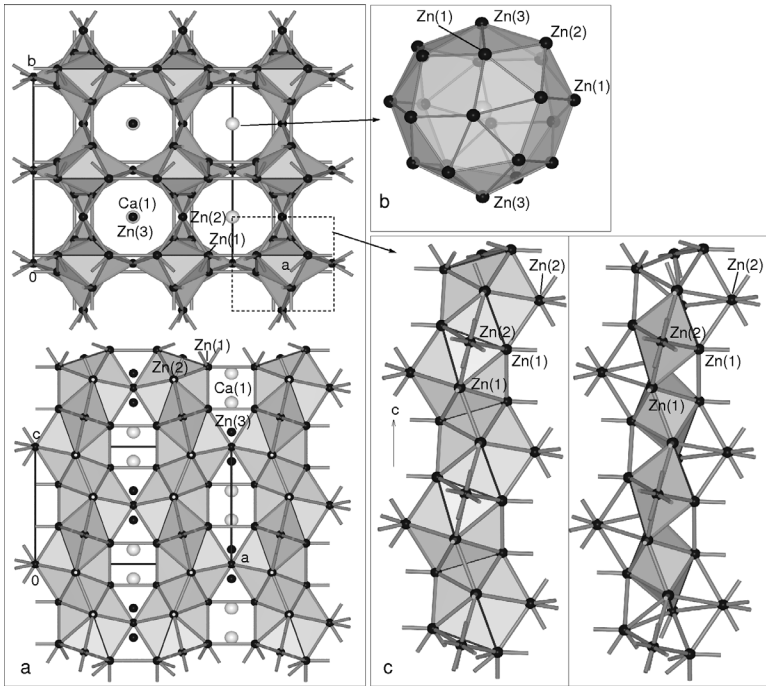

Abb. 3. Kristallstruktur von $CaZn_{11}$: (a) Projektion entlang der Kanäle (oben) und entlang *a* (unten), (b) Koordinationspolyeder um Ca und Details der Zn-Stränge (graue Kugeln: Ca; kleine schwarze Kugeln: Zn; Polyeder: Zn_4-Tetraeder; transparente Polyeder: $CaZn_{22}$-Polyeder; [36]).

Auffälligstes Merkmal der tetragonal-innenzentrierten Struktur, die in Abb. 3a als Projektion auf die kürzere *c*- (oben) bzw. die *a*-Achse (unten) dargestellt ist, sind Kanäle entlang der *c*-Richtung, die alternierend mit Ca- und Zn(3)-Atomen besetzt sind. Durch diese alternierende Besetzung sind – im Unterschied zu den Phasen AZn_5 – die Ca-Atome ausschließlich von 22 Zn-Atomen (1 : 6 : 8 : 6 : 1-Polyeder, s. Abb. 3b) koordiniert, der Ca-Zn-Abstand beträgt zwischen 329 und 370 pm (Tab. 5). Die Zn(3)-Atome innerhalb der Kanäle unterscheiden sich sowohl bezüglich ihrer Koordinationszahlen (12 + 2, 1 : 6 : 6 : 1-Polyeder [29]) und der Zn-Zn-Abstände (d_{Zn-Zn} = 280.3 (g) – 288.4 (h) pm), als auch in der chemischen Bindung (s. u.) von den Zn-Atomen der Lagen Zn(1) und Zn(2). Letztere bilden mit kurzen Zn-Zn-Bindungen zwischen 259.2 und 270.9 pm (Abstände a bis f) die 'Wände' der Kanäle. Wie in den AZn_5-Strukturen liegen Zn_4-Tetraeder vor, die hier jedoch aufgrund des hohen Zn-Gehalts der Phase deutlich höher verknüpft sind als in den 1 : 5-Verbindungen. Die flächenverknüpften $Zn(1/2)_4$-Tetraeder bilden Stränge entlang *c*, die nur über gemeinsame Zn(2)-Atome und die Zn(1)-Zn(1)-Bindung b weiter verknüpft sind. Ein einzelner Strang ist in Abb. 3a oben gestrichelt gekennzeichnet und in Abb. 3c isoliert dargestellt. Die Stränge sind aus Ikosaederkappen (pentagonale Bipyramiden) aufgebaut, die aus fünf flächenverknüpften Zn_4-Tetraedern mit einer gemeinsamen Kante bestehen. Diese Bipyramiden durchdringen einander stark; der besseren Übersicht halber ist in Abb. 3c links und rechts (bei gleicher Orientierung und gleichem Strukturausschnitt) nur jeweils jede zweite Pyramide als Polyeder dargestellt, so dass die 4_1-schraubenförmige Anordnung dieser einander durchdringenden Bauelemente deutlicher erkennbar wird. Gemeinsam mit den Zn(3)- und den Ca-Nachbarn erreichen die Zn(1/2)-Atome dieser Ikosaederkappen eine verzerrt ikosaedrische 10 + 2-Koordination.

Elektronische Strukturen

Gemäß der obigen Beschreibung der Strukturen wird sowohl in der Verbindungsreihe $A^{II}M_5$ (A = Ca, Sr, Ba; M = Zn, Cd, Hg) als auch bei Verbindungen $A^{II}M_{11}$ der Wechsel der Strukturtypen bzw. die Existenz von Verbindungen dieser Zusammensetzung wesentlich durch das Radienverhältnis r_M/r_A bestimmt. In gleichem Maß wird die Strukturchemie jedoch auch durch elektronische Kriterien (Valenzelektronenzahlen VE) beeinflusst; dies zeigen sowohl die beobachteten VE-Zahlen für bekannte Vertreter der einzelnen Struk-

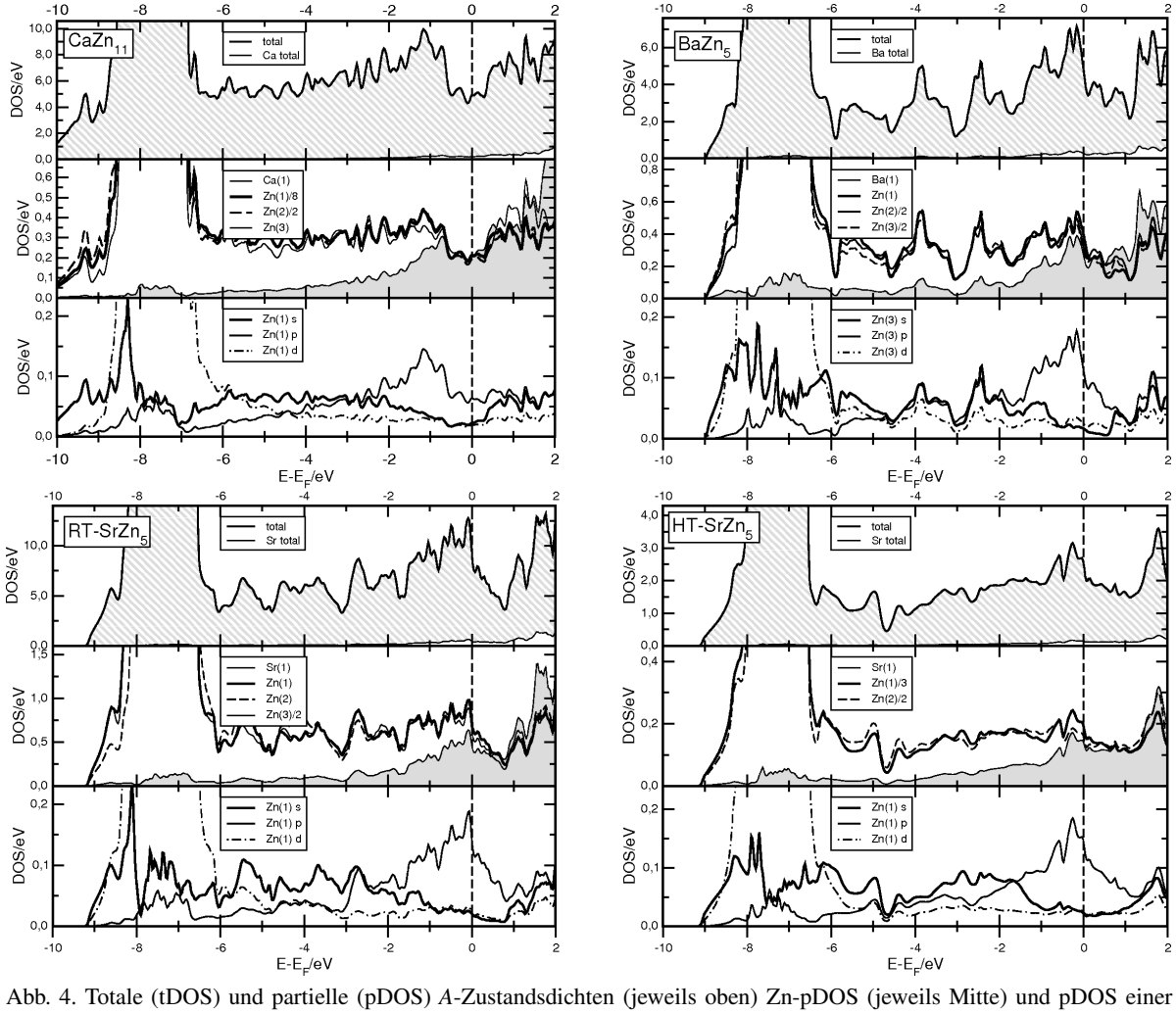

Abb. 4. Totale (tDOS) und partielle (pDOS) *A*-Zustandsdichten (jeweils oben) Zn-pDOS (jeweils Mitte) und pDOS einer ausgewählten Zn-Lage nach Drehimpuls (jeweils unten) von $CaZn_{11}$, $BaZn_5$ und den beiden Modifikationen von $SrZn_5$ im Bereich zwischen -10 und $+2$ eV relativ zur Fermi-Kante E_F (grau schraffiert: tDOS; Linien gemäß Legende: pDOS).

turtypen als auch die für die Zn-Phasen berechneten Zustandsdichten.

In Abb. 4 sind hierzu die berechneten totalen (oben) und partiellen Zn-Zustandsdichten (Mitte und unten) für $CaZn_{11}$, RT- und HT-$SrZn_5$ und $BaZn_5$ dargestellt. In Übereinstimmung mit der LMTO-ASA-Rechnung für $CaZn_5$ [9] und den ebenfalls auf FP-LAPW-Niveau durchgeführten Rechnungen von Verbindungen mit $NaZn_{13}$-Struktur [4] zeigen die totalen Zustandsdichten im Bereich der Fermi-Kante oder etwas darüber deutlich ausgeprägte Minima. Auch die annähernd gleiche VE-Zahl jeweils isotyper Phasen (z. B. für $CaZn_{11}$: $CeAg_6Al_5$, $DyCu_7Ga_4$; für $BaZn_5$: $BaAg_{2.5}Al_{2.5}$, $EuCo_2Ga_3$ [30]) deutet auf einen relativ engen elektronisch bestimmten Stabilitätsbereich. Die Breite der Lücke in der tDOS am Fermi-Niveau nimmt offensichtlich mit fallendem *M*-Gehalt deutlich zu: Für den $NaZn_{13}$-Typ [9] ist die Pseudobandlücke extrem deutlich und mit *ca.* 0.5 eV relativ schmal, für $CaZn_{11}$ ist sie schon breiter und bei den 1 : 5-Verbindungen schließlich wenig ausgeprägt und bis über 1 eV breit. Bei den Laves-Phasen AM_2 treten schließlich überhaupt keine Pseudobandlücken mehr auf [11, 31] und die Phasenbreiten ternärer Verbindungen sind entsprechend groß, obwohl die Wechsel zwischen den einzelnen Strukturtypen in bekannter Weise elektronisch gesteuert sind.

Tab. 6. Angaben zu und ausgewählte Ergebnisse von Berechnungen der elektronischen Strukturen der beiden Modifikationen von $SrZn_5$, von $BaZn_5$ und von $CaZn_{11}$ (r_{MT}: Muffin-Tin Radius; k_{max}: maximaler Wellenvektor für die Entwicklung der PW im Interstitium; BCP: bond critical point).

Verbindung		HT-$SrZn_5$	RT-$SrZn_5$	$BaZn_5$	$CaZn_{11}$
Strukturtyp		$CaCu_5$	$SrZn_5$	$BaZn_5$	$BaCd_{11}$
kristallogr. Daten		Tab. 1 und 3	Tab. 2 und 3		
r_{MT} (alle Atome)		2.3 a.u.; 121.7 pm			
$r_{MT} \cdot k_{max}$		8.0			
Zahl k-Punkte/IBZ		72	126	150	90
Monkhorst-Grid		$9 \times 9 \times 10$	$5 \times 14 \times 11$	$9 \times 9 \times 11$	$10 \times 10 \times 10$
Ladungsverteilung	A^{II}	+1.27	+1.29	+1.15	+1.34
nach Bader	Zn(1)	−0.28	−0.26	−0.28	−0.10
	Zn(2)	−0.27	−0.22	−0.29	−0.15
	Zn(3)	–	−0.36	−0.28	−0.04
	Zn(4)	–	−0.28	–	–
ρ_{BCP} [$e^- \cdot 10^{-6}$ pm^{-3}]	a	0.238 (267.3)	0.282 (255.9)	0.274 (257.9)	0.265 (259.2)
(d_{Zn-Zn} [pm])	b	0.205 (277.1)	0.279 (256.2)	0.255 (263.9)	0.265 (259.6)
	c	–	0.278 (257.3)	0.243 (265.5)	0.259 (261.7)
	d	–	0.274 (257.6)	0.240 (266.0)	0.250 (263.7)
	e	–	0.258 (261.2)	0.241 (266.0)	0.241 (266.9)
	f	–	0.246 (264.5)	–	0.232 (270.9)
	g	–	0.244 (264.9)	–	0.191 (280.3)
	h	–	0.246 (265.4)	–	0.180 (288.4)
	i	–	0.240 (266.7)	–	–

Die partiellen Zustandsdichten von $NaZn_{13}$, $CaZn_{11}$ und den Verbindungen AZn_5 lassen sich ebenfalls noch gut miteinander vergleichen: Wie für $CaZn_5$ (idealer $CaCu_5$-Typ) beschrieben [9], besteht der Valenzbandbereich vor allem aus Zn-*d*-, Zn-*s*- und Zn-*p*-Zuständen, wobei die deutlich hybridisierten *d*- und *s*-Zustände die VB-Unterkante, die Zn-*p*-Bänder die Oberkante bilden. Mit abnehmendem Zn-Gehalt n in AZn_n nimmt die Valenzband-Breite leicht ab (n = 13: 11 eV; n = 11: 10.5 eV; n = 5: 9 eV). Die partiellen Zustandsdichten der Zn-Atome auf unterschiedlichen kristallographischen Lagen (s. Abb. 4 jeweils Mitte) unterscheiden sich in allen Raumnetzstrukturen nicht signifikant, lediglich die tDOS von Zn(3) in $CaZn_{11}$ verläuft unterhalb E_F bei etwas geringeren Werten als die der beiden anderen Lagen. In allen Verbindungen erfolgt (in Übereinstimmung mit der Elektronegativitätsdifferenz von *ca.* 0.7) ein signifikanter Elektronenübertrag vom Erdalkalimetall zum Zink. Die nach dem Bader-Formalismus (AIM) berechneten Partialladungen für die Erdalkalimetall-Atome liegen zwischen +1.15 und +1.34 (s. Tab. 6) und weisen, wie auch die partiellen *A*-Zustandsdichten (in Abb. 4 Mitte grau unterlegt), auf einen deutlichen, wenn auch bei weitem nicht vollständigen Ladungsübertrag von *A* auf Zn hin. Die negativen Partialladungen am Zink nehmen entsprechend mit dem Zn-Gehalt der Verbindung anteilig ab (n = 5: −0.22 bis −0.36; n = 11: −0.04 (Zn(3)) bis −0.15; s. Tab. 6).

Ebenfalls vergleichbar in allen Erdalkalimetall-Zink-Verbindungen sind die Zusammenhänge zwischen den Zn-Zn-Bindungslängen und den Valenzelektronendichten an den jeweiligen bindungskritischen Punkten ρ_{BCP}: Wie Tabelle 6 zeigt, verlaufen die Bindungslängen fast einheitlich umgekehrt proportional zu den Werten von ρ_{BCP}. Die in den Abbildungen 2 und 3 und bei der Strukturdiskussion nicht berücksichtigten längeren Zn-Zn-Kontakte oberhalb von *ca.* 275 pm zeigen nur noch geringe Valenzelektronendichten ρ_{BCP} von weniger als 0.2 $e^- \cdot 10^{-6}$ pm^{-3}.

Vergleich der Strukturchemie von AM_5- und AM_{11}-Verbindungen

Bei Verbindungen AM_{11} treten bei gleicher (Zn-, Cd-, Hg-Verbindungen) bzw. annähernd gleicher (ternäre Verbindungen z. B. der Seltenen Erden mit Ag und Al oder Cu und Ga) VE-Zahl zwei verschiedene Strukturtypen auf: Das vereinfachte Strukturfeld in Abb. 5 zeigt, dass der $BaCd_{11}$-Typ bevorzugt bei kleineren Radienverhältnissen r_M/r_A (Werte wie in [11] und [4], d. h. aufgrund des deutlichen Ladungsübertrags A^{2+}-Ionenradien nach Shannon [28] und metallische Radien für M nach Gschneidner und Waber [32], jeweils für CN = 12) und kleineren Elektronegativitäts-

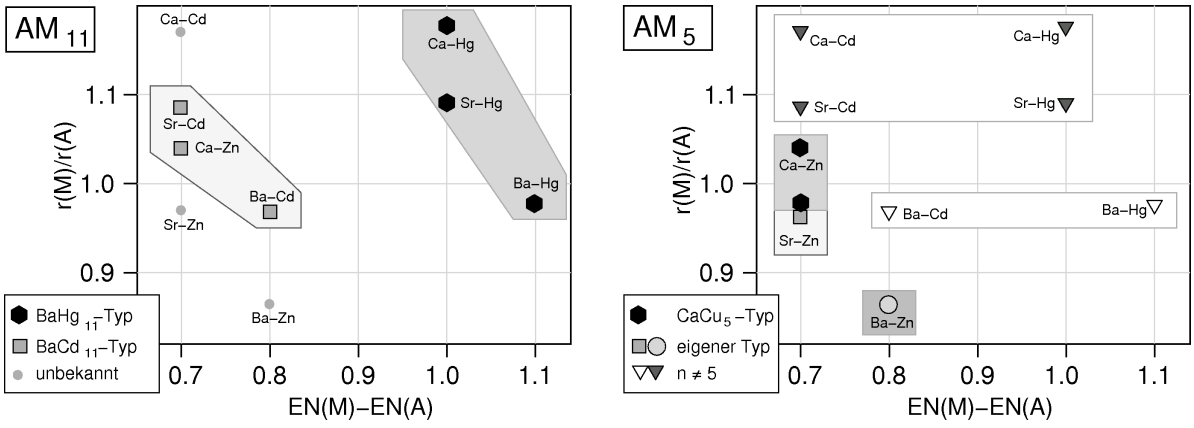

Abb. 5. Strukturfelddiagramme der Erdalkalimetall-Zn/Cd/Hg-Verbindungen mit der Zusammensetzung AM_{11} (links) und AM_5 (rechts).

differenzen ΔEN (Werte nach Pauling [33]) stabil ist, während der kubische $BaHg_{11}$-Typ bei etwas größeren Radiendifferenzen und großen Elektronegativitätsdifferenzen auftritt. Auch bei den binären Seltenerd-Verbindungen kristallisieren die Zn-Phasen überwiegend im $BaCd_{11}$-, die Cd- und Hg-Verbindungen dagegen im $BaHg_{11}$-Typ. Nicht bekannt sind Zn- und Cd-Verbindungen der Zusammensetzung AM_{11} mit vergleichsweise großen (z. B. $CaCd_{11}$) und kleinen (z. B. $SrZn_{11}$ und $BaZn_{11}$) Radienverhältnissen r_M/r_A.

Phasen der exakten 1 : 5-Zusammensetzung $A^{II}M_5$ sind nur für M = Zn existent, strukturell und von der Zusammensetzung noch verwandt sind im Fall von A = Ba die hexagonalen Verbindungen mit Ba_7Cd_{31}- (n = 4.43, [34]), im Fall von Ca und Sr mit Cd und Hg die ebenfalls hexagonalen Phasen mit $Gd_{14}Ag_{51}$-Struktur (n = 3.64, [35]). Im Strukturfelddiagramm (Abb. 5b) sind die Vertreter dieser beiden Strukturtypen deutlich von denen der drei 1 : 5-Verbindungen (mit Zn als Partner M) separiert. Wie bei den Strukturvergleichen oben diskutiert und im Strukturfelddiagramm unmittelbar erkennbar werden – wieder bei gleicher Valenzelektronenzahl – die Strukturwechsel von $CaZn_5$/HT-$SrZn_5$ ($CaCu_5$-Typ mit $CN_A = 18+2$ und d^{min}_{Ca-Zn} = 311 pm) über den singulären $SrZn_5$-Typ ($CN_A = 19+2$ und d^{min}_{Sr-Zn} = 330 pm) bis zum ebenfalls selten beobachteten $BaZn_5$-Typ ($CN_A = 19+2$ und d^{min}_{Ba-Zn} = 340 pm) entscheidend von geometrischen Faktoren, d. h. dem Radienverhältnis r_M/r_A bestimmt. Der Grund für die extreme Häufigkeit des $CaCu_5$-Typs (es sind insgesamt *ca.* 500 Vertreter beschrieben) liegt einerseits in der Tatsache begründet, dass nicht nur die Ca- sondern auch die Seltenerd-Verbindungen mit den 3d-Elementen das für diese Frank-Kasper-Phase ideale Radienverhältnis zeigen. Andererseits sind die 1 : 5-Verbindungen, wie oben bei der Diskussion der elektronischen Strukturen gezeigt, bezüglich der Valenzelektronenzahlen variabler als die M-reicheren Phasen $A^{II}M_{11}$ und $A^{II}M_{13}$. Nicht zuletzt ergibt sich eine zusätzliche strukturelle Variabilität des $CaCu_5$-Typs durch die – möglicherweise in vielen Verbindungen noch unzureichend geklärte – statistische oder geordnete partielle Substitution der A-Kationen durch M_2-Hanteln.

Dank

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

[1] E. Zintl, W. Haucke, *Naturwissenschaften* **1937**, *25*, 717.
[2] E. Zintl, W. Haucke, *Z. Elektrochem.* **1938**, *44*, 104.
[3] A. Iandelli, A. Palenzona, *J. Less-Common Met.* **1967**, *12*, 333.
[4] M. Wendorff, C. Röhr, *J. Alloys Compd.* **2006**, *421*, 24.
[5] K. J. Nordell, G. J. Miller, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 579.
[6] Y. Imai, A. Watanabe, Y. Amagai, A. Yamamoto, *J. Alloys Compd.* **2005**, *389*, 220.
[7] W. Haucke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1940**, *244*, 17.
[8] N. C. Baenziger, J. W. Conant, *Acta Crystallogr.* **1956**, *9*, 361.
[9] M. Tegze, J. Hafner, *J. Phys.: Condens. Matter* **1989**, *1*, 8293.

[10] A. F. Messing, M. D. Adams, R. K. Streunenberg, *Trans. ASM* **1963**, *56*, 345.
[11] W. Harms, M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 177.
[12] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59 b*, 619.
[13] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 338.
[14] M. J. Sanderson, N. C. Baenziger, *Acta Crystallogr.* **1953**, *6*, 627.
[15] G. Bruzzone, F. Merlo, *J. Less-Common Met.* **1983**, *92*, 75.
[16] G. Bruzzone, M. Ferretti, F. Merlo, *J. Less-Common Met.* **1985**, *114*, 305.
[17] E. Gelato, E. Parthé, STRUCTURE TIDY, Program to standardize structure data, University of Geneva, Geneva (Switzerland) **1986**.
[18] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
[19] 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 418614 ($CaZn_5$), 418612 ($Ca_{0.96}Zn_{5.08}$), 418611 ($Ca_{0.87}Zn_{5.26}$), 418615 (HT-$SrZn_5$), 418619 (RT-$SrZn_5$), 418610 ($BaZn_5$) und 418613 ($CaZn_{11}$) angefordert werden (E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de).
[20] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, JANA2000, The crystallographic computing system, Institute of Physics, Praha (Czech Republic) **2000**.
[21] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave and Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties, Technische Universität Wien, Wien (Austria) **2001**.
[22] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
[23] A. Kokalj, *J. Mol. Graphics Modelling* **1999**, *17*, 176.
[24] R. W. F. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory.* Clarendon Press, Oxford, **1994**.
[25] C. Druska, P. Böttcher, *J. Alloys Compd.* **1993**, *201*, 5.
[26] M. L. Fornasini, F. Merlo, *J. Less-Common Met.* **1981**, *79*, 111.
[27] F. Merlo, *J. Less-Common Met.* **1982**, *86*, 241.
[28] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751.
[29] O. Zelinska, M. Conrad, B. Harbrecht, *Z. Kristallogr. NCS* **2004**, *219*, 357.
[30] *Pearsons Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, (Eds.: P. Villars, L. D. Calvert) American Society for Metals, **1991**.
[31] R. L. Johnston, R. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *616*, 105.
[32] W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys.* Wiley Interscience, **1972**.
[33] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York **1960**.
[34] G. Bruzzone, M. L. Fornasini, *Acta Crystallogr.* **1974**, *B 30*, 317.
[35] G. Bruzzone, F. Merlo, *J. Less-Common Met.* **1973**, *32*, 237.
[36] L. W. Finger, M. Kroeker, B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 188.
[37] SADABS, Area-Detector Absorption Correction, Siemens Industrial Automation Inc., Madison, WI (USA) **1996**.
[38] X-SHAPE (ver. 1.01), Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction 1.01, STOE & Cie, Darmstadt (Germany) **1996**.