

LaAg₃Al₂, CeAg₃Al₂, PrAg₃Al₂, CaAg_{2.2}Al_{2.8}, SrAg_{2.5}Al_{2.5} und UNi₂Al₃: Verbindungen im CaCu₅-Strukturtyp und CaPd₃Al₅, eine Verbindung in einem neuen, von CaCu₅ abgeleiteten Strukturtyp

Gerhard Cordier, Gregor Dörsam, Thomas Friedrich, Rainer Henseleit und Caroline Röhr
Eduard-Zintl-Institut der TH Darmstadt, Abteilung Anorganische Chemie II, Hochschulstraße 10, D-6100 Darmstadt (Deutschland)

(Eingegangen am 10. Juli 1992)

Abstract

The compounds LaAg₃Al₂ ($a = 551.3(1)$, $c = 451.3(1)$, $c/a = 0.819$), CeAg₃Al₂ ($a = 556.5(1)$, $c = 452.1(1)$, $c/a = 0.812$), PrAg₃Al₂ ($a = 548.7(1)$, $c = 450.6(1)$, $c/a = 0.821$), CaAg_{2.2}Al_{2.8} ($a = 552.1(4)$, $c = 443.0(2)$, $c/a = 0.802$), SrAg_{2.5}Al_{2.5} ($a = 563.3(4)$, $c = 447.9(3)$, $c/a = 0.795$) and UNi₂Al₃ ($a = 556.5(1)$, $c = 452.1(1)$, $c/a = 0.812$) crystallize in the CaCu₅-type structure (space group $P6/mmm$, $Z = 1$). CaPd₃Al₅ ($a = 937.3(2)$, $c = 424.8(1)$, $c/a = 0.453$, space group $P6/mmm$, $Z = 2$) crystallizes in a new structure type, which is related to the CaCu₅-type structure.

Zusammenfassung

Die Verbindungen LaAg₃Al₂ ($a = 551.3(1)$, $c = 451.3(1)$, $c/a = 0.819$), CeAg₃Al₂ ($a = 556.5(1)$, $c = 452.1(1)$, $c/a = 0.812$), PrAg₃Al₂ ($a = 548.7(1)$, $c = 450.6(1)$, $c/a = 0.821$), CaAg_{2.2}Al_{2.8} ($a = 552.1(4)$, $c = 443.0(2)$, $c/a = 0.802$), SrAg_{2.5}Al_{2.5} ($a = 563.3(4)$, $c = 447.9(3)$, $c/a = 0.795$) und UNi₂Al₃ ($a = 556.5(1)$, $c = 452.1(1)$, $c/a = 0.812$) kristallisieren im CaCu₅-Typ (Raumgruppe $P6/mmm$, $Z = 1$), CaPd₃Al₅ ($a = 937.3(2)$, $c = 424.8(1)$, $c/a = 0.453$, Raumgruppe $P6/mmm$, $Z = 2$), kristallisiert in einem neuen, dem CaCu₅-Typ verwandten Strukturtyp.

1. Einleitung

Die ternären Verbindungen der Erdalkalimetall-Übergangsmetall-Aluminide unterscheiden sich in Struktur und Zusammensetzung von den entsprechenden Verbindungen mit Elementen der Gruppe 14 [1]. Im Rahmen unserer Untersuchungen gelang uns die Darstellung und strukturelle Charakterisierung der bisher nicht beschriebenen Aluminide CaAg_{2.2}Al_{2.8}, SrAg_{2.5}Al_{2.5}, LaAg₃Al₂, CeAg₃Al₂, PrAg₃Al₂ und UNi₂Al₃ sowie der Verbindung CaPd₃Al₅.

2. Experimentelles

UNi₂Al₃ wurde durch Erhitzen stöchiometrischer Mengen der Elemente im Lichtbogen und anschließendes einwöchiges Tempern bei 1270 K phasenrein erhalten. Die Erdalkali- und RE-Verbindungen wurden aus den Elementen (bei einem ca. 15%-igen Überschuß an Erdalkali bzw. RE) in Korundtiegeln unter Argon durch Abkühlen der homogenisierten Schmelzen von 1370 K mit einem Gradienten von 100 K h⁻¹ gewonnen. Röntgenpulveraufnahmen der Erdalkaliverbindungen

ließen sich vollständig mit den kristallographischen Daten aus Tabelle 1 indizieren, während Diagramme der Erdalkaliverbindungen von Proben mit Zusammensetzungen, die der Summenformel entsprechen, zusätzliche Reflexe von z.B. CaAg₄Al₇ [2], SrAg_{6.5}Al_{6.5} [2] bzw. La₂Ag₁₀Al [3] aufwiesen oder zusätzliche, bisher nicht identifizierte Reflexe zeigten.

Aus den Reguli konnten xenomorphe, silbermetallisch glänzende Kristalle erhalten werden. Alle Verbindungen sind gegen verdünnte Säuren und Laugen beständig. Die Dichten ausgewählter Kristallagglomerate wurden nach der Pyknometermethode unter Xylol zu 7.04 g cm⁻³ (LaAg₃Al₂), 4.96 g cm⁻³ (CaAg_{2.2}Al_{2.8}) und 5.67 g cm⁻³ (SrAg_{2.5}Al_{2.5}) bestimmt. Die chemischen Analysen ausgewählter, in verdünnter Salpetersäure gelöster Bruchstücke von CaAg_{2.2}Al_{2.8} und SrAg_{2.5}Al_{2.5} sind in guter Übereinstimmung mit den aus der Strukturanalyse ermittelten Zusammensetzungen ((Angaben in Gew.%, berechnete Werte in Klammern) CaAg_{2.2}Al_{2.8}: Ca: 11.8 (11.4), Ag: 67.2 (67.2), Al: 21.0 (21.4); SrAg_{2.5}Al_{2.5}: Sr: 20.1 (20.6), Ag: 64.4 (63.5), Al: 15.5 (15.9)).

Die Homogenitätsbereiche der Lanthan- bzw. Erdalkaliverbindungen wurden durch Untersuchungen der

TABELLE 1. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von UNi_2Al_3 , $\text{CaAg}_{2.2}\text{Al}_{2.8}$, $\text{SrAg}_{2.5}\text{Al}_{2.5}$, LaAg_3Al_2 , CeAg_3Al_2 und PrAg_3Al_2

Datensammlung									
Diffraktometer							Vierkreis Philips PW1100		
Gitterkonstanten							Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator		
Abtastverfahren							jeweils aus den Winkelwerten von 25 ausgewählten, zentrierten Reflexen (Least Squares Verfahren)		
Zahl der beobachteten Reflexe ($5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$)							$\theta/2\theta$		
Zahl der unabhängigen, zur Verfeinerung herangezogenen Reflexe							UNi_2Al_3	$\text{CaAg}_{2.2}\text{Al}_{2.8}$	$\text{SrAg}_{2.5}\text{Al}_{2.5}$
Zahl der verfeinerten Parameter							303	421	311
Korrekturen							96	94	98
μ (Mo $K\alpha$) (cm^{-1})							4	5	5
R-Wert							Absorption (empir. [11])		
Verfeinerung der Struktur							Polarisation, Lorentz		
							205.27	102.89	210.85
							0.0680	0.0148	0.0294
							SHEL-X-76 [12]		
Kristallographische Daten									
Kristallsystem							Hexagonal		
Raumgruppe							$P6/mmm$		
Gitterkonstanten (pm) a							556.5(1)	552.1(4)	563.3(4)
c							452.1(1)	443.0(2)	447.9(3)
VEZ (10^6 pm^3)							121.25	116.94	117.49
Dichte (röntg.) (g cm^{-3})							7.07	5.01	5.73
Dichte (exp.) (g cm^{-3})								4.96	5.67
Zahl der Formeleinheiten								1	
Atom- und Auslenkungsparameter (U_{iso}) von UNi_2Al_3 , $\text{CaAg}_{2.2}\text{Al}_{2.8}$, $\text{SrAg}_{2.5}\text{Al}_{2.5}$							UNi_2Al_3	$\text{CaAg}_{2.2}\text{Al}_{2.8}$	$\text{SrAg}_{2.5}\text{Al}_{2.5}$
1	U/Ca/Sr	auf	$1a$	0	0	0	$-11(7)$	123(10)	97(9)
2	Ag2/Ni	auf	$2c$	1/3	2/3	0	79(7)	106(3)	137(5)
3-N	Al1								
		auf	$3g$	1/2	0	1/2	38(35)	90(8)	102(14)
N	Ag1						$N=0$	$N=0.21(1)$	$N=0.47(2)$
Datensammlung									
Diffraktometer							Vierkreis Philips PW1100		
Gitterkonstanten							Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator		
Abtastverfahren							jeweils aus den Winkelwerten von 25 ausgewählten, zentrierten Reflexen (Least Squares Verfahren)		
Zahl der beobachteten Reflexe ($5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$)							$\theta/2\theta$		
Zahl der unabhängigen, zur Verfeinerung herangezogenen Reflexe							LaAg_3Al_2	CeAg_3Al_2	PrAg_3Al_2
Zahl der verfeinerten Parameter							168	303	415
Korrekturen							96	96	95
μ (Mo $K\alpha$) (cm^{-1})							5	5	5
R-Wert							Absorption (empir. [11])		
Verfeinerung der Struktur							Polarisation, Lorentz		
							214.95	205.27	222.90
							0.0870	0.0680	0.0870
							SHEL-X-76 [12]		

(Fortsetzung)

TABELLE 1. (Fortsetzung)

Kristallographische Daten									
Kristallsystem				Hexagonal					
Raumgruppe				P6/mmm					
Gitterkonstanten (pm) <i>a</i>				551.3(1)		556.5(1)		548.7(1)	
<i>c</i>				451.3(1)		452.1(1)		450.6(1)	
VEZ (10 ⁶ pm ³)				118.81		121.25		117.49	
Dichte (röntg.) (g cm ⁻³)				7.24		7.07		7.33	
Dichte (exp.) (g cm ⁻³)				7.04					
Zahl der Formeleinheiten						1			
Atom- und Auslenkungsparameter (<i>U</i> _{iso}) von LaAg ₃ Al ₂ , CeAg ₃ Al ₂ und PrAg ₃ Al ₂									
1	La/Ce/Pr	auf	1 <i>a</i>	0	0	0	LaAg ₃ Al ₂	CeAg ₃ Al ₂	PrAg ₃ Al ₂
2	Ag2	auf	2 <i>c</i>	1/3	2/3	0	45(9)	100(13)	135(12)
3- <i>N</i>	Al1						39(9)	97(12)	112(11)
		auf	3 <i>g</i>	1/2	0	1/2	34(17)	64(22)	69(21)
<i>N</i>	Ag1						<i>N</i> = 1.00(6)	<i>N</i> = 0.97(5)	<i>N</i> = 0.92(6)

Gitterkonstanten auf eine Abhängigkeit vom Ag/Al-Verhältnis hin untersucht. Dabei zeigten Röntgenpulverdiagramme der Strontiumverbindung deutliche, auf Phasenbreiten hinweisende Reflexverschiebungen.

2.1. Untersuchung zur Phasenbreite von $\text{SrAg}_{5-x}\text{Al}_x$

Röntgenpulveraufnahmen von Proben im untersuchten Zusammensetzungsbereich zeigten in Abhängigkeit vom Ag/Al-Verhältnis systematische Reflexverschiebungen, die auf die Existenz einer Phasenbreite $\text{SrAg}_{5-x}\text{Al}_x$ hinwiesen. Zur Eingrenzung dieses Homogenitätsbereichs wurden Proben mit $0 < x < 3.5$ in Schritten von $x=0.5$ hergestellt. Die Proben lieferten homogene, silberhell glänzende Reguli, deren Röntgenpulverdiagramme vollständig mit den Parametern des CaCu_5 -Typs zu indizieren waren [4]. Das Ag/Al-Verhältnis wurde durch chemischen Analysen für $x < 2.5$ kontrolliert. Die Auftragung der Elementarzellvolumina (VEZ) gegen die Zusammensetzung x in $\text{SrAg}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x < 2.5$) zeigte eine der Vegard'schen Regel entsprechende lineare Abhängigkeit des VEZ vom Ag/Al-Verhältnis (Abb. 1). Bei Aluminiumgehalten $x > 2.5$ waren die dem CaCu_5 -Typ entsprechenden Reflexe neben denen der Phasen $\text{SrAg}_{0.8}\text{Al}_{3.2}$ (BaAl_4 -Typ) und $\text{SrAg}_{6.5}\text{Al}_{6.5}$ (NaZn_{13} -Typ) [2] nur noch schwach zu erkennen. Da die Gitterkonstanten die gleichen Werte wie die der Probe $\text{SrAg}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x=2.5$) aufwiesen, wird mit $x > 2.5$ offensichtlich die Grenze der Mischbarkeit von Silber und Aluminium in $\text{SrAg}_{5-x}\text{Al}_x$ überschritten.

3. Kristallstrukturbestimmung

Precession ($\text{Mo K}\alpha$)- und Weissenberg ($\text{Cu K}\alpha$)-Aufnahmen xenomorpher Einkristalle aller oben genannten Verbindungen zeigten primitive Gitter hexagonaler Symmetrie der Laueklasse $6/mmm$ ohne zu-

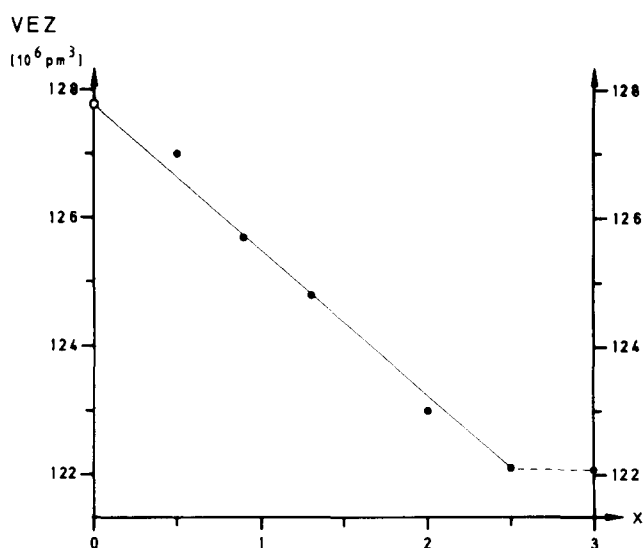


Abb. 1. Volumen der Elementarzelle von $\text{SrAg}_{5-x}\text{Al}_x$ als Funktion von x ($0 \leq x \leq 3$).

sätzliche Auslöschungsbedingungen. Als mögliche Raumgruppen folgten daraus $P6/mmm$, $P62m$, $P6m2$, $P6mm$ und $P622$. Zur Bestimmung der Strukturen wurden von allen Verbindungen die Intensitäten der Reflexe an einem Vierkreisdiffraktometer (Philips PW1100) vermessen.

3.1. LaAg_3Al_2 , CeAg_3Al_2 , PrAg_3Al_2 , $\text{CaAg}_{2.2}\text{Al}_{2.8}$, $\text{SrAg}_{2.5}\text{Al}_{2.5}$ und UNi_2Al_3

Gitterkonstanten, Symmetrie und Intensitätsverlauf wiesen auf Isotypie zu CaCu_5 . Die Kristallstrukturen der Verbindungen LaAg_3Al_2 , CeAg_3Al_2 , PrAg_3Al_2 , $\text{CaAg}_{2.2}\text{Al}_{2.8}$, $\text{SrAg}_{2.5}\text{Al}_{2.5}$ und UNi_2Al_3 konnten daher mit den Atomparametern des CaCu_5 -Typs als Startwerte nach empirischer Absorptionskorrektur verfeinert wer-

TABELLE 2. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von CaPd_3Al_5

Datensammlung	
Diffraktometer	Vierkreis Philips PW1100
	Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator
Gitterkonstanten	jeweils aus den Winkelwerten von 25 ausgewählten, zentrierten Reflexen (Least Squares Verfahren)
Abtastverfahren	$\theta/2\theta$
Zahl der Reflexe ($5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$)	1048
Zahl der unabhängigen, zur Verfeinerung herangezogenen Reflexe	223
Zahl der verfeinerten Parameter	17
Korrekturen	Absorption (empir. [11]) Polarisation, Lorentz
μ (Mo $K\alpha$) (cm^{-1})	93.73
R-Wert	0.0485
Verfeinerung der Struktur	SHEL-X-76 [12]
Kristallographische Daten	
Kristallsystem	Hexagonal
Raumgruppe	$P6/mmm$
Gitterkonstanten a (pm)	937.3(2)
c	424.8(1)
VEZ (10^6 pm^3)	323.20
Dichte (röntg.) (g cm^{-3})	5.08
Zahl der Formeleinheit	2

den (Kristallographische Daten und nähere Angaben zur Strukturbestimmung siehe Tabelle 1).

3.2. CaPd_3Al_5

Die Strukturlösung von CaPd_3Al_5 erfolgte in der Raumgruppe $P6/mmm$ über statistische Vorzeichenbestimmungsmethoden [5] und anschließende Fourier- und Differenzfouriersynthesen, wobei sich die Struktur nach der empirischen Absorptionskorrektur bis auf einen Richtigkeitsquotienten von $R = 0.0485$ verfeinern ließ (Tabellen 2, 3).

4. Kristallstrukturbeschreibung

4.1. LaAg_3Al_2 , CeAg_3Al_2 , PrAg_3Al_2 , $\text{CaAg}_{2.2}\text{Al}_{2.8}$, $\text{SrAg}_{2.5}\text{Al}_{2.5}$ und UNi_2Al_3

Die Verbindungen LaAg_3Al_2 , CeAg_3Al_2 , PrAg_3Al_2 , $\text{CaAg}_{2.2}\text{Al}_{2.8}$, $\text{SrAg}_{2.5}\text{Al}_{2.5}$ und UNi_2Al_3 (Abb. 2) kristallisieren in einer ternären Variante des CaCu_5 -Typs. In der Kristallstruktur von UNi_2Al_3 bilden Al-Atome der Lage 3g Kagomé Netze senkrecht [001], die in identischer Abfolge gestapelt sind. In den Strukturen der Erdalkali- und Seltenerdverbindungen dagegen werden die Kagomé Netze aus statistisch verteilten Silber-

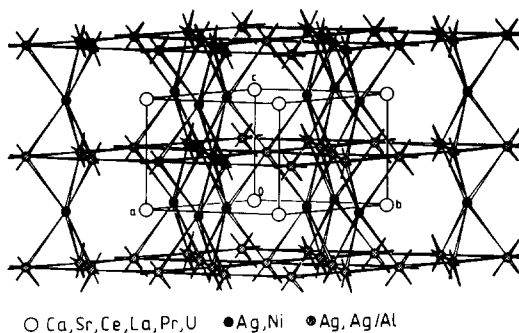


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CeAg_3Al_2 , LaAg_3Al_2 , PrAg_3Al_2 , $\text{CaAg}_{2.2}\text{Al}_{2.8}$, $\text{SrAg}_{2.5}\text{Al}_{2.5}$ und UNi_2Al_3 (ternäre Variante des CaCu_5 -Strukturtyps).

und Aluminiumatomen gebildet. Durch die identische Stapelung ergeben sich hexagonal und trigonal prismatische Lücken. Die hexagonal prismatischen Lücken werden von den Erdalkali-, Seltenerd- bzw. Uranatomen besetzt. Sechs über den Seitenflächen des hexagonalen Prismas befindliche Ag- bzw. Ni-Atome sowie zwei über den Basisflächen angeordnete Erdalkali-, RE- bzw. U-Atome vervollständigen die Koordinationssphäre der Erdalkali-, RE- bzw. U-Atome auf $18 + 2 = 20$. Die Zentren der trigonalen Prismen werden von Ag- bzw. Ni-Atomen eingenommen. Drei gleichnamige Atome über den Kanten und drei Erdalkali-, (RE- bzw. Uran-) Atome über den Flächenmitten ergänzen die Koordination auf 12. Die Atome der Kagomé Netze werden von je vier Ag/Al- und vier Erdalkali-, (RE- bzw. Uran-) Atomen sowie je vier Ag- bzw. Ni-Atomen verzerrt ikosaedrisch koordiniert (wichtige Atomabstände in Tabelle 4).

4.2. CaPd_3Al_5

In der Kristallstruktur von CaPd_3Al_5 bilden die Pd2-Atome der Lage 6m, sowie die Al2-Atome der Lage 3g Kagomé Netze identischer Stapelung senkrecht [001]. Ein Drittel der Sechsecksmaschen werden geordnet von Al1/Pd1-Atomen der Lage 1b zentriert. Die durch identische Stapelung der Netze entstehenden trigonalen Prismen werden durch Al3-Atome der Lage 6j besetzt. Zur Koordinationssphäre der Al1/Pd1-Atome der Lage 1b gehören 12 Al3-Atome, die ein hexagonales Prisma ausbilden. Je drei Al2- und drei Pd2-Atome über den Seitenflächen des Prismas vervollständigen die Koordinationssphäre auf 18. Die Ca1-Atome der Lage 2c besetzen 2/3 der hexagonalen Prismen aus 12 Al2/Pd2-Atomen. Sechs Al3-Atome über den Seitenflächen des Prismas sowie 2 Ca-Atome über den Basisflächen ergeben die Koordinationszahl $18 + 2$. Pd2 besetzt trigonale Prismen aus je vier Al3-Atomen und zwei Ca-Atomen. Die Pd2-Atome sind aus dem Zentrum auf eine der Vierecksflächen gerückt, so daß zur weiteren Koordinationssphäre zwei Al2-Atome und ein Al1/Pd1-

TABELLE 3. Atom- und Auslenkungsparameter von CaPd_3Al_5

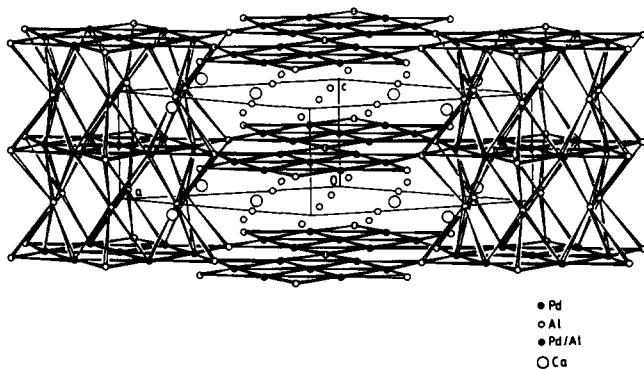
2	Ca	auf	2c	1/3	2/3	0	$U_{11} = U_{22} = 71(17)$ $U_{33} = 138(29)$ $U_{23} = U_{13} = 0$ $U_{12} = 35(9)$ $U_{eq} = 94(21)$
6	Pd2	auf	6m	0.1837(1)	0.3673(2)	1/2	$U_{11} = 61(5)$ $U_{22} = 73(7)$ $U_{33} = 61(6)$ $U_{23} = U_{13} = 0$ $U_{12} = 36(3)$ $U_{eq} = 64(6)$
1-N	Pd1	auf	1b	0	0	1/2	$U_{11} = U_{22} = 37(26)$ $U_{33} = 95(43)$ $U_{23} = U_{13} = 0$ $U_{12} = 18(13)$ $U_{eq} = 57(32)$
N	Al1						$N = 0.1199(80)$
3	Al2	auf	3g	1/2	0	1/2	$U_{11} = 54(24)$ $U_{22} = 122(37)$ $U_{33} = 166(37)$ $U_{23} = U_{13} = 0$ $U_{12} = 61(19)$ $U_{eq} = 106(31)$
6	Al3	auf	6j	0.3023(7)	0	0	$U_{11} = 84(20)$ $U_{22} = 36(23)$ $U_{33} = 126(24)$ $U_{23} = U_{13} = 0$ $U_{12} = 18(12)$ $U_{eq} = 87(22)$

TABELLE 4. Atomabstände in den Kristallstrukturen der Verbindungen UNi_2Al_3 , $\text{CaAg}_{2.2}\text{Al}_{2.8}$, $\text{Sr}_{2.5}\text{Al}_{2.5}$, LaAg_3Al_2 , CeAg_3Al_2 und PrAg_3Al_2

Atome		Abstände (in pm)			
		UNi_2Al_3	$\text{CaAg}_{2.2}\text{Al}_{2.8}$	$\text{SrAg}_{2.5}\text{Al}_{2.5}$	HfK.
U/Ca/Sr	Ag2/Al2	309.6	318.8	325.2	6x
	Ag1/Al1	329.0	353.9	359.8	12x
	U/Ca/Sr	402.4	443.0	447.9	2x
Ag1/Al1	Ag2/Ni	251.1	272.9	276.8	4x
	Ag1/Al1	260.3	276.0	281.6	4x
	U/Ca/Sr	329.0	353.9	359.8	4x
Ag2/Ni	Ag2/Ni	251.1	272.9	276.8	6x
	Ag1/Al1	300.6	318.8	325.2	3x
	U/Ca/Sr	309.6	318.8	325.2	3x
		LaAg_3Al_2	CeAg_3Al_2	PrAg_3Al_2	
La/Ce/Pr1	Ag2	321.3	318.3	316.8	6x
	Ag1/Al1	358.5	356.2	355.0	12x
	La1	452.1	451.3	450.6	2x
Ag2	Ag1/Al1	277.3	276.1	275.4	6x
	Ag1/Al1	321.3	318.3	316.8	3x
	La1	321.3	318.3	316.8	3x
Ag1/Al1	Ag2	277.3	275.7	274.3	4x
	Ag1/Al1	278.2	276.1	275.4	4x
	La1	358.5	356.2	355.0	4x

TABELLE 5. Atomabstände in der Kristallstruktur der Verbindung CaPd_3Al_5

Atome		Abstände	Hf.k.	KZ
Ca1	Pd2	322.8	6x	18 + 2
	Al2	344.0	6x	
	Al3	327.9	6x	
	Ca1	424.8	2x	
Pd1/Al1	Pd2	298.1	6x	18
	Al3	354.1	12x	
Pd2	Pd1/Al1	298.1	4x	10
	Al2	257.9	2x	
	Al3	260.7	4x	
Al2	Pd2	257.9	4x	8
	Al3	281.9	4x	
Al3	Pd1/Al1	354.1	4x	12
	Pd2	260.7	4x	
	Al2	281.9	2x	
	Al3	283.3	2x	

Abb. 3. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CaPd_3Al_5 .

Atome über den Vierecksflächen sowie zwei gleichnamige Atome über den aus Aluminiumatomen gebildeten Kanten gehören ($\text{KZ}=11$). Al3 besetzt ein trigonales Prisma aus vier Pd2 -Atomen und zwei Al2 -Atomen. Zwei der Viereckflächen des Prismas sind von Ca -Atomen überkappt, zwei Kanten von Al3 -Atomen. Zwei Al1/Pd1 -Atome über den Kanten der Dreiecksflächen erhöhen die Koordinationszahl auf $10+2$. Al2 wird verzerrt ikosaedrisch von vier Al3 -, vier Pd2 - und vier Ca -Atomen umgeben (Tabelle 5).

5. Diskussion

Die Kristallstrukturen von $\text{CaAg}_{2.2}\text{Al}_{2.8}$, $\text{SrAg}_{2.5}\text{Al}_{2.5}$, CeAg_3Al_2 , LaAg_3Al_2 , PrAg_3Al_2 und UNi_2Al_3 (CaCu_5 -Typ [6]), und CaPd_3Al_5 gehören zu einer Strukturfamilie, die sich durch die Ausbildung von Kagomé Netzen

auszeichnet. Bei identischer Stapelung dieser Netze (...AAA... CaCu_5 -Typ) resultieren trigonal prismatische, von zusätzlichen Ag (Ni oder Pd)- bzw. Al -Atomen besetzte und hexagonal prismatische, von RE- bzw. Erdalkalimetallen besetzte Lücken. Für die Atome in den trigonal prismatischen Lücken ergibt sich mit je drei zusätzlichen RE (Erdalkali oder U) und je drei gleichnamigen Atomen die Koordinationszahl 12. Für die Atome in den hexagonal prismatischen Lücken wird mit sechs zusätzlichen Ag - bzw. Al -Atomen und zwei gleichnamigen Atomen eine Koordinationszahl von $18+2$ erreicht. Bei nicht identischer Stapelung der Netze unter Erhalt der dreizähligen Achse (Stapelung ...AB... MgZn_2 -Typ [7]) kommt über jeder Sechsecksmaschen eine Dreiecksmasche zu liegen. Daraus resultieren kleinere, trigonal antiprismatische von zusätzlichen Übergangsmetall- bzw. Al -Atomen besetzte Lücken. Aus den ursprünglich hexagonal prismatischen Lücken werden Kasperpolyeder. Das Verhältnis kleiner Lücken zu großen Lücken kehrt sich dabei gegenüber dem CaCu_5 -Typ von 2:1 zu 1:2 um. Gleichzeitig resultiert ein maximales Verhältnis von 1:2 von großen Atomen zu kleinen Atomen. Bei einer Stapelung von ..AABB.. (CeNi_3 -Typ [8]) oder ..AABBCC.. (PuNi_3 -Typ [8]) erhält man zwischen den identisch gestapelten Netzen eine dem CaCu_5 -Typ entsprechende Koordination, zwischen nicht identisch gestapelten Netzen eine den Laves-Phasen entsprechende Koordination. Das maximale Verhältnis von 1:5 von großen zu kleineren Atomen wird im CaCu_5 -Typ erreicht. Im $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ [9] oder $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ -Typ [10] wird dieses Verhältnis bei identischer Stapelung der Kagomé Netze durch den geordneten Austausch eines Drittels der grossen Atome gegen Paare kleiner Atome überschritten.

Mit der Struktur von CaPd_3Al_5 haben wir nun eine Variante dieses Prinzips gefunden. Hier wird dieses Verhältnis dadurch überschritten, daß geordnet 1/3 der Zentren der Sechsecksmaschen durch zusätzliche Pd/Al -Atome besetzt wird, und die betroffene hexagonal prismatische Lücke unbesetzt bleibt. Eine wesentlich höhere Besetzung der Sechsecksmaschen bei gleichzeitiger Entleerung der Ca -Positionen ist nicht zu erwarten, da bereits bei einer Bruttozusammensetzung von 1:11 der BaHg_{11} - bzw. der BaCd_{11} -Typ ausgebildet wird.

Dank

Herrn Prof. Dr. R. Kniep danken wir für anregende Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Sonderforschungsbereich 252 (Darmstadt, Frankfurt, Mainz), der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung.

Literaturen

- 1 A. Czybulka, B. Pinger und H.-U. Schuster: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **579** (1989) 151–157.
G. Cordier, P. Woll und H. Schäfer, *J. Less-Common Met.*, **86** (1982) 129, und dort zitierte Literatur.
W. Dörscheidt, G. Savelsberg, J. Stöhr und H. Schäfer, *J. Less-Common Met.*, **83** (1982) 269, und dort zitierte Literatur.
E. Brechtel, G. Cordier und H. Schäfer, *Z. Naturforsch.*, **34b** (1979) 921; **35b** (1980) 1; **36b** (1981) 1099; *J. Less-Common Met.*, **79** (1981) 131 und dort zitierte Literatur.
- 2 G. Cordier, E. Czech und Herbert Schäfer, *J. Less-Common Met.*, **108** (1985) 225–239.
- 3 R. Henseleit, *Teil der Dissertation*, TH Darmstadt, 1992.
- 4 E. R. Hovestreydt, *J. Appl. Crystallogr.*, **16** (1989) 651–653.
- 5 G. M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard: *Crystallographic Computing 3*, Oxford University Press, 1985, pp. 175–189.
- 6 W. Hauke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **244** (1940) 17–22.
- 7 P. Bagnou und P. Feschotte, *Z. Metallk.*, **69** (1978) 114–120.
- 8 D. T. Cromer und A. C. Larson, *Acta Crystallogr.*, **12** (1959) 689–694.
- 9 E. S. Makarow und S. J. Vinogradov, *Kristallografija*, **1** (1956) 461.
- 10 J. V. Florio, N. C. Baenziger und R. E. Rundle, *Acta Crystallogr.*, **9** (1956) 367.
- 11 N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr.*, **A39** (1983) 158–166.
- 12 G. Sheldrick, University of Cambridge, UK, 1976, unveröffentlicht.