

Cadmium-Auride $A^{\text{II}}\text{Cd}_x\text{Au}_{2-x}$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) Synthese, Kristallstruktur, chemische Bindung

Cadmium-Aurides $A^{\text{II}}\text{Cd}_x\text{Au}_{2-x}$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) – Synthesis, Crystal Structure, Chemical Bonding

Wiebke Harms, Ines Dürr und Caroline Röhr

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg, Albertstraße 21,
D-79104 Freiburg, Germany

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

Z. Naturforsch. **2009**, *64b*, 471–486; received March 16, 2009

Following the observation that the binary dicadmides and diaurides of calcium and strontium (A) both form the KHg_2 structure type, the two sections $A^{\text{II}}\text{Cd}_x\text{Au}_{2-x}$ have been studied systematically by means of synthetic, X-ray structural and theoretical investigations. The binary border compound CaCd_2 is dimorphic forming the KHg_2 structure at elevated temperatures (orthorhombic, space group *Imma*, $a = 488.63(9)$, $b = 754.1(2)$, $c = 851.3(2)$ pm, $Z = 4$, $R1 = 0.0498$) and the MgZn_2 -type Laves phase at ambient conditions (hexagonal, space group $P6_3/mmc$, $a = 599.71(9)$, $c = 962.7(2)$ pm, $Z = 4$, $R1 = 0.0309$). Starting from the known binary calcium auride CaAu_2 only a very small amount of Au can be replaced by Cd. Around the 1:1 ratio of Au and Cd the TiNiSi structure type (orthorhombic, space group *Pnma*), an ordered variant of the KHg_2 type, has a small homogeneity range ($\text{CaCd}_x\text{Au}_{2-x}$ with $x = 1/0.76(2)$: $a = 735.0(1)/731.7(1)$, $b = 433.66(6)/431.43(7)$, $c = 873.7(2)/869.9(2)$ pm, $Z = 4$, $R1 = 0.0482/0.0539$). The analogous structure type is also observed in the Sr compounds with the difference that in this case a continuous transition from the KHg_2 type of SrAu_2 (*i. e.* $x = 0$) towards the distorted TiNiSi structure type (up to $x = 0.86$) is observed in the series $\text{SrCd}_x\text{Au}_{2-x}$ (for $x = 0.86(1)/0.45(1)$: $a = 764.0(1)/758.4(1)$, $b = 458.07(7)/474.6(1)$, $c = 872.16(12)/829.2(2)$ pm, $Z = 4$, $R1 = 0.0446/0.0410$). Attempts to prepare the Ca compounds of intermediate composition around a Cd content of $x \approx 0.5$ resulted in the formation of the Au-rich phase $\text{Ca}_5\text{Cd}_2\text{Au}_{10}$ crystallizing with the $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ structure type (orthorhombic, space group *Cmca*, $a = 1390.6(4)$, $b = 1015.7(3)$, $c = 1025.6(2)$ pm, $Z = 4$, $R1 = 0.0657$). In this compound, Cd and Ca occupy common crystallographic sites, which are occupied by In in the isotypic ternary compound $\text{Ca}_4\text{In}_3\text{Au}_{10}$. Similarly, at the Cd-rich parts of the sections $A^{\text{II}}\text{Cd}_x\text{Au}_{2-x}$ no simple phase width of the KHg_2 structure type exists. In the case of the calcium series the new compound $\text{Ca}_{11}\text{Cd}_{18}\text{Au}_4$, which shows only a very small phase width, is formed instead. This compound crystallizes with a new structure type ($\text{Ca}_{11}\text{Cd}_{18+x}\text{Au}_{4-x}$ with $x = 0.6/0$: tetragonal, space group *I4₁/amd*, $a = 1030.83(6)/1029.39(6)$, $c = 3062.5(3)/3051.0(3)$ pm, $Z = 4$, $R1 = 0.0475/0.0379$) exhibiting a complicated Cd/Au polyanion with four-, five- and six-bonded Cd/Au atoms. The results of FP-LAPW band structure calculations are used to explain the electronic stability of the compounds. The calculated Bader charges of cadmium and gold atoms (and In and Au atoms for comparison) are used to discuss the transition between Cd-rich cadmides (like CaCd_2 and $\text{Ca}_{11}\text{Cd}_{18}\text{Au}_4$), auridocadmides (like CaCdAu) and the Cd-poor cadmium aurides (like $\text{Ca}_5\text{Cd}_2\text{Au}_{10}$).

Key words: Aurides, Cadmium, Laves Phases, Band Structure Calculation

Einleitung

Viele polare ternäre intermetallische Phasen AM_2 der schwereren Erdalkalimetalle ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) mit den späten *d*- und frühen *p*-Block-Metallen *M* wie z. B. Cu, Ag, Zn, Al oder Ga zeigen weite Phasenbreiten entweder der Laves-Phasen oder des KHg_2 -Typs [1]. Besonders die gemischten Ca-Verbindungen $\text{CaM}'_x\text{M}''_{2-x}$ der o. g. Elemente *M* wurden in der Grup-

pe um Fornasini und Merlo [2, 3] experimentell bereits sehr ausführlich systematisch untersucht. Auch die wesentlich durch geometrische Parameter beeinflussten Strukturwechsel in gemischten Trieliden $A^{\text{II}}M_2$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$), die den Übergang zwischen Zintl- und Laves-Phasen darstellen, wurden experimentell und theoretisch detailliert untersucht [4]. In den genannten Systemen treten zumeist große Phasenbreiten bestimmter einfacher Strukturty-

Tab. 1. Proben auf den Schnitten $(\text{Ca}/\text{Sr})\text{Cd}_2 - (\text{Ca}/\text{Sr})\text{Au}_2$ (*: abgeschreckte Probe, s. Text; Strukturtyp jeweils in Klammern; **: Spuren).

Probenzusammensetzung	— Ca/Sr —		— Cd —		— Au —		Phasenzusammensetzung (Strukturtyp)
	[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	
CaCd_2	156.1	3.90	848.6	7.55	—	—	CaCd_2 (MgZn_2)
CaCd_2^*	152.2	3.80	849.2	7.56	—	—	CaCd_2 (KHg_2), $\text{Ca}_{14}\text{Cd}_{51}^{**}$
SrCd_2	278.7	3.18	714.3	6.35	—	—	SrCd_2 (KHg_2)
$\text{CaCd}_{1.8}\text{Au}_{0.2}$	191.5	4.78	966.5	8.60	188.0	0.95	$\text{CaCd}_{1.68}\text{Au}_{0.32}$ (eig.), $\text{Ca}_{14}\text{Cd}_{51}^{**}$
$\text{CaCd}_{1.5}\text{Au}_{0.5}$	132.3	3.30	556.0	4.95	324.8	1.65	$\text{CaCd}_{1.64}\text{Au}_{0.36}$ (eig.), CaCdAu^{**}
$\text{CaCd}_{1.2}\text{Au}_{0.8}$	121.2	3.02	407.6	3.62	474.9	2.41	$\text{CaCd}_{1.03}\text{Au}_{0.97}$ (TiNiSi)
$\text{CaCd}_{1.0}\text{Au}_{1.0}$	133.9	3.34	375.5	3.34	661.0	3.36	$\text{CaCd}_{1.03}\text{Au}_{0.97}$ (TiNiSi)
$\text{CaCd}_{0.8}\text{Au}_{1.2}$	108.2	2.70	240.9	2.14	631.1	3.20	$\text{CaCd}_{0.76}\text{Au}_{1.24}$ (TiNiSi)
$\text{CaCd}_{0.5}\text{Au}_{1.5}$	97.2	2.43	136.4	1.21	718.8	3.65	$\text{Ca}_{4.94}\text{Cd}_{2.06}\text{Au}_{10}$ ($\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$)
$\text{CaCd}_{0.2}\text{Au}_{1.8}$	94.6	2.36	53.8	0.48	837.6	4.25	röntgenamorph
$\text{SrCd}_{1.8}\text{Au}_{0.2}$	399.1	4.55	921.6	8.20	179.4	0.90	$\text{SrCd}_{0.18}\text{Au}_{0.82}$ ($\text{CaCu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}$)
$\text{SrCd}_{1.5}\text{Au}_{0.5}$	243.6	2.78	469.9	4.18	274.4	1.39	$\text{SrCd}_{0.52}\text{Au}_{1.48}$ (TiNiSi), SrCd (CsCl)
$\text{SrCd}_{1.0}\text{Au}_{1.0}$	203.4	2.31	260.8	2.29	457.0	2.32	$\text{SrCd}_{0.93}\text{Au}_{1.07}$ (TiNiSi)
$\text{SrCd}_{0.8}\text{Au}_{1.2}$	212.2	2.42	218.6	1.94	575.0	2.92	$\text{SrCd}_{0.2}\text{Au}_{1.8}$ (KHg_2), unind.
$\text{SrCd}_{0.5}\text{Au}_{1.5}$	200.0	2.28	128.4	1.14	674.8	3.42	$\text{SrCd}_{0.5}\text{Au}_{1.5}$ (KHg_2)

pen auf. Der vollständige statistische Ersatz der beiden *M*-Partner ist die Regel. Dadurch lassen sich die Einflüsse kontinuierlich geänderter elektronischer und/oder geometrischer Parameter auf die Strukturchemie eingrenzen und mittels theoretischer Rechnungen verstehen. Im Unterschied hierzu führt die Wahl von zwei bezüglich ihrer Radien, Valenzelektronenzahlen oder Elektronegativitäten unterschiedlicher Metalle *M* in binären Phasen AM_2 durch Ausordnung der *M*-Sorten im Polyanion zum Auftreten von Überstrukturen. Das bekannteste Beispiel ist der in dieser Verbindungsklasse extrem häufige TiNiSi -Strukturtyp [1, 5, 6], der eine geordnete Variante des KHg_2 -Typs darstellt [7].

Mit den *M*-Partnern Gold und Cadmium wurden zwei Elemente mit sehr unterschiedlicher Elektronegativität (Cd: 1.7; Au: 2.4, Werte nach Pauling [8]) und unterschiedlichem metallischen Radius (Cd: 156.8 pm; Au: 144.2 pm; [9]) gewählt, für die kürzlich auch die 1:1-Verbindungen AM mit Ca und Sr untersucht wurden [10, 11]. Ausgangspunkt für die systematische Untersuchung der Verbindungsbildung auf den Schnitten $ACd_2 - AAu_2$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$) war dabei die Tatsache, dass sowohl die Diauride CaAu_2 bzw. SrAu_2 [12] als auch SrCd_2 [13] sowie die Hochtemperaturform von CaCd_2 isotyp im KHg_2 -Typ kristallisieren. Aufgrund der o. g. Unterschiede zwischen Cd und Au tritt trotz dieser Isotypie keine einfache lückenlose Mischbarkeit dieser beiden Elemente im *M*-Teilverband auf; vielmehr kommt es zur Bildung von Überstrukturen durch Ausordnung und Ladungsseparation. Für $A = \text{Ca}$ konnten darüberhinaus zwei

neue Verbindungen, eine Au-reiche komplexe Phase mit neuem AB_2 -Strukturtyp sowie eine ternäre Variante des $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ -Typs, in dem auch die chemische ähnliche Verbindung $\text{Ca}_4\text{In}_3\text{Au}_4$ [14] kristallisiert, erhalten werden.

Experimenteller Teil

Synthesen und Phasenbestimmung

Die Titelverbindungen wurden in Schmelzreaktionen aus den Elementen Calcium (Aldrich, 99 %) bzw. Strontium (Metallhandelsgesellschaft Maassen, Bonn, 99 %), Gold (Heraeus GmbH, 99.99 %) und Cadmium (ABCR Karlsruhe, 99.999 %) erhalten. Jeweils ca. 1 g der Elemente wurden unter Argonatmosphäre in Tantal-Tiegel eingewogen (genaue Einwaagen s. Tabelle 1) und eingeschweißt, im Rohofen mit 200 °C/h auf 1100 °C erhitzt und mit einer Abkühlrate von 10 °C/h wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Für die Darstellung der Dicauride wurden etwas niedrigere Maximaltemperaturen verwendet (CaCd_2 : 800 °C; SrCd_2 : 780 °C). Die Pulverdiffraktogramme dieser Proben (Transmissions-Pulverdiffraktometer-System STADI P mit linearem PSD der Fa. Stoe & Cie., Darmstadt mit MoK_α -Strahlung) ließen sich vollständig mit den berechneten Diffraktogrammen von CaCd_2 mit MgZn_2 - bzw. von SrCd_2 mit KHg_2 -Struktur indizieren (s. Tabelle 2). Die Hochtemperaturform von CaCd_2 mit KHg_2 -Struktur konnte aus abgeschreckten Proben in einkristalliner Form erhalten werden. Hierzu wurden die in Tantal-Ampullen eingeschweißten Elemente unter Argonatmosphäre auf 1000 °C erhitzt und anschließend in Wasser abgeschreckt. Das Pulverdiffraktogramm enthält neben der Zielverbindung nur sehr geringe Anteile der Ca-ärmeren Phase $\text{Ca}_{14}\text{Cd}_{51}$ ($\text{Gd}_{14}\text{Ag}_{51}$ -Strukturtyp, [15]).

Tab. 2. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung der Strukturen von CaCd_2 und der Ca- und Sr-Verbindungen mit TiNiSi-Typ.

Verbindung	x	SrCd_2	LT- CaCd_2	HT- CaCd_2	$\text{CaCd}_x\text{Au}_{2-x}$		$\text{SrCd}_x\text{Au}_{2-x}$	
					1.0	0.76(2)	0.86(1)	0.45(1)
Strukturtyp		KHg_2		MgZn_2	TiNiSi			
Kristallsystem		orthorhombisch		hexagonal	orthorhombisch			
Raumgruppe		$Imma$		$P6_3/mmc$	$Pnma$			
		Nr. 74		Nr. 194	Nr. 62			
Gitterkonstanten [pm]	a	505.20(11)	488.63(9)	599.71(9)	734.99(10)	731.7(1)	764.0(1)	758.4(1)
	b	805.4(4)	754.1(2)	—	433.66(6)	431.43(7)	458.07(7)	474.6(1)
	c	852.6(2)	851.3(2)	962.7 (2)	873.7(2)	869.9(2)	872.16(12)	829.2(2)
Volumen der EZ [10^6 pm^3]		346.9(2)	313.7(1)	299.9(8)	278.48(7)	274.6(1)	305.2(1)	298.5(1)
Z		4		4	4			
Dichte (röntgenogr.) [g cm^{-3}]		5.98	5.61	5.86	8.34	8.94	8.78	9.87
Diffraktometer		— Stoe IPDS-II —						
		— $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator —						
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ [mm^{-1}]		27.17	14.86	15.54	61.72	73.43	75.00	96.64
θ -Bereich [$^\circ$]		3.5–29.2	4.8–28.9	3.9–33.3	3.6–29.1	3.6–29.3	3.6–29.3	3.6–29.5
Zahl der gemessenen Reflexe		1787	1353	3225	2588	3016	2892	5236
Zahl der unabhängigen Reflexe		275	146	255	419	417	450	457
R_{int}		0.0825	0.0890	0.0503	0.0965	0.1652	0.1123	0.1323
Korrekturen		— Lorentz, Polarisation, Absorption [32] —						
Strukturverfeinerung		— SHELXL-97 [16] —						
Zahl der freien Parameter		12	11	11	20	21	21	21
Goodness-of-fit on F^2		1.178	1.198	1.317	1.118	0.975	1.137	1.145
$R1$ [für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$]		0.0406	0.0498	0.0309	0.0482	0.0539	0.0446	0.0410
$wR2$ [für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$]		0.0993	0.1271	0.0783	0.1112	0.1227	0.1142	0.0867
$R1$ (alle Daten)		0.0448	0.0515	0.0358	0.0522	0.0694	0.0466	0.0472
$wR2$ (alle Daten)		0.1016	0.1285	0.0805	0.1135	0.1284	0.1154	0.0899
Restelektronendichte [$\text{e}^- 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]		2.2/–1.4	1.7/–1.7	1.4/–1.2	4.9/–3.5	5.7/–3.8	3.8/–3.7	5.2/–2.4

Tab. 3. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [pm^2] in den Kristallstrukturen von SrCd_2 und CaCd_2 mit KHg_2 - bzw. MgZn_2 -Struktur.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	$U_{\text{äquiv.}}$
Ca/Sr	$4e$	0	1/4	0.521(3)/0.54781(18)	850(6)/245(4)
Cd	$8h$	0	0.0464(2)/0.05737(10)	0.16742(16)/0.16464(9)	385(6)/261(4)
Ca(1)	$4f$	1/3	2/3	0.0601(3)	184(5)
Cd(1)	$2a$	0	0	0	185(4)
Cd(2)	$6h$	0.33994(16)	0.16997(8)	1/4	189(3)

Die Verbindungsbildung der ternären Erdalkalimetall-Cd-Auride wurde systematisch untersucht indem auf den Schnitten $\text{CaCd}_x\text{Au}_{2-x}$ und $\text{SrCd}_x\text{Au}_{2-x}$ in Schritten von $x = 0.2$ – 0.3 Proben präpariert wurden.

Ausgehend von CaCd_2 führen bereits geringe Mengen von Gold (z. B. Probe $\text{CaCd}_{1.80}\text{Au}_{0.20}$) zur Bildung einer Phase $\text{Ca}_{11}\text{Cd}_{18}\text{Au}_4$ ($= \text{CaAu}_{0.32}\text{Cd}_{1.68}$) mit eigenem neuen Strukturtyp. Der leichte Cd-Überschuss führte dabei zur Ausscheidung geringer Mengen der binären Phase $\text{Ca}_{14}\text{Cd}_{51}$. Diese Phase mit neuem Strukturtyp entstand – in einer etwas Au-reicheren Zusammensetzung – auch aus der Probe mit $x = 0.5$, wobei nunmehr geringe Anteile von CaCdAu im Pulverdiffraktogramm erkennbar waren. Bei einem Gold-Gehalt der Proben von $x = 0.8$ bis 1.2 wird der TiNiSi-Strukturtyp gebildet. Dabei wird bei den Cd-reicheren Proben der gegenüber der Zusammensetzung des TiNiSi-Typs erhöhte Cd-Anteil durch die Bildung der

binären Phase $\text{Ca}_{14}\text{Cd}_{51}$ kompensiert. Entgegen der Erwartungen besteht keine lückenlose Mischkristallreihe zwischen CaCdAu und CaAu_2 . Vielmehr konnte bei der Probenzusammensetzung $\text{CaCd}_{0.50}\text{Au}_{1.50}$ die im $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ -Typ kristallisierende neue Phase $\text{Ca}_5\text{Cd}_2\text{Au}_{10}$ erhalten werden. Aus sehr Gold-reichen Proben wie z. B. $\text{CaCd}_{0.20}\text{Au}_{1.80}$ konnten keine Einkristalle isoliert werden. Die Pulverdiffraktogramme zeigen keinerlei Reflexe, die Proben sind vollständig röntgenamorph.

Auch das entsprechende Sr-System zeigt ausgehend von SrCd_2 keinerlei Randlöslichkeit: Auf der Cd-reichen Seite des binären Schnittes entstehen – trotz der strukturellen Verwandtschaft zwischen SrCd_2 (KHg_2 -Typ) und SrCdAu (TiNiSi) – keine Phasen mit 1 : 2-Zusammensetzung. Statt dessen bildete sich z. B. aus der Probe $\text{SrCd}_{1.8}\text{Au}_{0.2}$ eine neue 1:1-Phase mit $\text{CaCu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}$ -Strukturtyp, d. h. eine Verbindung aus der Familie der CrB-FeB-Stapelvarianten [10, 11].

Tab. 4. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in den Kristallstrukturen der Verbindung CaCd_2 (KHg_2 -Typ, oben) bzw. MgZn_2 -Typ (unten).

Atome	Abst. Ca	Abst. Sr	Hfk.	CN	Atome	Abst. Ca	Abst. Sr	Bdg.	Hfk.	CN
Ca/Sr	- Cd	330(1)	347.4(1)	4×	Cd	- Cd	281.9(1)	291.5(1)	b	2×
	- Cd	338(2)	348.4(2)	2×		- Cd	293.5(3)	295.5(2)	a	
	- Cd	347(2)	361.7(2)	2×		- Cd	307.0(3)	310.3(2)	c	
	- Cd	353.8(9)	367.4(1)	4×		- Ca/Sr	330(1)	347.4(1)		2×
	- Ca/Sr	378.7(5)	410.9(2)	2×		- Ca/Sr	338(2)	348.4(2)		
	- Sr	–	427.4(3)	2×		- Ca/Sr	347(2)	361.7(2)		
Ca(1)	- Cd(2)	343.4(3)		3×	Cd(1)	- Cd(2)	298.5(1)		a	2×
	- Cd(1)	351.1(1)		3×		- Ca(1)	351.1(1)			6×
	- Cd(2)	351.2(2)		6×						6+6
	- Ca(1)	365.1(2)		4×						
				12+4		- Cd(2)	293.9(2)		b	2×
						- Cd(1)	298.50(6)		a	2×
					Cd(2)	- Cd(2)	305.8(2)		c	2×
						- Ca(1)	343.4(3)			3×
						- Ca(1)	351.2(2)			3×
										6+6

Tab. 5. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [pm^2] in den Kristallstrukturen von Verbindungen mit TiNiSi -Strukturtyp (alle Atome auf Wyckoff-Lagen $4c$: x , $1/4$, z).

Atom		Parameter	CaCdAu	CaCd _{0.76(2)} Au _{1.24(2)}	SrCd _{0.86(1)} Au _{1.14(1)}	SrCd _{0.45(1)} Au _{1.55(1)}	
A		$x =$	0.0406(5)	0.0412(8)	0.0293(2)	0.00688(18)	
		$z =$	0.6805(3)	0.6824(7)	0.68685(18)	0.7044(2)	
		$U_{\text{äquiv.}} =$	227(7)	240(11)	285(4)	303(5)	
		A =	Ca	Ca	Sr	Sr	
Au		$x =$	0.25336(8)	0.25178(15)	0.26877(10)	0.28669(8)	
		$z =$	0.37007(7)	0.37111(13)	0.38107(7)	0.40514(8)	
		$U_{\text{äquiv.}} =$	220(4)	235(5)	277(3)	274(3)	
M		$x =$	0.1414(2)	0.1428(2)	0.15267(18)	0.19084(13)	
		$z =$	0.06029(12)	0.0617(2)	0.06597(11)	0.08099(10)	
		$U_{\text{äquiv.}} =$	209(4)	251(7)	310(5)	310(4)	
		M =	–	0.95(7) Au	0.56(5) Au	2.20(4) Au	
			4 Cd	3.05(7) Cd	3.44(5) Cd	1.80(4) Cd	
Atome	Hfk.	Bdg./CN	CaCdAu	CaCd _{0.76(2)} Au _{1.24(2)}	SrCd _{0.86(1)} Au _{1.14(1)}	SrCd _{0.45(1)} Au _{1.55(1)}	
A	- Au	2×	309.3(3)	307.7(4)	324.0(1)	329.4(1)	
	- Au	2×	312.0(3)	310.5(4)	328.4(1)	337.8(1)	
	- Au		313.1(3)	311.6(6)	323.4(2)	326.5(2)	
	- M	2×	335.7(3)	333.2(4)	343.8(2)	332.3(2)	
	- M	2×	340.8(3)	337.9(5)	350.2(2)	336.9(2)	
	- M		340.0(3)	338.2(6)	343.9(2)	342.0(2)	
	- M		361.1(4)	360.6(6)	362.5(2)	345.5(2)	
	- A	2×	387.0(2)	384.3(4)	397.6(1)	386.7(1)	
	- A	2×	11 + 4	387.4(5)	388.5(1)	400.9(3)	414.0(3)
	Au	- M	a	282.9(1)	280.7(2)	288.8(1)	278.4(1)
- M		2×	b	283.9(1)	282.8(1)	286.5(1)	279.0(1)
- M			c	291.6(1)	292.0(2)	296.9(2)	306.7(1)
- A		2×	309.3(3)	307.7(4)	324.0(1)	329.4(1)	
- A		2×	312.0(3)	310.5(4)	328.4(1)	337.8(1)	
- A			4 + 5	313.1(3)	311.6(6)	323.4(2)	364.3(2)
M	- Au		a	282.9(1)	280.7(2)	288.8(1)	278.4(1)
	- Au	2×	b	283.9(1)	282.8(1)	286.5(1)	279.0(1)
	- Au		c	291.6(1)	292.0(2)	296.9(2)	306.7(1)
	- M	2×	d	318.3(2)	318.9(3)	346.6(2)	397.7(2)
	- A	2×		335.7(3)	333.2(4)	343.8(2)	332.3(2)
	- A			340.0(3)	338.2(6)	343.9(2)	342.0(2)
	- A	2×		340.8(3)	337.9(6)	350.2(2)	336.9(2)
	- A	1×	4 + 2 + 6	361.1(4)	360.6(6)	362.5(2)	345.5(2)
Winkel α in [°]			67.13(3)	67.38(5)	72.87(4)	85.38(3)	

Verbindung	x	$\text{Ca}_{11}\text{Cd}_{18+x}\text{Au}_{4-x}$	$\text{Ca}_5\text{Cd}_2\text{Au}_{10}$
Strukturtyp		eigener	$\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$
Kristallsystem		tetragonal	orthorhombisch
Raumgruppe		$I4_1/amd$, Nr. 141	$Cmca$, Nr. 64
Gitterkonstanten [pm]	a	1029.39(6)	1390.6(4)
	b	—	1015.7(3)
	c	3051.0(3)	1025.6(2)
Volumen der EZ [10^6 pm^3]		3232.9(4)	1448.6(7)
Z		4	4
Dichte (röntgenogr.) [g cm^{-3}]		6.72	10.96
Diffraktometer		Stoe IPDS-II	
		Mo K_α -Strahlung, Graphitmonochromator	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo}K_\alpha}$ [mm^{-1}]		31.90	105.4
θ -Bereich [$^\circ$]		3.9–33.3	2.9–29.3
Zahl der gemessenen Reflexe		20560	7335
Zahl der unabhängigen Reflexe		1221	1019
R_{int}		0.1171	0.1440
Korrekturen		Lorentz, Polarisation, Absorption (Multi-Scan)	
Strukturbestimmung		SHELXS-97 [19]	—
Strukturverfeinerung		SHELXL-97 [16]	
Zahl der freien Parameter		51	48
Goodness-of-fit on F^2		1.078	0.937
$R1$ [für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$]		0.0379	0.0657
$wR2$ [für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$]		0.0562	0.1522
$R1$ (alle Daten)		0.0640	0.0896
$wR2$ (alle Daten)		0.0602	0.1648
Restelektronendichte [$\text{e}^- 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]		3.9/–2.2	4.1/–5.8

Tab. 6. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung der Verbindungen $\text{Ca}_{11}\text{Cd}_{18+x}\text{Au}_{4-x}$ ($x = 0, 0.6$) und $\text{Ca}_5\text{Cd}_2\text{Au}_{10}$.Tab. 7. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [pm^2] in (von oben nach unten) den Kristallstrukturen von $\text{Ca}_{11}\text{Cd}_{18+x}\text{Au}_{4-x}$ ($x = 0/0.6$) und von $\text{Ca}_5\text{Cd}_2\text{Au}_{10}$ ($\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ -Typ).

Atom	Cd-Besetzung	Wyckoff-Lage	x	y	z	$U_{\text{äquiv.}}$
Ca(1)		$4a$	0	3/4	1/8	106(9)/82(13)
Ca(2)		$8e$	0	1/4	0.23001(15)/0.22944(18)	289(9)/256(13)
Ca(3)		$16h$	0	0.0414(3)/0.0414(4)	0.05772(10)/0.05746(13)	248(6)/256(13)
Ca(4)		$16h$	0	0.0370(3)/0.0347(4)	0.33674(10)/0.33659(13)	267(6)/231(9)
Au(1)		$8e$	0	1/4	0.12781(3)/0.12802(4)	249(2)/225(3)
M(1)	8.1(2)/10.4(2)	$16h$	0	0.04343(8)/0.04264(12)	0.44370(3)/0.44380(4)	253(3)/215(5)
Cd(2)		$16h$	0	0.10935(10)/0.10910(15)	0.26844(4)/0.26841(5)	250(2)/198(3)
Cd(3)		$32i$	0.14690(7)/0.14668(10)	0.03171(7)/0.03069(10)	0.15830(3)/0.15829(3)	227(2)/186(2)
Cd(4)		$16f$	0.27499(9)/0.27400(14)	0	0	237(2)/189(3)
Ca(1)		$8d$	0.3003(6)	0	0	431(16)
Ca(2)		$8f$	0	0.3067(8)	0.2006(8)	453(17)
A(1)	1.2(2)	$4a$	0	0	0	490(30)
A(2)	6.6(2)	$8e$	1/4	0.2773(3)	1/4	489(13)
Au(1)		$16g$	0.14324(8)	0.03015(12)	0.21076(12)	480(4)
Au(2)		$16g$	0.35682(8)	0.28900(11)	0.01332(13)	488(4)
Au(3)		$8f$	0	0.10006(16)	0.40461(17)	477(5)

Die Phasenbreite des TiNiSi -Strukturtyps reicht, wie die phasenreinen Proben SrCdAu und $\text{SrCd}_{0.5}\text{Au}_{1.5}$ und die entsprechenden Einkristallstrukturanalysen zeigen, von $x = 0.5$ bis 1.0.

Kristallstrukturbestimmungen

Die Bestimmung der Kristallstrukturen der Titelverbindungen erfolgte auf einem Image-Plate Diffraktometer Stoe IPDS-II an silberhell-metallisch glänzenden, xenomorphen

Kristallbruchstücken, die unter getrocknetem Paraffinöl in Lindemann-Kapillaren eingeschlossen wurden.

Die gesammelten Reflexe der binären Cadmide HT-CaCd_2 und SrCd_2 ließen sich mit einem orthorhombisch innenzentrierten Gitter indizieren. Zusätzlich liegt die zonale Auslöschungsbedingung $h k 0$ nur vorhanden für $h = 2n'$ vor, so dass die Raumgruppe des KHg_2 -Strukturtyps, $Imma$, folgt. Die Verfeinerung der beiden Strukturen gelang ausgehend von den Lageparametern von CaCd_2 [15]

Tab. 8. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung $\text{Ca}_{11}\text{Cd}_{18}\text{Au}_4$.

Atome	Abst.	Bdg.	Hfk.	CN	Atome	Abst.	Bdg.	Hfk.	CN	Atome	Abst.	Bdg.	Hfk.	CN
Ca(1) - Cd(3)	342.5(1)	8×			Ca(2) - Au(1)	311.8(5)				Ca(3) - Au(1)	303.0(3)			
- Cd(2)	355.9(1)	4×			- M(1)	315.3(3)	2×			- Cd(4)	336.1(2)	2×		
- Ca(3)	363.5(3)	4×	12 + 4		- M(1)	321.7(2)	2×			- Cd(3)	342.0(2)	2×		
					- Cd(3)	348.2(3)	4×			- Cd(3)	342.3(3)	2×		
					- Cd(4)	351.6(1)	4×			- Cd(2)	347.9(3)	2×		
					- Cd(2)	369.9(1)	2×			- Cd(2)	354.0(3)	2×		
					- Ca(4)	392.6(5)	2×	5 + 10 + 2		- Ca(3)	362.4(6)			
										- Ca(1)	363.5(3)			
										- Ca(4)	375.8(3)	2×		
										- Ca(3)	430.2(9)		1 + 10 + 5	
Ca(4) - M(1)	319.2(2)	2×			Au(1) - Cd(3)	286.4(1)	a	4×		M(1) - Cd(3)	291.4(1)	b	2×	
- Au(1)	320.9(3)				- Ca(3)	303.0(3)		2×		- Cd(4)	291.8(1)	c	2×	
- M(1)	326.4(3)				- Ca(2)	311.8(5)				- Ca(2)	315.3(3)			
- Cd(3)	344.9(2)	2×			- Ca(4)	320.9(3)	2×	4 + 5		- Ca(4)	319.2(2)	2×		
- Cd(2)	354.5(3)									- Ca(2)	321.7(2)			
- Cd(3)	363.8(1)	2×								- Ca(4)	326.4(3)		4 + 5	
- Cd(4)	369.3(2)	2×												
- Ca(3)	375.8(3)	2×												
- Ca(4)	388.1(5)	2×												
- Ca(2)	392.6(5)													
- Ca(4)	438.5(6)		4 + 7 + 6											
Cd(2) - Cd(2)	289.6(2)	d			Cd(3) - Cd(3)	282.5(2)	g			Cd(4) - M(1)	291.8(1)	c	2×	
- Cd(4)	297.5(1)	e	2×		- M(1)	291.4(1)	b			- Cd(2)	297.5(1)	e	2×	
- Cd(3)	306.5(1)	f	2×		- Cd(4)	299.3(1)	h			- Cd(3)	299.3(1)	h	2×	
- Ca(3)	347.9(3)	2×			- Cd(3)	302.4(1)	i			- Ca(3)	336.1(2)	2×		
- Ca(3)	354.0(3)	2×			- Cd(2)	306.5(1)	f			- Ca(2)	351.6(1)	2×		
- Ca(4)	354.5(3)				- Ca(3)	342.0(2)		2×		- Ca(4)	369.3(2)	2×	2+4+6	
- Ca(1)	355.9(1)				- Ca(1)	342.5(1)								
- Ca(2)	369.9(1)		5 + 7		- Ca(4)	344.9(2)								
					- Ca(2)	348.2(3)								
					- Ca(4)	363.8(1)		5 + 6						

nach dem Least-Squares-Verfahren in wenigen Zyklen (Programm SHELXL-97 [16]). Hierbei konnten die Verschiebungsparameter aller Atome anisotrop verfeinert werden. Auch die durch Abschrecken erhaltene Hochtemperaturphase von CaCd_2 konnte bis zu guten $R1$ -Werten verfeinert werden. Allerdings zeigte sich hier für die Ca-Lage ein deutlich erhöhter, jedoch weitgehend isotroper Auslenkungsparameter. Ob dies auf die durch das schnelle Abkühlen verursachte schlechtere Kristallqualität oder auf dynamische Prozesse zurückzuführen ist, wurde bislang nicht näher untersucht. Auch die von Nowotny im Jahr 1946 aus Pulverdaten ermittelte MgZn_2 -Struktur der Tieftemperaturform von CaCd_2 ließ sich bestätigen und neu verfeinern. Die kristallographischen Daten der Dicaumide sind in Tabelle 2, die verfeinerten Lage- und äquivalenten isotropen Verschiebungsparameter in Tabelle 3 zusammengestellt. Verschiedene Kristalle der bekannten binären Phase CaAu_2 [12] zeigten zwar ebenfalls das typische Beugungsmuster des KHg_2 -Strukturtyps, die Verfeinerungen der Strukturen lieferten jedoch ähnlich hohe Restelektronendichten wie in der Arbeit von Zachwieja ($13 \text{ e}^- 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ [12]) berichtet. Eine genauere Analyse der aus den Beugungsbildern berechneten Precession-Aufnahmen verschiedener Datensätze un-

terschiedlicher Kristalle zeigte jeweils vergleichbar diffuse Streifen, deren Interpretation Gegenstand aktueller Arbeiten ist.

Während die binären Cadmide im orthorhombisch I zentrierten KHg_2 -Strukturtyp kristallisieren, zeigen die jeweils zwei in den Systemen Ca-Cd-Au und Sr-Cd-Au untersuchten Einkristalle des TiNiSi -Typs (aus Standardisierungsgründen nach Vertauschung von [100] und [001]) zwar vergleichbare Gitterkonstanten, aber die sorgfältig mit niedrigen Signifikanzschwellen ausgelesenen Image-Plates zeigen deutliche Reflexe, die mit der globalen Auslöschungsbedingung für innenzentrierte Gitter nicht kompatibel sind. Hier liegt demnach, wie z. B. auch in CaAuIn [17] oder den entsprechenden Seltenerd-Verbindungen EuAuCd bzw. YbAuCd [18], die Untergruppe bzw. Ordnungsvariante des TiNiSi -Typs vor. Die Verfeinerung des entsprechenden Strukturmodells gelang auch hier problemlos, wobei bei den gegenüber der idealen Zusammensetzung $A^{\text{II}}\text{CdAu}$ Gold-reicheren Phasen die in Tabelle 5 mit M bezeichnete Atomlage zur statistischen Besetzung mit Gold und Cadmium freigegeben wurde.

Die Reflexe von Kristallen aus den Cd-reichen Ca-Proben $\text{CaCd}_{1.8}\text{Au}_{0.2}$ und $\text{CaCd}_{1.5}\text{Au}_{0.5}$ ließen sich mit einem tetragonal innenzentrierten Gitter mit den großen Git-

Tab. 9. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur von $\text{Ca}_5\text{Cd}_2\text{Au}_{10}$ ($\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ -Typ).

Atome	Abst.	B.	Hfk.	CN	Atome	Abst.	B.	Hfk.	CN	Atome	Abst.	B.	Hfk.	CN
Ca(1) - Au(2)	304.3(3)	2×			Ca(2) - Au(3)	297.0(9)				A(1) - Au(2)	292.9(1)	4×		
- Au(2)	306.1(6)	2×			- Au(2)	311.8(7)	2×			- Au(1)	295.6(1)	4×		
- Au(1)	308.4(3)	2×			- Au(1)	315.0(7)	2×			- Ca(2)	364.4(9)	2×		
- Au(1)	308.6(6)	2×			- Au(3)	316.1(9)				- Ca(2)	373.7(8)	2×		
- Au(3)	311.8(8)	2×			- Au(3)	317.6(9)				- Ca(1)	417.3(9)	2×		8+6
- A(1)	348.9(3)	2×			- Au(1)	345.1(7)	2×							
- A(1)	387.2(3)	2×			- A(2)	352.7(2)	2×			A(2) - Au(2)	284.8(1)	2×		
- Ca(2)	397.2(9)	2×	16		- Au(2)	355.3(8)	2×			- Au(1)	294.4(3)	2×		
					- A(1)	364.4(9)				- Au(1)	299.3(3)	2×		
					- A(1)	373.7(8)				- Au(2)	315.5(2)	2×		
					- Ca(1)	397.2(9)	2×	11 + 2 + 4		- Ca(1)	348.9(3)	2×		
										- Ca(2)	352.7(2)	2×		
										- Ca(1)	387.2(3)	2×		8+6
Au(1) - Au(3)	290.1(2)	a			Au(2) - A(2)	284.8(1)				Au(3) - Au(3)	282.3(4)	g		
- Au(2)	294.2(2)	b			- Au(3)	289.1(2)	e			- Au(2)	289.1(2)	e	2×	
- A(2)	294.4(3)				- A(1)	292.9(1)				- Au(1)	290.1(2)	a	2×	
- A(1)	295.6(1)				- Au(1)	294.2(2)	b			- Ca(2)	297.0(9)			
- A(2)	299.3(3)				- Ca(1)	304.3(3)				- Ca(1)	311.8(8)	2×		
- Au(1)	307.6(2)	c			- Ca(1)	306.1(6)				- Ca(2)	316.1(9)			
- Ca(1)	308.4(3)				- Au(2)	308.7(2)	f			- Ca(2)	317.6(9)			
- Ca(1)	308.6(6)				- Ca(2)	311.8(7)				- A(1)	417.9(2)			
- Ca(2)	315.0(7)				- A(2)	315.5(2)				- A(2)	422.4(2)	2×		
- Au(2)	317.8(2)	d			- Au(1)	317.8(2)	d			- Ca(3)	427.1(2)			5 + 2 + 7
- Ca(2)	345.1(7)		6 + 1 + 4		- Ca(2)	355.3(8)		6 + 5						

terparametern $a \approx 1000$ und $c \approx 3000$ pm (exakte Werte s. Tabelle 6) indizieren. Die Mittelung der Daten zeigte das Vorliegen der hohen Laue-Klasse an. Da als weitere Auslöschungsbedingungen Reflexe $hk0$ nur vorhanden für $h = 2n$ und hhl nur vorhanden für $2h + l = 4n$ vorliegen, kam für die Strukturlösung nur die Raumgruppe $I4_1/amd$ in Frage. Die Lösung der Struktur gelang in dieser Raumgruppe mittels Direkter Methoden (Programm SHELXS-97 [19]) und lieferte unmittelbar alle Au- und Cd-Atompositionen. Die Ca-Lagen konnten aus Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt werden. Die Position $M(1)$ wurde, wie beim TiNiSi -Typ beschrieben, zur statistischen Besetzung mit Au und Cd freigegeben. Nach der Standardisierung der Daten (Programm STRUCTURE TIDY [20]) wurden alle Lagen mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert und der $R1$ -Wert konvergierte schließlich bei 3.54 %. Die ermittelten kristallographischen Daten sind in den Tabellen 6 und 7 zusammengestellt [21].

Auf der Au-reichen Seite des Ca-Systems entstanden Kristalle, deren Beugungsbilder sich orthorhombisch C -zentriert indizieren liessen. Die weiteren Auslöschungsbedingungen ($h0l$: $l = 2n$ und $hk0$: $h = 2n$) führten zum Beugungssymbol C_{-ca} , so dass als Raumgruppen nur $Cmca$ und $Aba2$ in Betracht kamen. Diese möglichen Raumgruppen und die Abmessungen der Gitterkonstanten ließen auf Isotypie zum $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ -Typ schließen, in dem z.B. auch die Ca-Au-Verbindungen $\text{Ca}_4\text{In}_3\text{Au}_{10}$ kristallisiert. Die Strukturverfeinerung erfolgte ausgehend von den Lageparametern von $\text{Ca}_4\text{In}_3\text{Au}_{10}$, wobei die

beiden In-Lagen $4a$ und $8e$ zunächst mit Cadmium besetzt wurden. Während die Ca- und Au-Positionen gewöhnliche Temperaturfaktoren aufwiesen, zeigten die deutlich erhöhten Auslenkungsparameter der beiden Cd-Lagen, dass diese Positionen offensichtlich statistisch von Ca und Cd besetzt sind. Nach Freigabe der Besetzungsverhältnisse zeigte die $4a$ Lage einen Anteil von 70 % Ca, während die Lage $8e$ nur zu ca. 20 % mit Ca besetzt ist. Die Mischbesetzungen dieser beiden Lagen folgen den berechneten Partialladungen für diese Verbindungen und auch den Ladungsverteilungen in den beiden isotypen Verbindungen $\text{Ca}_4\text{In}_3\text{Au}_{10}$ und $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ ([14] sowie Diskussion unten). Insgesamt resultiert nach der Berücksichtigung dieser statistischen Lagenbesetzungen die annähernd ideale Zusammensetzung $\text{Ca}_5\text{Cd}_2\text{Au}_{10}$. Die Tabellen 6 und 7 enthalten die kristallographischen Daten und die Atomparameter inkl. der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter [21].

Bandstrukturechnung

Die Berechnungen der elektronischen Bandstrukturen und der Zustandsdichten (DOS) der beiden Modifikationen von CaCd_2 , von CaCdAu , CaInAu [17] und CaAu_2 [12] sowie von den komplexen Phasen $\text{Ca}_5\text{Cd}_2\text{Au}_{10}$ und $\text{Ca}_4\text{In}_3\text{Au}_{10}$ ($\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ -Typ) und von $\text{Ca}_{11}\text{Cd}_{18}\text{Au}_4$ wurden mit der FP-LAPW-Methode (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) in der GGA-Näherung (Generalized Gradient Approximation) nach Perdew, Burke und Ernzerhof [22] mit dem Programm WIEN2K [23] durchgeführt. Als Muffin-

Tab. 10. Angaben zu und ausgewählte Ergebnisse von Berechnungen der elektronischen Strukturen von ternären Calcium-Auriden mit Cadmium und Indium als drittem Bindungspartner (r_{MT} : Muffin-Tin Radius; k_{max} : maximaler Wellenvektor für die Entwicklung der PW im Interstitium; BCP: bond critical point; IBZ: Irreduzibler Teil der Brillouin-Zone).

Verbindung	LT-CaCd ₂	HT-CaCd ₂	CaCdAu	CaAu ₂	Ca ₁₁ Cd ₁₈ Au ₄	Ca ₅ Cd ₂ Au ₁₀	Ca ₄ In ₃ Au ₁₀
Strukturtyp	MgZn ₂	KHg ₂	TiNiSi	KHg ₂	eigener		Zr ₇ Ni ₁₀
kristallogr. Daten	Tab. 2 u. 3		Tab. 2 u. 5	[12]	Tab. 6 u. 7		[14]
r _{MT} (alle Atome)	2.3 a. u.; 121.7 pm						
r _{MT} · k _{max}	8.0						
Zahl k-Punkte/BZ	405	1000	840	1000	1000	800	
Zahl k-Punkte/IBZ	36	170	128	170	99	120	
Monkhorst-Pack-Grid	9 × 9 × 5	10 × 10 × 10	8 × 15 × 7	10 × 10 × 10	10 × 10 × 10	10 × 10 × 10	
Ladungsverteilung	Cd(1):−0.646	Cd:−0.640	Cd:−0.076	Au:−0.692	Au(1):−1.265	Ca(3):+1.298	In(1):+0.685
nach Bader	Cd(2):−0.602	–	Au:−1.244		Au(2):−1.178	Cd(1):+0.304	In(2):+0.532
					Cd(2):−0.672	Au(1):−0.746	Au(1):−0.731
					Cd(3):−0.321	Au(2):−0.744	Au(2):−0.735
					Cd(4):−0.320	Au(3):−0.643	Au(3):−0.654
	Bdg.						
ρ _{BCP}	a	0.198(298.5)	0.221(293.5)	0.241(282.9)	0.404(271.4)		
[e [−] · 10 ^{−6} pm ^{−3}]	b	0.214(293.9)	0.263(281.9)	0.281(283.9)	0.417(269.2)		
(d _{M–M} /pm)	c	0.172(305.8)	0.168(307.0)	0.244(291.6)	0.260(294.7)		
	d	–	0.144(318.3)	–			

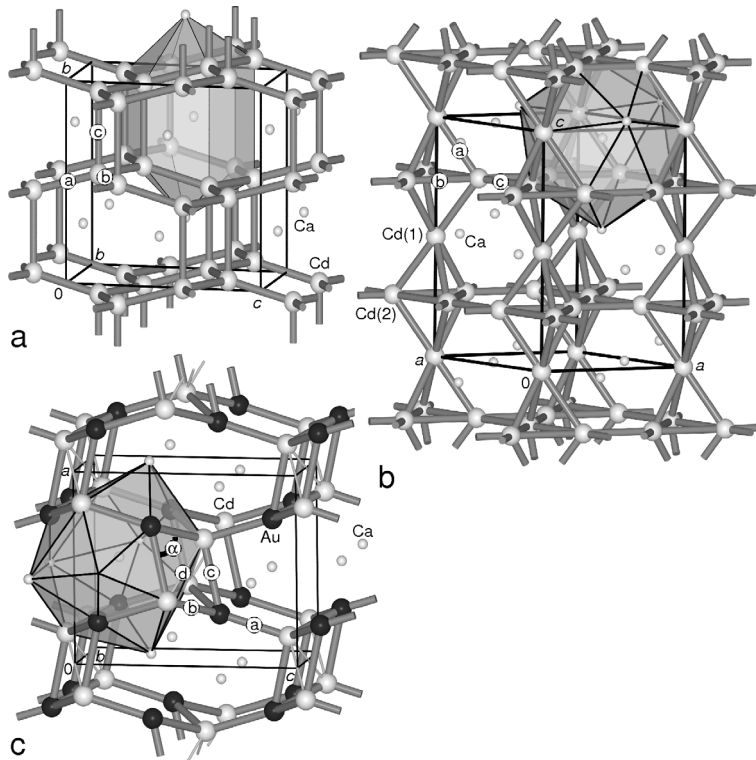


Abb. 1. Kristallstrukturen der einfachen AM_2 -Verbindungen im System Ca/Sr-Au-Cd: (a) KHg₂-Typ (z. B. HT-CaCd₂); (b) MgZn₂-Typ (z. B. LT-CaCd₂) und (c) TiNiSi-Typ (z. B. CaCdAu); (Au: große schwarze Kugeln; Cd: große graue Kugeln; Ca: kleine helle Kugeln; Koordinationssphären der Ca-Atome: transparente Polyeder [31]).

Tin-Radien r_{MT} wurde für alle Atome 121.7 pm (2.3 a.u.) gewählt. Die Rechnungen erfolgten mit den in Tabelle 10 angegebenen Monkhorst-Pack-Gittern mit Abschneideenergien von $E_{\text{max}}^{\text{pot}} = 14$ Ry (Potential) und $E_{\text{max}}^{\text{wf}} = 12.5$ Ry (interstitielle PW). Als Kriterium für die Selbstkonsistenz wurde ein ‚Charge Distance‘ von 0.0001 gewählt. Die Integration über

die Brillouin-Zone zur Bestimmung der totalen (tDOS) und partiellen (pDOS) Zustandsdichten (s. Abb. 3 und 6) erfolgte mit der Tetraedermethode. Die Ladungsverteilung zwischen den Atomen und die Höhe der bindungskritischen Punkte wurde mit einer Topologieanalyse der Elektronendichte nach dem Bader-AIM-Formalismus berechnet [24]. Weitere An-

gaben und Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Ergebnisse und Diskussion

Einfache AM_2 -Verbindungen

Sowohl die Diauride [12] als auch die Dicadmide [15, 13] der Erdalkalimetalle Calcium und Strontium kristallisieren im KHg_2 -Strukturtyp, CaCd_2 allerdings nur in der Hochtemperatur-Form. In CaAu_2 liegt aufgrund der diffusen Streuanteile in den Beugungsbildern (s. Experimenteller Teil) vermutlich eine modifizierte Variante des KHg_2 -Typs vor. Charakteristisch für diesen Strukturtyp sind vierbindige Cd/Au-Atome, die zu einem Raumnetz verknüpft sind, das aus Vier-, Sechs- und Achtringen besteht (Abb. 1a). Die drei unterschiedlichen M - M -Bindungslängen in der Struktur (Bdg. a, b und c; Tabelle 4) unterscheiden sich dabei recht deutlich. Sie variieren generell mit den Valenzelektronenkonzentrationen und

den Radienverhältnissen der beiden Bindungspartner [5, 6, 25, 26]. Diese geometrische Flexibilität ist mit als Grund für die Häufigkeit dieses Strukturtyps bei polaren elektronenarmen intermetallischen Phasen der Zusammensetzung AB_2 anzusehen.

Da Cadmium einen deutlich größeren metallischen Radius als Gold aufweist (157 gegenüber 144 pm [9]), sind alle drei Abstände in den Cd-Verbindungen größer als in den entsprechenden Auriden. In Abbildung 2 oben sind für die Sr-Verbindungen die M - M -Abstände grafisch dargestellt. Die Distanzen a (Vierecke) und b (Dreiecke) innerhalb der gewellten Sechsring-Schichten der bc -Ebene sind jeweils deutlich kürzer als der Abstand c (Kreise) zwischen diesen Schichten. Für SrCd_2 sind alle drei Bindungslängen kürzer als der doppelte Metallradius (gestrichelte Linie), für das Diaurid gilt dies nur für die kürzeren Bindungen a und b. Obwohl die binären Dimetallide isotyp sind, ist die Koordinationszahl der A-Kationen vom Radienverhältnis r_M/r_A abhängig: In SrCd_2 liegt eine 12 + 4 Koordination vor, mit einem relativ zum A-Radius größeren M -Partner (z. B. in CaCd_2) ist die Koordinationszahl dagegen auf 12 + 2 erniedrigt.

Während in vielen anderen verwandten ternären intermetallischen Systemen, vor allem bei den Laves-Phasen, aber auch bei den AM_2 -Verbindungen mit KHg_2 -Strukturtyp, Mischkristallreihen auftreten, lassen sich Cd und Au nicht statistisch austauschen. Statt der Mischkristallreihen tritt bei einer Zusammensetzung von 1:1 für Cd: Au in beiden Verbindungsreihen die Überstrukturvariante des TiNiSi -Typs auf (Abb. 1c). Die Konnektivität der Atome bleibt ausgehend vom KHg_2 -Typ unverändert, Au und Cd besetzen die Hg-Positionen in geordneter Verteilung. Die Struktur verzerrt sich in der Weise, dass die Vierringe des Raumnetzverbandes ($\alpha = 90^\circ$) so zu einem Parallelogramm geschert sind, dass der Cd-Au-Cd-Winkel α deutlich kleiner als 90° wird. Dadurch kommt es zu Cd-Cd-Abständen von 318 pm innerhalb der Vierringe (Bdg. d), die Koordinationszahl von Cadmium erhöht sich von 4 + 5 auf 4 + 2 + 6. In intermetallischen Phasen mit TiNiSi -Typ wird generell eine einheitliche Elementverteilung beobachtet: der jeweils elektronegativere M -Bindungspartner (z. B. auch Au in CaInAu) nimmt die in CaCdAu von Au besetzte Position ein [5, 17]. Beim TiNiSi -Typ gleichen sich die drei Bindungslängen a, b und c einander an, die Abstände a und b sind geringfügig größer, c deutlich kürzer als durch Interpolation der Randphasen (Linien in Abb. 2)

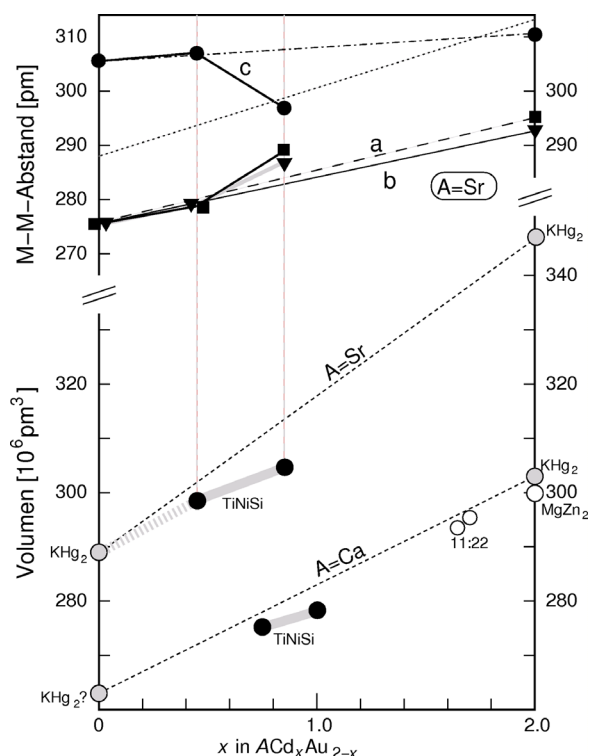


Abb. 2. Oben: Verlauf der M - M -Bindungslängen mit dem Cd-Gehalt x in den Verbindungen $\text{SrCd}_x\text{Au}_{2-x}$ mit KHg_2 - bzw. TiNiSi -Struktur (Bdg. a (Quadrate), b (Dreiecke) und c (Kreise) gemäß Abb. 1a und b); Unten: Abhängigkeit der Elementarzellenvolumina ($Z = 4$) von x für die Verbindungen der Reihen $(\text{Ca/Sr})\text{Cd}_x\text{Au}_{2-x}$.

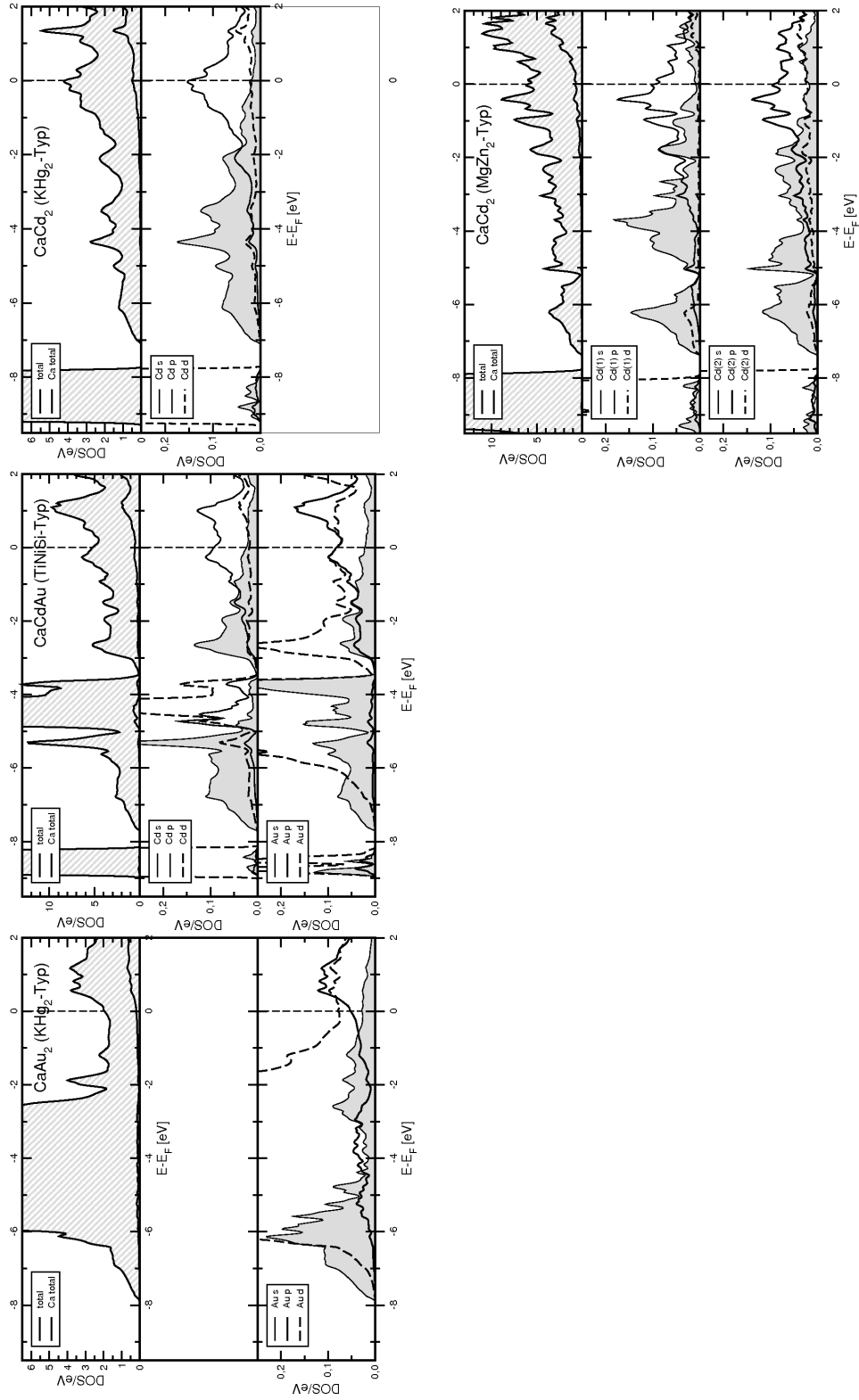


Abb. 3. Berechnete totale (oben) bzw. partielle Cd/Au-Zustandsdichten (Mitte und unten) in CaAu_2 (links), CaCdAu (Mitte) und den beiden Modifikationen von CaCd_2 (rechts) (Energien in eV relativ zur Fermienergie E_F).

zu erwarten. Dass bei den 1:1-Verbindungen durch die Ausordnung offensichtlich die bindenden Wechselwirkungen optimiert sind, wird auch aus dem Volumen deutlich, das hier deutlich kleiner ist als der Vegard'schen Regel entsprechend. Ausgehend von der 1:1-Zusammensetzung besteht für die Ca-Verbindung lediglich eine geringe Phasenbreite in Richtung zu höheren Au-Gehalten; im Fall der Sr-Verbindungen liegt dagegen eine lückenlose Mischkristallreihe von $\text{SrCd}_{0.86}\text{Au}_{1.14}$ bis SrAu_2 vor. Ausgehend von der Cd-reichen Phase wird mit steigendem Gold-Gehalt die Verzerrung der Raute geringer und geht kontinuierlich in den rechten Winkel des KHg_2 -Typs über (Werte für x/α : 0.86/72.9°; 0.45/85.4°; 0/90°). In CaCdAu ist die Raute mit $\alpha = 67.1^\circ$ deutlich stärker verzerrt als in der Sr-Phase. Dies zeigt, dass der TiNiSi -Typ nicht nur durch elektronische Faktoren und die Ladungsseparation (s. u.) sondern im Detail auch durch die Radienverhältnisse $A:M$ bestimmt wird.

Randlöslichkeiten ausgehend von den Dicadmiden konnten nicht beobachtet werden.

Die elektronischen Strukturen von CaAu_2 , CaCd_2 und CaCdAu wurden auf LP-LAPW-Niveau berechnet (s. Experimenteller Teil sowie Tabelle 10). In Abbildung 3 sind die totalen Zustandsdichten (oben), sowie die partiellen Cd- (Mitte) und Au-Zustandsdichten (unten) dargestellt. Alle Verbindungen sind Metalle ohne Minima am Fermi-Niveau. Der Valenzbandbereich wird von Cd/Au-*p*-Zuständen dominiert, in den Gold-haltigen Verbindungen sind auch Au-*d*-Zustände wesentlich beteiligt. Dagegen liegen die Cd-*d*-artigen Bänder unterhalb von -8 eV und sind damit für die chemische Bindung weniger relevant. Die partiellen Zustandsdichten zeigen die für Raumnetze erwartete große Dispersion und (am besten für CaCdAu sichtbar) die starke Mischung der *M-p*-Zustände. Die Analyse der Elektronendichten und der Ladungsverteilung mit dem AIM-Formalismus nach Bader [24] zeigt, dass der Ladungsübertrag von Ca auf den *M*-Teilverband in allen drei Verbindungen identisch und annähernd vollständig ist. Die *M*-Ladungen von Cd in CaCd_2 (-0.640) und von Au in CaAu_2 (-0.692) sind vergleichbar. Im Fall der ternären Phase CaCdAu mit TiNiSi -Struktur ist die Bindung im *M*-Verband deutlich polarisiert: Die Bader-Ladung von Au beträgt -1.244 , Cd ist mit -0.076 fast ungeladen. Damit kann CaCdAu in extremer Betrachtung als Aurido-Cadmat beschrieben werden, in dem verzerrte CdAu_4 -Tetraeder vorliegen. In Anbetracht der geringen La-

dung von Cd wird auch der kurze nichtbindende Cd-Cd-Kontakt d verständlich.

Die Raumtemperaturform von CaCd_2 kristallisiert im MgZn_2 -Typ. Dieser Befund ist mit der Tatsache, dass von CaZn_2 kürzlich unter Druck ebenfalls eine MgZn_2 -Form dargestellt werden konnte, konsistent [27]. Auch die Bindungslängen (größere Abstände bei höheren Koordinationszahlen, s. Abb. 1b sowie Tabelle 4) und das gegenüber KHg_2 kleinere Volumen (s. Abb. 2) entsprechen den Erwartungen. Der Ladungsübertrag zwischen Ca und Cd ist in der Laves-Phase vergleichbar mit der im KHg_2 -Typ (Cd-Ladungen: -0.646 bzw. -0.602).

$\text{Ca}_{11}\text{Cd}_{18}\text{Au}_4$: Ein neuer komplexer AB_2 -Strukturtyp

Die Cd-reiche Verbindung $\text{Ca}_{11}\text{Cd}_{18}\text{Au}_4$ kristallisiert in einer großen tetragonalen Elementarzelle der hohen Symmetrie $I4_1/\text{amd}$ in einem neuen AB_2 -Strukturtyp. Röntgenographisch charakterisiert wurden zwei Vertreter dieses neuen Strukturtyps mit dicht beieinander liegenden Zusammensetzungen $x = 0.6$ und 0 in $\text{Ca}_{11}\text{Cd}_{18+x}\text{Au}_{4-x}$ (s. Tabelle 6 und 7). Die geringe Phasenbreite resultiert dabei aus der leicht variierenden statistischen Besetzung der im folgenden mit $M(1)$ bezeichneten Lage mit Cd und Au. Wegen der vergleichsweise hohen Koordinationszahlen des Cadmiums lässt sich die neue Struktur wie viele Cd-reiche komplexe Phasen vorteilhaft ausgehend von den Koordinationspolyedern um die vier kristallographisch unterschiedlichen Ca-Lagen beschreiben, die in Abbildung 4 rechts und links neben der Projektion der Elementarzelle dargestellt sind: Ca(1) befindet sich im Zentrum eines $\bar{4}2m$ -symmetrischen, nur wenig von der idealen Tetraeder-Symmetrie abweichenden Friauf-Polyeders (Frank-Kasper(FK)-Polyeder 16), das aus 12 Atomen der Lagen Cd(2) und Cd(3) sowie vier Ca(3)-Atomen gebildet wird. Die Ca-Cd-Abstände betragen 342.5 bis 355.9 pm und sind damit vergleichbar mit denen anderer Cd-reicher komplexer Phasen wie z. B. $\text{Ca}_{13}\text{Cd}_{76}$ [28] oder $\text{Ca}_3\text{Cd}_{17}\text{Al}$ [29]. Die Ca(2)- und Ca(3)-Atome haben eine 17er-Koordination. Diese besteht im Fall der *mm2*-symmetrischen Ca(2)-Lage aus fünf *M*- bzw. Au-Atomen, 10 Cd- und zwei Ca(4)-Atomen, die insgesamt gemäß 1:5:5:5:1 ein zweifach überkapptes pentagonales Doppelprisma bilden (s. u.). Das Ca(3)-Polyeder ist mit *m*-Symmetrie weniger regelmäßig, die Koordinationszahl beträgt 11 + 6 für *M* + Ca. Für die Umgebung von Ca(4) ist das Polyeder durch einen schon deutlich längeren Ca(4)-Ca(4)-

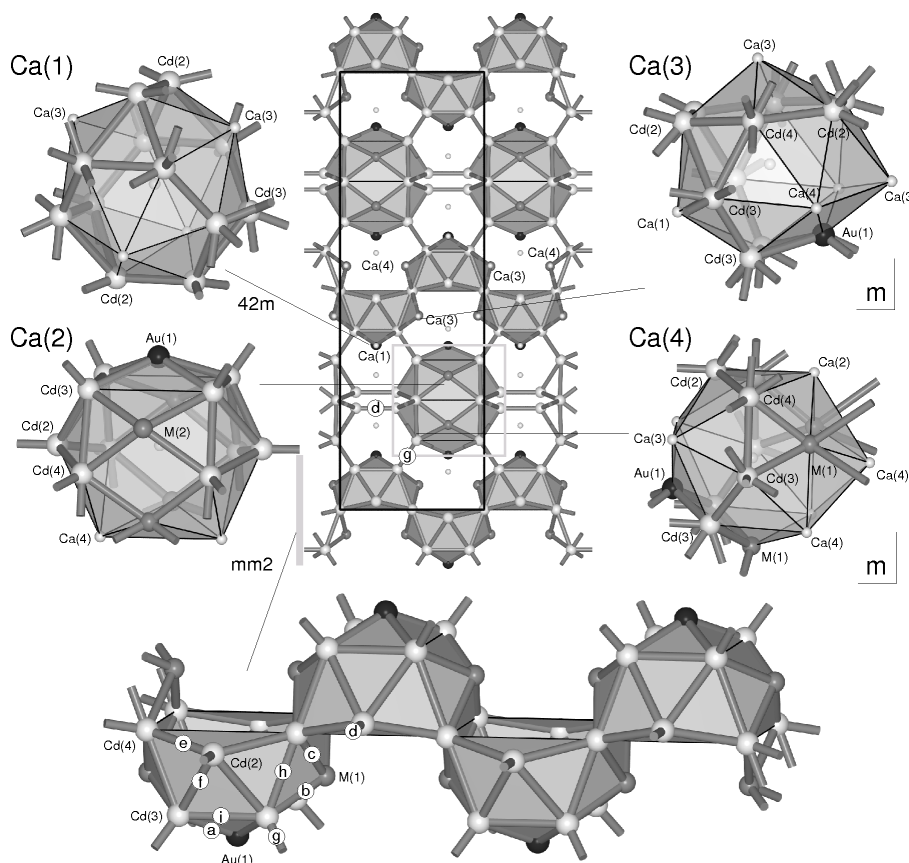
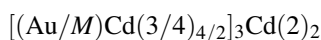


Abb. 4. Kristallstruktur von $\text{Ca}_{11}\text{Cd}_{18}\text{Au}_4$ (zentral) mit Koordinationspolyedern der Ca-Atome (links und rechts) sowie strangförmiger Cd/Au-Ausschnitt (unten) (Au: große schwarze Kugeln; Au/Cd: mittelgraue Kugeln; Cd: große hellgraue Kugeln; Ca: kleine graue Kugeln; Koordinationspolyeder der Ca-Atome: transparente Polyeder [31]).

Kontakt über die gemeinsame Fünfeckfläche dieser Polyeder auf insgesamt $17 + 1$ erweitert.

Der *M*-Teilverband lässt sich am einfachsten durch verknüpfte Stränge von Polyederhalbschalen beschreiben, die entstehen, wenn dem Koordinationspolyeder um Ca(2) die beiden Ca(4)-Atome entfernt werden (Abb. 4 unten). Diese geöffneten, zweifach durch Cd(2) überkappten doppelten pentagonalen Antiprismen können alternativ auch aus je drei flachen Pyramiden $M(1)\text{Cd}_4$ ($2 \times$) bzw. $\text{Au}(1)\text{Cd}(3)_4$ und den beiden Cd(2)-Kappen zusammengesetzt werden. Die Spitzen dieser flachen Pyramiden stellen dabei die einzige Gold-Lage der Struktur dar; über diese Spitzenatome erfolgt keine weitere Verknüpfung im Polyanion. Diese Atome sind demnach einseitig über vier kurze Au/*M*-Cd-Abstände von 286.4 pm (Bdg. a, s. Tabelle 8) bzw. 291.4/291.8 pm (Bdg. b und c) verknüpft, ihre Gesamtkoordinationszahl beträgt $4 + 5$ für Cd + Ca. Die flachen Pyramiden sind gemäß $(\text{Au}/M)\text{Cd}(3/4)_{4/2}$ über gegenüberliegende Cd(3/4)-Kanten zu gewellten Bändern kondensiert. Da auf je drei der Pyramiden

(d. h. eine Polyederhalbschale) zwei Cd(2)-Kappen kommen, lässt sich die Gesamtzusammensetzung der Stränge nach



formulieren und zeigt so die 11 Cd/Au-Atome pro Polyederkappe (22 pro Formeleinheit). Diese *m*-symmetrischen *M*-Stränge verlaufen entsprechend der 4_1 -Schraube der Raumgruppe alternierend in $[100]$ - und $[010]$ -Richtung auf den Höhen $z = 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$ und $\frac{3}{4}$ (s. Abb. 4 Mitte). Die Stränge sind über kurze Cd(2)-Cd(2)- (Bdg. d: 289.6 pm) bzw. Cd(3)-Cd(3)-Kontakte (Bdg. g: 282.5 pm) (*exo*-Bonds ausgehend von den Polyederschalen) mit den sechs (zwei parallel, vier senkrecht verlaufenden) Nachbarsträngen verknüpft. An den Kreuzungspunkten der Stränge befinden sich die Ca(1)-Atome mit $42m$ -Symmetrie. Die Koordinationszahlen der Cd-Atome betragen insgesamt $5 + 6$ (Cd(3)), $5 + 6$ (Cd(2)) bzw. $6 + 6$ (Cd(4)) (Tabelle 8) und liegen damit zwischen denen in CaCd_2 mit KHg_2 - ($4 + 5$) bzw. MgZn_2 -Typ ($6 + 6$).

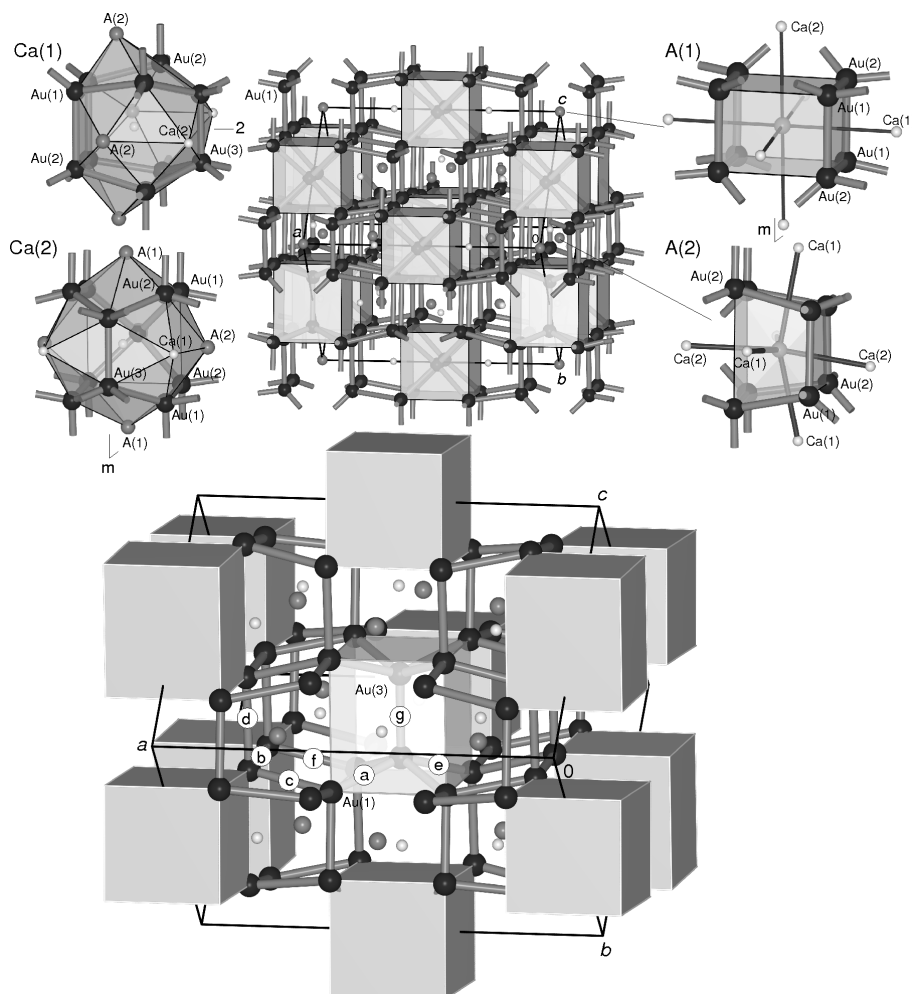


Abb. 5. Kristallstruktur von $\text{Ca}_5\text{Cd}_2\text{Au}_{10}$ (zentral) mit Koordinationspolyedern der Ca bzw. Ca/Cd(A)-Atome (links und rechts) sowie Au-Ausschnitt (unten) (Au: große schwarze Kugeln; Ca/Cd: mittelgraue Kugeln; Ca: kleine graue Kugeln; Koordinations-sphären der Ca/A-Atome bzw. Umgebung der Au(3)-Hanteln: graue Polyeder [31]).

$\text{Ca}_5\text{Cd}_2\text{Au}_{10}$: Eine neue ternäre Variante des $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ -Typs

Bei Versuchen zur Darstellung Au-reicher gemischter Ca-Cd-Auride auf dem Schnitt $\text{CaCd}_2\text{–CaAu}_2$ konnte statt der Zielverbindung $\text{CaCd}_{0.5}\text{Au}_{1.5}$ die neue ternäre Phase $\text{Ca}_5\text{Cd}_2\text{Au}_{10}$ erhalten werden, die im $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ -Typ kristallisiert. Dieser seltene Strukturtyp mit großer pseudotetragonaler Elementarzelle ist bislang nicht nur für den Muttertyp, sondern auch für die mit der Titelverbindung chemisch verwandten Phase $\text{Ca}_4\text{In}_3\text{Au}_{10}$ beschrieben [14]. Ausgehend von dieser ternären Variante ist die Besetzung der Ca- und Au-Positionen identisch, die in $\text{Ca}_4\text{In}_3\text{Au}_{10}$ mit In besetzten Lagen 4a und 8e (A(1) und A(2)) sind hier statistisch von Ca und Cd besetzt (s. Diskussion unten).

Die Koordinationspolyeder der ausschließlich von Calcium besetzten kristallographischen Lagen (Abb. 5 links) sind mit denen in CaCdAu (TiNiSi-Typ) sowohl bezüglich der Abstände als auch bezüglich der Gesamtkoordinationszahlen vergleichbar: Für Ca(1) (CN 10 + 6) liegen die kürzesten Kontakte Ca-Au bei 304.3 pm, die kürzesten Ca-Ca-Kontakte bei 348.9 pm. Ca(2) weist eine 11 + 6 Koordination auf, wobei der kürzeste Ca-Au-Abstand mit 297.0 pm vergleichsweise klein ist. In $\text{Ca}_4\text{In}_3\text{Au}_{10}$ ist der identische Abstand mit 291.5 pm jedoch nochmals deutlich geringer. Die Umgebung der beiden mit Ca und Cd (bzw. mit Zr in $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ bzw. In in $\text{Ca}_4\text{In}_3\text{Au}_{10}$) besetzten A-Lagen (Abb. 5 rechts) lässt sich jeweils als Würfel aus acht Gold-Atomen (Lagen Au(1/2)) und Oktaedern aus sechs Ca(1/2)-Lagen beschreiben. Sie ist damit typisch für kubisch innen-zentrierte

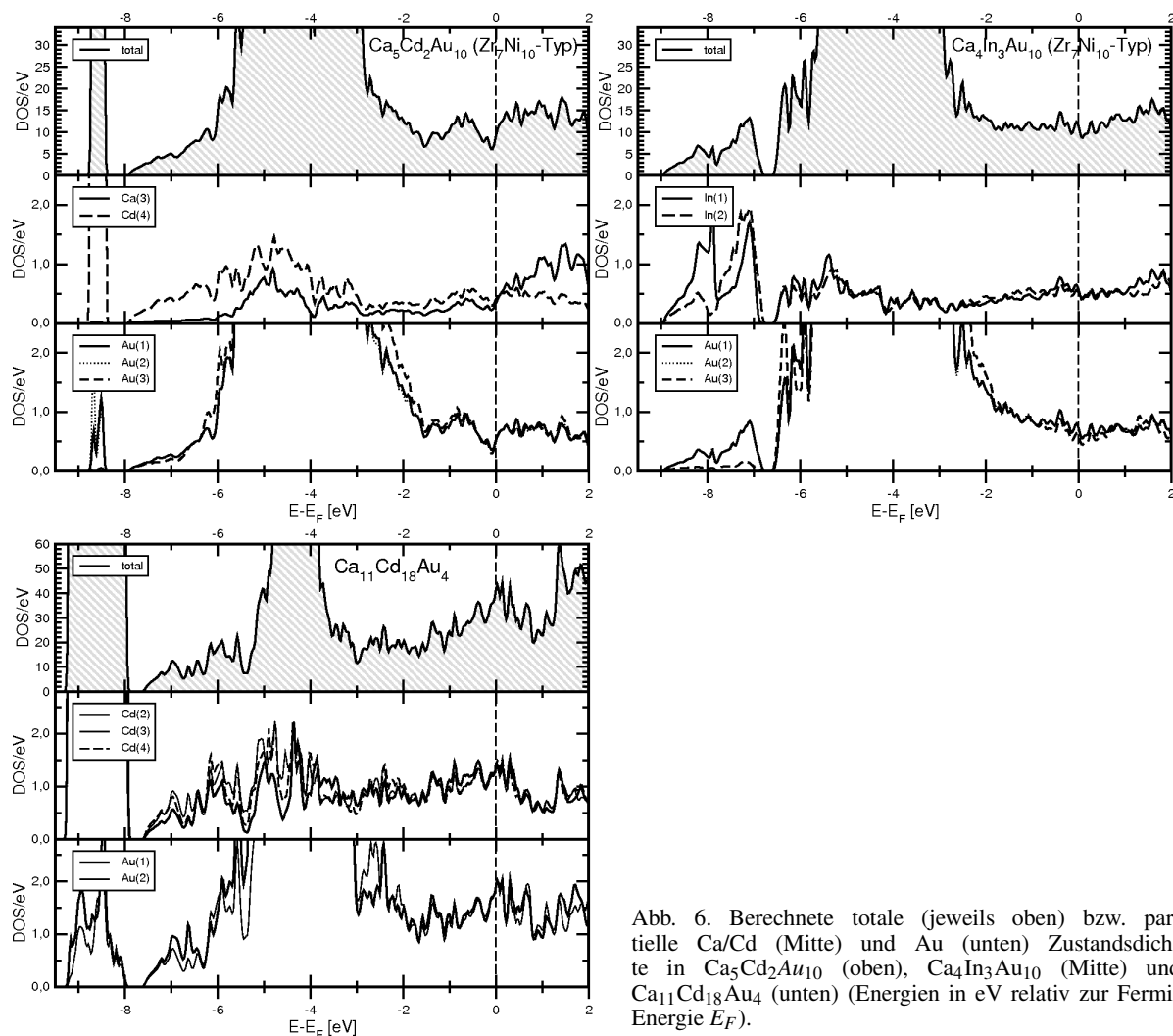


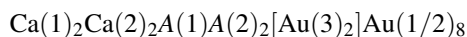
Abb. 6. Berechnete totale (jeweils oben) bzw. partielle Ca/Cd (Mitte) und Au (unten) Zustandsdichte in $\text{Ca}_5\text{Cd}_2\text{Au}_{10}$ (oben), $\text{Ca}_4\text{In}_3\text{Au}_{10}$ (Mitte) und $\text{Ca}_{11}\text{Cd}_{18}\text{Au}_4$ (unten) (Energien in eV relativ zur Fermi-Energie E_F).

Metallpackungen (β -Messing) bzw. Salze mit CsCl-Struktur.

Die Struktur von $\text{Ca}_5\text{Cd}_2\text{Au}_{10}$ wird von einem kovalenten Gold-Netzwerk dominiert: Die kürzesten Au-Au-Abstände betragen dabei 282.3 pm (Bdg. a). Ähnlich wie in AAu_2 sind die Au(1)- und Au(2)-Atome, d. h. 80% der Au-Atome insgesamt, vierbindig, wenn – wie in Abbildung 5 – Au-Au-Kontakte bis 317.8 pm (Bdg. f) berücksichtigt werden. Au(3) ist dagegen quadratisch pyramidal von je zwei Au(1)- und Au(2)-Atomen (Basisfläche der Pyramide, Bdg. a und e) und einem Au(3)-Atom (Bdg. g) umgeben (Abstände s. Tabelle 9).

Die Au(1)- und Au(2)-Atome bilden gemeinsam eine verzerrt kubisch-primitive Packung (α -Po-Typ).

In einem Achtel der somit entstehenden Würfel, die in Abbildung 5 unten grau unterlegt sind, befinden sich die Au(3)-Hanteln mit den kürzesten Au-Au-Bindungen innerhalb der Struktur (Bdg. g: 282.3 pm). Die Ca- und Cd-Atome der Lagen A(1) und A(2) besetzen je ein weiteres Viertel der verzerrten Kuben. Ca(1) (1/8) und Ca(2) (1/4) nehmen die Zentren der verbliebenen verzerrten und aufgeweiteten Au(1/2)-Würfel ein. Damit lässt sich die Gesamtzusammensetzung der Verbindung bei Division des Elementarzelleninhaltes durch vier wie folgt angeben:



Die entsprechende Gruppe-Untergruppe-Beziehung ausgehend vom Aristotyp CsCl (bzw. β -Messing) er-

fordert einen Symmetrieabstieg mit dem Gesamtdindex 96 und der Transformationsmatrix (2, 2, 0; 2, -2, 0; 0, 0, 4). Auch das Pulverdiffraktogramm der Verbindung wird durch die Reflexe der kleinen kubischen Subzelle des Aristotyps dominiert.

Die totale Zustandsdichte der berechneten elektronischen Struktur von $\text{Ca}_5\text{Cd}_2\text{Au}_{10}$ zeigt, im Unterschied zu der der Verbindung $\text{Ca}_4\text{In}_3\text{Au}_{10}$ [14], eine ausgeprägte Pseudo-Bandlücke am Fermi-Niveau (Abb. 6). In Übereinstimmung hiermit konnte keine wesentliche Phasenbreite festgestellt werden. Während die Goldteilstruktur in $\text{Ca}_5\text{Cd}_2\text{Au}_{10}$ und $\text{Ca}_4\text{In}_3\text{Au}_{10}$ vergleichbar ist und die drei kristallographisch unterschiedlichen Au-Positionen den Ni-Positionen des Muttertyps $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ entsprechen, variiert die Besetzung von zwei der vier Zr-Lagen in den beiden Ca-Phasen. Die Positionen Ca(1) und Ca(2) sind in beiden Verbindungen ausschließlich mit Calcium besetzt. Die Partialladungen nach Bader [24] dieser beiden Ca-Positionen sind mit *ca.* +1.32 bis +1.35 deutlich positiv. Auch ihre Umgebung, die aus 9 bis 10 der negativ geladenen Au-Atome besteht, ist charakteristisch für Ca-Auride. Die beiden weiteren Zr-Positionen des Muttertyps sind auch in $\text{Ca}_4\text{In}_3\text{Au}_{10}$ nicht mit Calcium, sondern ausschließlich mit Indium besetzt. Die auf FP-LAPW-Niveau berechneten Bader-Ladungen dieser beiden In-Positionen sind deutlich positiv (+0.69 bzw. +0.53) und entsprechen damit etwa In^+ . (Die EH-Rechnungen in [14] lieferten für diese beiden In-Positionen dagegen leicht negative Partialladungen). In $\text{Ca}_5\text{Cd}_2\text{Au}_{10}$ sind diese beiden Positionen statistisch mit Ca und Cd besetzt. Die Ca-reiche Lage A(1), die von acht Au-Atomen im Abstand von 292.9 bzw. 295.6 pm koordiniert ist und in der Berechnung der elektronischen Struktur als reine Ca-Lage berücksichtigt wurde, zeigt eine Bader-Ladung von +1.3, d. h. einen für Calcium in Ca-Auriden typischen Wert. Die Cd-reichere Lage A(2), die in der Bandstrukturrechnung als reine Cd-Lage behandelt wurde, weist eine Ladung von +0.30 auf.

Insgesamt ergibt sich für die hier untersuchten Auride damit ein systematischer Gang der Ladungsverteilung mit dem Cd-Gehalt: In den reinen Cadmiden wie z. B. CaCd_2 ergeben sich Bader-Ladungen für Cd von -0.60 bis -0.65. Verbindungen wie CaCdAu

mit einem mittleren Cd-Gehalt zeigen annähernd neutrales (-0.08) Cadmium entsprechend deutlich polaren Cd-Au Bindungen, die daher als Auridocamate bezeichnet werden können. In der Cd-armen Phase $\text{Ca}_5\text{Cd}_2\text{Au}_{10}$ ist die Ladung von Cd schließlich deutlich positiv, Cd besetzt für die Erdalkalimetallatome typische Positionen und vermag deren Plätze auch in statistischer Verteilung einzunehmen, so dass diese Phase als Ca/Cd-Aurid bezeichnet werden kann. Da die Elektronegativität von In und Cd mit 1.7 (nach Pauling) vergleichbar und deutlich geringer als die von Gold (2.4) ist, ergibt sich bei den In-Auriden eine analoge Reihe: CaIn_2 ist mit einer In-Ladung von -0.54 [30] ein echtes Indid, CaInAu kann als Auridoindat (In-Ladung: +0.060) und $\text{Ca}_4\text{In}_3\text{Au}_{10}$ schließlich als Ca/In-Aurid (In-Ladungen: +0.53 bis +0.69) angesprochen werden. Sowohl in den In- als auch in den hier untersuchten Cd-Auriden bleibt der Elektronenübertrag vom Calcium auf das Polyanion vergleichbar. Die Gold-Ladungen variieren daher gegenläufig mit der Cd-Ladung: In den reinen Auriden wie CaAu_2 (-0.69) und der Au-reichen Phase $\text{Ca}_5\text{Cd}_2\text{Au}_{10}$ (-0.65 bis -0.74) sind sie deutlich weniger negativ als in CaCdAu (-1.24) oder $\text{Ca}_{11}\text{Ca}_{18}\text{Au}_4$ (-1.18 bis -1.27).

Einerseits ist in den hier untersuchten Ca/Sr-Cd-Auriden – wie auch in den entsprechenden In-Auriden – bedingt durch die ähnlichen metallischen Radien und die vergleichsweise großen Elektronegativitäten von Indium bzw. Cadmium und Gold die Ausbildung kovalenter *M*-Au-Polyanionen mit ausgeprägten bindungskritischen Punkten auf den Cd/In-Au-Verbindungsachsen möglich. Andererseits macht sich die Elektronegativitätsdifferenz zwischen den weniger elektronegativen In- bzw. Cd-Bindungspartnern und dem deutlich elektronegativeren Gold in erhöhten Polaritäten der *M*-Au-Bindungen bemerkbar, die bei *M*:Au-Verhältnissen von 1:1 zu Auridometallaten, bei geringen In/Cd-Gehalten schließlich bereits zu Ca/Cd/In-Auriden führt.

Dank

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

- [1] P. Villars, L. D. Calvert, (Hrsg.), *Pearsons Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, (2. Ausgabe, American Society for Metals) **1991**.
- [2] M. L. Fornasini, F. Merlo, *Z. Kristallogr.* **2006**, *221*, 382.
- [3] F. Merlo, M. Pani, M. L. Fornasini, *Acta Crystallogr.* **2005**, C 368.
- [4] W. Harms, M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 177.
- [5] G. A. Landrum, R. Hoffmann, J. Evers, H. Boysen, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5754.
- [6] G. Nussli, K. Polborn, J. Evers, G. A. Landrum, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6922.
- [7] R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Z. Kristallogr.* **2001**, *216*, 127.
- [8] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, **1960**.
- [9] W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley Interscience, **1972**.
- [10] W. Harms, I. Dürr, M. Daub, C. Röhr, in *16th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements*, Dresden, **2008**, 241.
- [11] W. Harms, I. Dürr, M. Daub, C. Röhr, in Vorbereitung.
- [12] U. Zachwieja, *J. Alloys Compd.* **1996**, *235*, 12.
- [13] W. Köster, J. Meixner, *Z. Metallk.* **1965**, *56*, 695.
- [14] Q. Lin, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8722.
- [15] G. Bruzzone, *Gazzetta Chimica Italiana* **1972**, *102*, 234.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXL-97 – Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
- [17] D. Kußmann, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Z. anorg. allg. Chem.* **1998**, *624*, 1727.
- [18] R. Mishra, R. Pöttgen, R.-D. Hoffmann, D. Kaczorowski, H. Piotrowski, P. Mayer, C. Rosenhahn, B. D. Mosel, *Z. anorg. allg. Chem.* **2001**, *627*, 1283.
- [19] G. M. Sheldrick, SHELXS-97 – Program for the Solution of Crystal Structures. University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
- [20] E. Gelato, E. Parthé, STRUCTURE TIDY: Program to standardize structure data. University Geneva (Switzerland) **1986**.
- [21] 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 420571 ($\text{Ca}_{11}\text{Cd}_{18.6}\text{Au}_{3.4}$), CSD 420572 ($\text{Ca}_{11}\text{Cd}_{18}\text{Au}_4$), CSD 420573 ($\text{Ca}_5\text{Cd}_2\text{Au}_{10}$), CSD 420574 (CaCdAu), CSD 420575 ($\text{CaCd}_{0.76}\text{Au}_{1.24}$), CSD 420576 (CaCd_2 , KHg_2 -Typ), CSD 420577 (CaCd_2 , MgZn_2 -Typ), CSD 420578 ($\text{SrCd}_{0.45}\text{Au}_{1.55}$), CSD 420579 (SrCd_2) und CSD 420580 ($\text{SrCd}_{0.86}\text{Au}_{1.14}$) angefordert werden (E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de).
- [22] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [23] 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. TU Wien, Wien (Austria), ISBN3-9501031-1-2, **2006**.
- [24] R. W. F. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. International Series of Monographs on Chemistry, Clarendon Press, Oxford **1994**.
- [25] W. Harms, C. Röhr, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2007**, *24*, 2146.
- [26] W. Harms, C. Röhr, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2006**, *23*, 160.
- [27] S. Kal, E. Stoyanov, J.-P. Belieres, T. L. Groy, R. Norrestam, U. Häussermann, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 3016.
- [28] C. P. Gómez, S. Lidin, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4161; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4037.
- [29] G. Cordier, E. Czech, H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* **1986**, *118*, 57.
- [30] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 338.
- [31] L. W. Finger, M. Kroecker, B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 188.
- [32] X-SHAPE (version 1.01), Crystal Optimization for Numerical Absorption Correction, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Deutschland) **2005**.