

Neue intermetallische Phasen der Systeme Ba–Mg–Zn und Ba–Mg–Cd

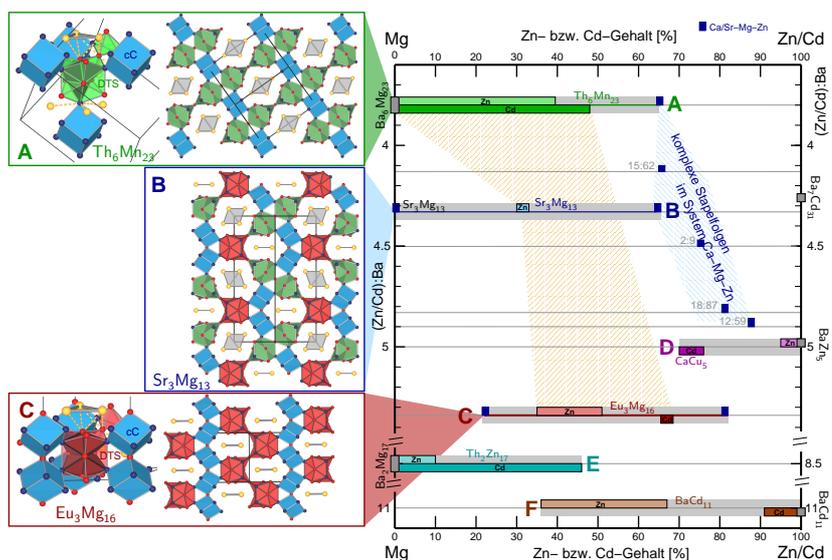
Katharina Köhler¹, Markus Otteny¹, Julia Rohde¹, Caroline Röhr^{1,*}

¹: Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg;

* caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de

Im Rahmen von Untersuchungen zur Rolle des Magnesiums in ternären Zinkiden und Cadmiden der schwereren Erdalkalimetalle ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) konnten wir im System Ca–Mg–Zn im engen Zusammensetzungsbereich von $M:A$ ($M = \text{Mg}, \text{Zn}$) zwischen 3.83 und 5.33 eine umfangreiche Reihe verwandter neuer Phasen erhalten ([1], Abb.: blau schraffiert). Diese weisen als M -Polyanionen zentrierte Würfel ($[MM_8/2]$, cC, blau), kanten-überkappte Tetraeder- ($[M_4M_4M_6/2]$, μTS , grün) und -Doppeltetraeder-Sterne ($[M_5M_6M_6/2]$, $\mu\text{-DTS}$, rot) auf, die über Ecken zu hexagonalen Schichten variabler Stapelfolgen verknüpft sind. Randverbindungen der Serie sind der kubische $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ - ($\text{cC}+\mu\text{TS}$, **A**) und der hexagonale $\text{Eu}_3\text{Mg}_{16}$ -Typ ($\text{cC}+\mu\text{DTS}$, **C**). Dagegen waren für $A=\text{Sr}$ bzw. Ba mit $\text{Ba}_6\text{Mg}_{23}$ [2], $\text{Sr}_3\text{Mg}_{13}$ [2] und $\text{SrMg}_{5,2}$ [3] bereits die zu dieser Strukturfamilie gehörenden binären Magneside bekannt. Daher wurden zunächst die Ba–Mg–Phasen mit Zn (weitere Verbindungen s. [4]) und Cd systematisch präparativ, röntgenographisch und bindungstheoretisch untersucht.

Ausgehend von $\text{Ba}_6\text{Mg}_{23}$ (**A**) ist für Zn eine lückenlose $\text{Mg} \rightarrow \text{Zn}$ -Substitution bis $\text{Ba}_6\text{Mg}_{24}\text{Zn}_9$ (39 % Zn), für Cd eine noch weitergehende bis $\text{Ba}_6\text{Mg}_{12}\text{Cd}_{11}$ (48 % Cd) möglich. Zn und Cd besetzen dabei bevorzugt die zentrale TS-Position. Die übrigen Kolorierungstrends (Mg/Zn-Verteilung) entsprechen denen der voll geordneten Ca-Phase $\text{Ca}_6\text{Mg}_8\text{Zn}_{15}$ [5] und lassen sich mit geometrischen Kriterien und quantenchemischer Rechnungen erklären. Die neue



Verbindung $\text{Ba}_3\text{Mg}_9\text{Zn}_4$ (**B**) ist die erste Ba-haltige Stapelvariante des hexagonalen $\text{Sr}_3\text{Mg}_{13}$ -Typs. Im Unterschied zu den – durch eine $\text{Ca} \rightarrow \text{Zn}_2$ -Substitution – stark fehlgeordneten Ca/Mg/Zn-Phasen des $\text{Eu}_3\text{Mg}_{16}$ -Typs (**C**) [1] sind die Ba-Phasen stöchiometrische 3:16-Verbindungen. Dieser Strukturtyp, der auch hier für binäre Metallide der betrachteten Systeme unbekannt ist, tritt für Zn zwischen 35 und 50.6 % Zn, für Cd dagegen nur im engen Bereich um 66 % Cd auf. Bei weiter erhöhten Cd-Gehalten der Proben bildete sich in einem engen Bereich zwischen 70.0 und 75.4 % Cd der binär ebenfalls nicht auftretende einfache CaCu_5 -Typ (**D**) mit deutlich weniger stark kondensierten M_4 -Tetraedern. Vom CaCu_5 -Typ läßt sich durch Ersatz von $\frac{1}{3}$ der A-Ionen durch Mg_2 -Hanteln der rhomboedrischen $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -Typ (**E**) ableiten, dessen Phasenbreite und Mg/Cd- bzw. Mg/Zn-Elementverteilung – ausgehend von der neu verfeinerten Randphase $\text{Ba}_2\text{Mg}_{17}$ – ebenso untersucht wurde wie die des tetragonalen BaCd_{11} -Typs (**F**).

[1] K. Köhler, C. Röhr, *Acta Cryst.* **A75**, e424 (2019).

[2] F.-E. Wang, F. A. Kanda, C. R. Miskell, A. J. King, *Acta Cryst.* **18**, 24-31 (1965).

[3] J. Erassme, T. Brauers, H. Lueken, *J. Less-Common Met.* **137**, 155-161 (1988).

[4] K. Köhler, C. Röhr, *Z. Kristallogr. Suppl.* **39**, 75 (2021).

[5] K. Köhler, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (in Vorbereitung)