Synthese und Kristallstrukturen von Seltenerdmetall-Antimoniden des Palladiums

Synthesis and Crystal Structures of Antimonides of Rare-Earth Metals and Palladium

Anette Imre und Albrecht Mewis

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II, Heinrich-Heine-Universität, Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf, Germany

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Mewis. E-mail: Albrecht.Mewis@uni-duesseldorf.de

Z. Naturforsch. **61b,** 17 – 22 (2006); eingegangen am 18. November 2005

The new compounds $Pr_3Pd_6Sb_5$ ($a = 13.442(3)$, $b = 4.442(1)$, $c = 9.994(2)$ Å), $Nd_3Pd_6Sb_5$ ($a = 13.412(3)$, $b = 4.431(1)$, $c = 9.962(2)$ Å), and $Gd_3Pd_6Sb_5$ ($a = 13.293(2)$, $b = 4.397(1)$, $c = 9.881(2)$ Å) are isotypic and crystallize with the $Ce_3Pd_6Sb_5$ type structure (*Pmmn*; $Z = 2$). The rare-earth metal atoms are arranged in form of three pseudo-body-centered subcells, whereas Pd and Sb atoms form a three-dimensional arrangement derived from the well-known $ThCr_2Si_2$ and $CaBe_2Ge_2$ structures. GdPdSb ($a = 4.566(1)$, $c = 7.444(1)$ Å) and DyPdSb ($a = 4.545(1)$, $c = 7.354(1)$ Å) crystallize with an ordered variant of the $CaIn_2$ type structure ($P6_3mc$; $Z = 2$), also called as LiGaGe type, with slightly puckered hexagon nets of Pd and Sb atoms, which trigonally coordinate each other. In this series a decreasing radius of the rare-earth metal allows a tetrahedral non-metal environment of the Pd atoms and accordingly ScPdSb ($a = 6.310(1)$ Å) forms the MgAgAs type structure ($F\bar{4}3m$; $Z = 4$), a filled variant of the sphalerite type. The antimonides were prepared by heating mixtures of the elements at 600 °C and subsequent annealing at 900 – 1100 °C. Their structures have been determined by single-crystal X-ray methods.

Key words: Antimonides, Rare-Earth Metals, Palladium, Crystal Structures

Einleitung

Ternäre Erdalkali- und Seltenerdmetallphosphide und -arsenide des Palladiums sind in recht großer Zahl bekannt und kristallisieren in den unterschiedlichsten Kristallstrukturen [1]. Eine vergleichbare Vielfalt ist bei den entsprechenden Antimoniden nicht zu beobachten. Hier dominieren bei den bisher publizierten Verbindungen neben einigen anderen Formeltypen [2 – 6] zwei Zusammensetzungen: Zum einen existiert eine Reihe von *A*PdSb-Verbindungen mit *A* = Erdalkali- oder Seltenerdmetall [7 – 10], deren Kristallstrukturen in starkem Maße von geometrischen Faktoren bestimmt werden; sie bilden den TiNiSi-, $CaIn_2$- oder MgAgAs-Typ. Zum anderen gibt es einige Antimonide mit 1:2:2-Stöchiometrie – ebenfalls mit einem Erdalkali- oder Seltenerdmetall als Elektronendonor [11, 12]. Für deren Kristallstrukturen wurde der $ThCr_2Si_2$- oder $CaBe_2Ge_2$-Typ postuliert bzw. per Strukturbestimmung festgestellt. Zu erwähnen ist außerdem $Ce_3Pd_6Sb_5$ [13], dessen Aufbau sich vom $CaBe_2Ge_2$-Typ ableiten läßt. Im Zuge unserer Untersuchungen der betreffenden Dreistoffsysteme haben wir überprüft, inwieweit Cer in $Ce_3Pd_6Sb_5$ durch andere Seltenerdmetalle zu ersetzen ist, was zur Synthese von $Pr_3Pd_6Sb_5$, $Nd_3Pd_6Sb_5$ sowie $Gd_3Pd_6Sb_5$ führte. Desweiteren haben wir die Kristallstrukturen von GdPdSb [9] und DyPdSb [9, 14] an Hand von Einkristalldaten neu bestimmt sowie ScPdSb dargestellt und strukturell charakterisiert.

Ergebnisse und Diskussion

$Pr_3Pd_6Sb_5$, $Nd_3Pd_6Sb_5$, $Gd_3Pd_6Sb_5$

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen an Einkristallen zeigten, daß die drei Antimonide isotyp sind, und machten aufgrund der ermittelten Gitterparameter schon früh eine Analogie zum $Ce_3Pd_6Sb_5$-Typ [13] wahrscheinlich. Dies bestätigten die Verfeinerungszyklen, die mit den in den Tabellen 1 – 3 aufgeführten Parametern abgeschlossen wurden.

Die Kristallstruktur wird von drei pseudo-innenzentrierten Subzellen aufgebaut, die von den Seltenerdmetallatomen begrenzt werden und sich vom $CaBe_2Ge_2$-Typ ableiten lassen, in dem z. B. $EuPd_2Sb_2$ [11] kristallisiert. Bei diesem – es handelt sich um eine Be-

0932–0776 / 06 / 0100–0017 $ 06.00 © 2006 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 1. Kristallographische Daten von $Ln_3Pd_6Sb_5$ (*Ln*: Pr, Nd, Gd) und ihre Bestimmung.

	$Pr_3Pd_6Sb_5$	$Nd_3Pd_6Sb_5$	$Gd_3Pd_6Sb_5$
Raumgruppe	*Pmmn*	*Pmmn*	*Pmmn*
Diffraktometer	AED	AED	$P3/P2_1$
Gitterparameter [Å]	$a = 13{,}442(3)$	$a = 13{,}412(3)$	$a = 13{,}293(2)$
	$b = 4{,}442(1)$	$b = 4{,}431(1)$	$b = 4{,}397(1)$
	$c = 9{,}994(2)$	$c = 9{,}962(2)$	$c = 9{,}881(2)$
Formeleinheiten/ Zelle	$Z = 2$	$Z = 2$	$Z = 2$
Röntg. Dichte [g/cm^3]	9,294	9,424	9,884
Meßbereich	$4^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$	$4^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$	$4^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$
Absorptions-korrektur	ψ-scan	ψ-scan	ψ-scan
Anzahl der Reflexe	1859	2800	2920
symmetrieunabh.	1498	1482	1461
mit $I \geq 2\sigma(I)$	1025	1094	959
R_{int}	0,039	0,052	0,076
R_1	0,053	0,035	0,038
wR_2 (alle Reflexe)	0,114	0,074	0,079

Tab. 2. $Ln_3Pd_6Sb_5$ (*Ln*: Pr, Nd, Gd): Lage- und äquivalente Auslenkungsparameter [pm^2]; besetzte Punktlagen: $2a$ ($1/4$, $1/4$, z); $2b$ ($1/4$, $3/4$, z); $4f$ (x, $1/4$, z).

		$Pr_3Pd_6Sb_5$	$Nd_3Pd_6Sb_5$	$Gd_3Pd_6Sb_5$
2 *Ln*1 auf $2a$	z	0,7576(1)	0,7574(1)	0,7570(1)
	U_{eq}	88(3)	90(2)	91(2)
4 *Ln*2 auf $4f$	x	0,5737(1)	0,5732(1)	0,5694(1)
	z	0,7550(1)	0,7555(1)	0,7563(1)
	U_{eq}	81(2)	81(1)	81(1)
4 Pd1 auf $4f$	x	0,4106(1)	0,4102(1)	0,4085(1)
	z	0,0091(1)	0,0098(1)	0,0132(1)
	U_{eq}	119(3)	123(2)	121(2)
2 Pd2 auf $2b$	z	0,0175(2)	0,0183(1)	0,0243(2)
	U_{eq}	119(4)	125(2)	131(3)
4 Pd3 auf $4f$	x	0,5675(1)	0,5675(1)	0,5697(1)
	z	0,3979(1)	0,3984(1)	0,3977(1)
	U_{eq}	138(3)	141(2)	165(2)
2 Pd4 auf $2b$	z	0,4751(2)	0,4728(1)	0,4599(3)
	U_{eq}	145(4)	151(3)	279(5)
4 Sb1 auf $4f$	x	0,3759(1)	0,3757(1)	0,3765(1)
	z	0,4763(1)	0,4757(1)	0,4748(1)
	U_{eq}	107(3)	105(2)	115(2)
4 Sb2 auf $4f$	x	0,5871(1)	0,5874(1)	0,5892(1)
	z	0,1373(1)	0,1376(1)	0,1371(1)
	U_{eq}	92(2)	94(2)	98(2)
2 Sb3 auf $2a$	z	0,1721(1)	0,1745(1)	0,1835(2)
	U_{eq}	107(4)	109(2)	114(3)

setzungsvariante des $ThCr_2Si_2$-Typs – sind bezogen auf $EuPd_2Sb_2$ $PdSb_4$- und $SbPd_4$-Tetraederschichten entlang [001] so angeordnet, daß innerhalb und zwischen den Schichten keine Sb-Sb-, sondern nur Pd-Sb-Bindungen möglich sind. Dadurch wird ein relativ starres PdSb-Gerüst gebildet, in dessen Lücken sich die Atome des elektropositiven Metalls *Ln* – in diesem Fall

Tab. 3. $Ln_3Pd_6Sb_5$ (*Ln*: Pr, Nd, Gd): Ausgewählte Atomabstände [Å].

	$Pr_3Pd_6Sb_5$	$Nd_3Pd_6Sb_5$	$Gd_3Pd_6Sb_5$
*Ln*1 - 2 Pd1	3,313(2)	3,307(1)	3,293(1)
2 Pd2	3,418(2)	3,415(1)	3,437(2)
4 Pd3	3,656(1)	3,648(1)	3,594(1)
2 Pd4	3,592(2)	3,598(1)	3,667(2)
2 Sb1	3,281(2)	3,274(1)	3,257(2)
4 Sb2	3,291(1)	3,280(1)	3,240(1)
*Ln*2 - 2 Pd1	3,246(1)	3,229(1)	3,180(1)
1 Pd1	3,355(2)	3,345(1)	3,320(1)
1 Pd2	3,284(2)	3,271(1)	3,235(1)
2 Pd3	3,297(1)	3,290(1)	3,250(1)
1 Pd3	3,570(2)	3,559(1)	3,543(2)
1 Pd4	3,303(2)	3,286(1)	3,214(2)
2 Sb1	3,277(1)	3,269(1)	3,250(1)
2 Sb2	3,281(1)	3,268(1)	3,222(1)
2 Sb3	3,329(1)	3,320(1)	3,310(1)
Pd1 - 2 Pd2	3,098(1)	3,088(1)	3,047(1)
2 Sb2	2,660(1)	2,658(1)	2,653(1)
1 Sb2	2,697(2)	2,696(1)	2,696(1)
1 Sb3	2,704(2)	2,704(1)	2,696(2)
Pd2 - 2 Sb2	2,681(2)	2,677(1)	2,668(1)
2 Sb3	2,705(2)	2,707(1)	2,703(2)
Pd3 - 1 Pd4	2,762(2)	2,763(1)	2,780(2)
2 Sb1	2,663(1)	2,657(1)	2,633(1)
1 Sb1	2,692(2)	2,685(1)	2,678(2)
1 Sb2	2,618(2)	2,612(1)	2,588(2)
Pd4 - 4 Sb1	2,792(1)	2,784(1)	2,772(1)

also Eu-Atome – befinden (s. Abb. 1, oben). Die Elementarzelle der drei neuen Antimonide setzt sich entlang [100] aus drei solcher $CaBe_2Ge_2$-analogen Einheiten zusammen, bei denen zwar die Anordnung der *Ln*-Atome und die $PdSb_4$-Tetraederschicht, wenn auch etwas verzerrt, erhalten bleiben, bei denen aber die ursprüngliche $SbPd_4$- Schicht auf Grund eines fehlenden Sb-Atoms pro Formeleinheit nun eine merklich andere Form besitzt (s. Abb. 1, unten).

Die beiden kristallographisch unterschiedlichen *Ln*-Atome haben zwar mit 16 die gleiche Anzahl nächster Nachbarn, aber verschiedene Koordinationspolyeder. Diese werden von zehn Pd- und sechs Sb-Atomen in Form von zwei verzerrten tetragonalen Prismen gebildet, die um 45° gegeneinander verdreht sind (*Ln*1) bzw. von jeweils acht Pd- und Sb-Atomen als unregelmäßiges Polyeder aufgebaut (*Ln*2). Von letzteren sind allerdings zwei mit 3,77 – 3,85 Å recht weit vom Zentralatom entfernt. Die Pd1- und Pd2-Atome bilden zusammen mit den Sb2- und Sb3-Atomen die für den $CaBe_2Ge_2$-Typ charakteristische Schicht aus kantenverknüpften $PdSb_4$-Tetraedern. Die Pd-Sb-Abstände reichen von 2,65 bis 2,71 Å und liegen damit im Be-

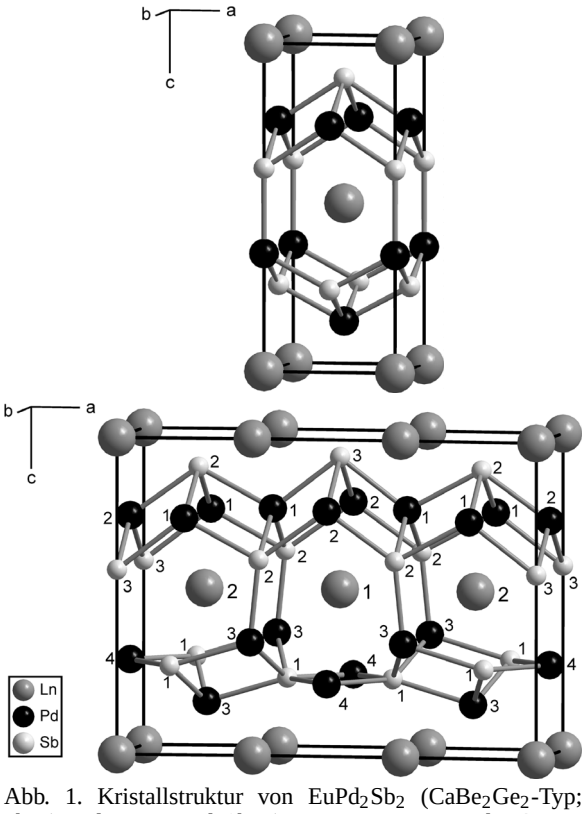

Abb. 1. Kristallstruktur von $EuPd_2Sb_2$ ($CaBe_2Ge_2$-Typ; oben) und von $Ln_3Pd_6Sb_5$ (unten; Numerierung der Atome s. Tab. 2.) (Ursprung der Zellen jeweils um 1/4, 1/4, ∼ 3/4 verschoben).

reich der Summe kovalenter Radien von 2,67 Å [15]. Weiterhin sind diese beiden Pd-Atome jeweils noch von vier *Ln*- und vier weiteren Pd-Atomen umgeben, zu letzteren beträgt der Abstand aber mindestens 3,05 Å. Sie mögen demzufolge zwar noch zur Koordinationssphäre zu zählen sein, merkliche Metall-Metall-Wechselwirkungen sind aber kaum zu diskutieren. Dies ist bei den Pd3- und Pd4-Atomen deutlich anders: ihre nächsten Pd-Nachbarn befinden sich in einem Abstand von 2,76 Å bzw. 2,78 Å, was nur unwesentlich über dem im Metall liegt (2,75 Å). Auch das Pd3-Atom wird von Sb-Atomen verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei ein Sb-Atom zur darüber- bzw. darunterliegenden $PdSb_4$-Tetraederschicht gehört. Beim $CaBe_2Ge_2$-Typ wären die Pd-Atome an dieser Stelle quadratisch pyramidal koordiniert. Die $Pd(3)Sb_4$-Tetraeder sind untereinander längs [010] kantenverknüpft und mit den $Pd(1,2)Sb_4$-Tetraedern längs [001] über gemeinsame Sb2-Atome eckenverknüpft. In Richtung der *a*-Achse wird der Kontakt über die verzerrt quadratisch planar von Antimon umgebenen Pd4-Atome herge-

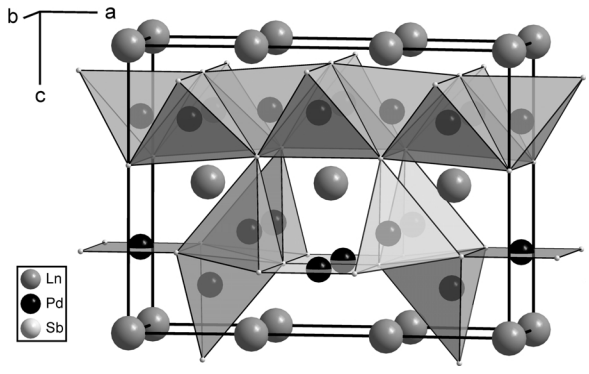

Abb. 2. $Ln_3Pd_6Sb_5$: Koordination der Pd-Atome (Ursprung der Zelle um 1/4, 1/4, ∼ 3/4, verschoben).

stellt, dessen Abstände zu den vier Sb1-Atomen 2,77-2,79 Å betragen (s. Abb. 2). Zur Koordinationssphäre der Sb-Atome zählen 10 (Sb2), 11 (Sb1) bzw. 12 (Sb3) nächste Nachbarn. Sb-Sb-Wechselwirkungen sind allerdings auszuschließen, da die betreffenden Distanzen ausnahmslos mehr als 3,33 Å betragen. Insgesamt stützen die vorliegenden Atomabstände die Auffassung, daß die Kristallstruktur vor allen Dingen von Pd-Sb- sowie Pd-Pd-Bindungen getragen wird. Sie kann demzufolge als ein dreidimensionales Pd-Sb-Netzwerk beschrieben werden, in dessen Lücken sich die *Ln*-Atome befinden.

Verbindungen der Zusammensetzung $LnPd_2Sb_2$ mit *Ln* = La-Eu sind bereits in der Literatur beschrieben worden. Demnach kristallisert $EuPd_2Sb_2$ im $CaBe_2Ge_2$-Typ, den die Autoren auch für die übrigen vier Antimonide vermuten, dies aber mit dem Hinweis verbinden, daß insbesondere die Präparate mit *Ln* = Pr, Nd, Sm nicht frei von Fremdphasen waren [11]. Bei der Auftragung der Zellvolumina fällt eine ungewöhnlich starke Verringerung (6,9%) beim Übergang von $LaPd_2Sb_2$ zu $CePd_2Sb_2$ ins Auge, die bei den analogen Arseniden und Phosphiden nicht auftritt. Es wäre demnach denkbar, daß es sich bei $LnPd_2Sb_2$ mit *Ln* = Ce-Sm tatsächlich um $Ln_3Pd_6Sb_5$ handelt, zumal die angegebenen Zellvolumina etwa ein Drittel von $Ce_3Pd_6Sb_5$ bzw. der hier beschriebenen Antimonide betragen.

GdPdSb, DyPdSb, ScPdSb

Bei weiteren Untersuchungen der betreffenden Dreistoffsysteme fielen auch Einkristalle von GdPdSb und DyPdSb an, die jeweils ein hexagonales Beugungsmuster lieferten. Pulveruntersuchungen zufolge kristalliert GdPdSb im $CaIn_2$-Typ mit einer sta-

Tab. 4. Kristallographische Daten von GdPdSb und DyPdSb.

		GdPdSb	DyPdSb
Raumgruppe		$P6_3mc$	$P6_3mc$
Diffraktometer		$P3/P2_1$	$P3/P2_1$
Gitterparameter* [Å]		$a = 4{,}566(1)$	$a = 4{,}545(1)$
		$c = 7{,}444(1)$	$c = 7{,}354(1)$
Formeleinheiten/Zelle		$Z = 2$	$Z = 2$
Röntg. Dichte [g/cm^3]		9,523	9,862
Meßbereich		$5° \leq 2\theta \leq 80°$	$5° \leq 2\theta \leq 80°$
Absorptionskorrektur		ψ-scan	ψ-scan
Anzahl der Reflexe		965	1255
symmetrieunabh.		189	353
mit $I \geq 2\sigma(I)$		173	310
R_{int}		0,063	0,055
R_1		0,022	0,031
wR_2 (alle Reflexe)		0,053	0,073
besetzte Punktlagen: 2*a* (0, 0, *z*); 2*b* (1/3, 2/3, *z*)			
Lage- und äquivalente Auslenkungsparameter [pm^2]:			
2 *Ln* auf 2*a*	*z*	0,0000**	0,0000**
	U_{eq}	64(1)	67(2)
2 Pd auf 2*b*	*z*	0,3199(2)	0,3250(2)
	U_{eq}	114(2)	100(3)
2 Sb auf 2*b*	*z*	0,7249(2)	0,7240(2)
	U_{eq}	57(2)	62(2)

* GdPdSb: $a = 4{,}566$ Å, $c = 7{,}453$ Å [9]; DyPdSb: $a = 4{,}526$ Å, $c = 7{,}325$ Å [14]; ** fixiert.

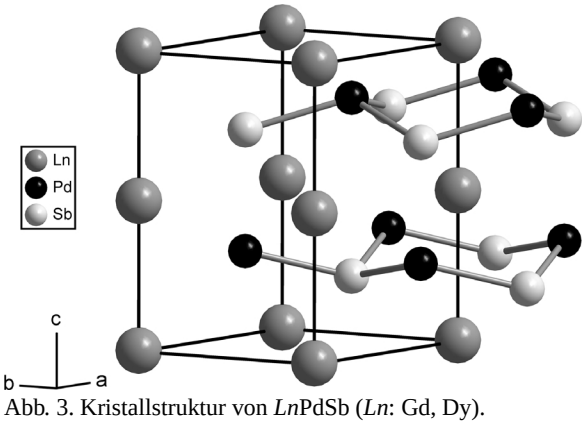

Abb. 3. Kristallstruktur von *Ln*PdSb (*Ln*: Gd, Dy).

tistischen Pd/Sb-Verteilung (Raumgruppe $P6_3/mmc$), während von denselben Autoren [9] für DyPdSb der MgAgAs-Typ (Raumgruppe $F\bar{4}3m$) angegeben wird. Spätere Pulveruntersuchungen von Malik und Androja [14] zeigten, daß DyPdSb dimorph ist, wobei für die zweite Modifikation wiederum der $CaIn_2$-Typ mit statistischer Pd/Sb-Verteilung angenommen wurde. Unsere auf der Basis von Einkristalldaten durchgeführten Strukturbestimmungen ergaben zweifelsfrei, daß bei beiden Antimoniden die Pd- und Sb-Atome die betreffenden Positionen geordnet besetzen und dies in Raumgruppe $P6_3mc$ zu beschreiben ist (s. Tabn. 4 – 5).

Tab. 5. Ausgewählte Atomabstände [Å] von GdPdSb und DyPdSb.

	GdPdSb	DyPdSb
Ln - 3 Pd	2,958(1)	2,923(1)
3 Pd	3,552(1)	3,549(1)
3 Sb	3,123(1)	3,098(1)
3 Sb	3,338(1)	3,317(1)
Pd - 3 Sb	2,729(1)	2,727(1)
1 Sb	3,015(2)	2,934(2)

Tab. 6. Kristallographische Daten von ScPdSb.

Raumgruppe		$F\bar{4}3m$
Diffraktometer		$P3/P2_1$
Gitterparameter [Å]		$a = 6{,}310(1)$
Formeleinheiten/Zelle		$Z = 4$
Röntg. Dichte [g/cm^3]		7,220
Meßbereich		$5° \leq 2\theta \leq 80°$
Anzahl der Reflexe		751
symmetrieunabh.		106
mit $I \geq 2\sigma(I)$		106
R_{int}		0,041
R_1		0,014
wR_2 (alle Reflexe)		0,024
Lage- und äquivalente Auslenkungsparameter [pm^2]:		
4 Sc auf 4*b*	1/2, 1/2, 1/2,	$U_{eq} = 56(3)$
4 Pd auf 4*c*	1/4, 1/4, 1/4,	$U_{eq} = 65(1)$
4 Sb auf 4*a*	0, 0, 0	$U_{eq} = 60(2)$
Atomabstände [Å]:		
Sc - 4 Pd	2,732(1)	Pd - 4 Sb 2,732(1)
6 Sb	3,155(1)	

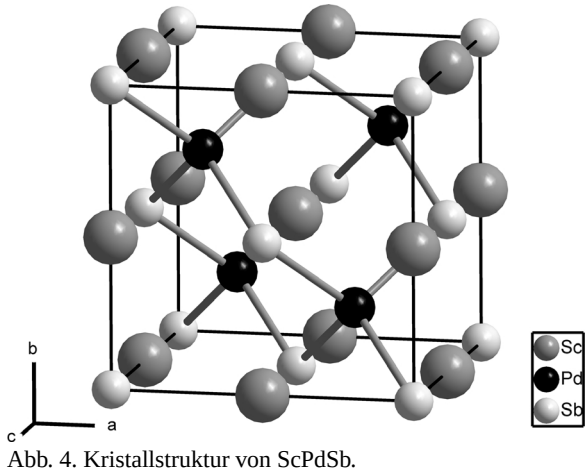

Abb. 4. Kristallstruktur von ScPdSb.

GdPdSb und DyPdSb kristallisieren in einer Struktur, die auch als LiGaGe-Typ [16] bezeichnet wird und in Abb. 3 dargestellt ist. Sie kann als leicht verzerrte Ordnungsvariante des Ni_2In-Typs (ZrBeSi-Typ) verstanden werden, der von zahlreichen Verbindungen wie z. B. SrPdAs [17] gebildet wird. Beiden Strukturen gemeinsam sind Pd*X*-Sechsecknetze (*X*: As, Sb), die längs [001] so gestapelt sind, daß sich Pd- und *X*-Atome abwechseln. Während aber bei SrPdAs plana-

re Netze vorliegen, sind sie bei GdPdSb und DyPdSb etwas gewellt. Die Auslenkung der Atome ist allerdings so moderat, daß zwischen den Pd- und Sb-Atomen übereinanderliegender Schichten nur schwache kovalente Bindungen zu diskutieren sind. Die Pd-Sb-Bindungslängen *innerhalb* der Schichten sind mit 2,73 Å nur unwesentlich länger als die Summe kovalenter Radien, *zwischen* den Schichten betragen sie dagegen 3,02 Å (Gd) bzw. 2,93 Å. Sie würden sich aber, gleiche *c*-Achse vorausgesetzt, bei planaren Netzen auf 3,72 Å bzw. 3,68 Å vergrößern. Das zeigt die Tendenz derartiger Verbindungen, beim Übergangsmetall von einer planaren Dreier- zu einer tetraedrischen Viererkoordination zu gelangen, sofern die Atomgrößen dies zulassen. Ein solches Verhalten, das in hohem Maße vom Radienquotienten r_A/r_{MX} gesteuert wird ($r_{A:}$: Atomradius; r_{MX}: Mittelwert der kovalenten Radien) [18], zeigt sich u. a. deutlich bei den Seltenerdmetallverbindungen *Ln*Pd*X* mit *X* = P [19] und As [20]. Werden in GdPdSb bzw. DyPdSb die Atome der Seltenerdmetalle durch kleinere ersetzt, sollten auch zwischen den Schichten kovalente Pd-Sb-Bindungen möglich sein, verbunden mit einem Wechsel zur idealen Tetraedergeometrie, wie dies bei z. B. MgPdSb der Fall ist [7]. Im Einklang damit kristallisiert auch ScPdSb im MgAgAs-Typ, was durch eine Strukturbestimmung belegt werden konnte (s. Tab. 6). Wie Abb. 4 zeigt, bilden die Pd- und Sb-Atome eine Zinkblendestruktur, in deren Oktaederlücken sich die Sc-Atome befinden.

Experimenteller Teil

Zur Darstellung von Pulverpräparaten wurden die Elementgemenge mit einer der Formel entsprechenden Zusammensetzung zunächst auf 600 °C erhitzt (Korundtiegel, Quarzglasampulle, Argonatmosphäre). Die nach dieser ersten Umsetzung noch inhomogenen Reaktionsprodukte wurden unter Argonschutzgas zerrieben und anschließend jeweils 60 h bei 900 sowie 1100 °C getempert. Abschließend wurden die Präparate für 200 h bei 1050 °C gehalten und mit 10°/h abgekühlt. Die Diffraktogramme (Huber G600; Cu-$K_{\alpha 1}$; Si als externer Standard; a = 5,4301 Å) der metallisch grau glänzenden, luft- und feuchtigkeitsunempfindlichen Verbindungen zeigten bei $Nd_3Pd_6Sb_5$ einige schwache Reflexe, die sich nicht zuordnen ließen. Die DyPdSb-Präparate enthielten neben der hexagonalen auch geringe Anteile der kubischen Phase; die gleiche Beobachtung machten seinerzeit auch Malik und Androja [14].

Die für die Strukturbestimmung verwendeten Einkristalle wurden aus den betreffenden Pulverpräparaten ausgelesen. Lediglich von ScPdSb wurden Einkristalle durch Umsetzen des Elementgemenges bei 700 °C in Pb-Schmelzen gezüchtet (30 h; 20-fach molarer Pb-Überschuß). Nach dem Weglösen der Metallmatrix mit einem Gemisch aus H_2O_2 (30%) und Eisessig blieben metallisch graue Kristalle der Zielverbindung zurück. Die Einkristalle wurden nach einer Voruntersuchung (Präzessions-Kamera) auf einem Vierkreisdiffraktometer (P3/$P2_1$ Fa. Siemens; AED2, Fa. Stoe) vermessen (Mo-K_α; Graphitmonochromator; variabler $\omega/2\theta$-scan), wobei Absorptionseinflüße mit Hilfe von ψ-scans korrigiert wurden. Zur Strukturlösung und der anschließenden Optimierung freier Parameter wurde das Programmsystem SHELXL-97 [21] herangezogen. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der CSD-Hinterlegungsnummern 415949 ($Pr_3Pd_6Sb_5$), 415948 ($Nd_3Pd_6Sb_5$), 415947 ($Gd_3Pd_6Sb_5$), 415946 (GdPdSb), 415945 (DyPdSb) sowie 415944 (ScPdSb) angefordert werden.

Dank

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie.

[1] P. Villars, L. D. Calvert, Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Compounds, American Society for Metals, Materials Park, OH 44073, 2nd ed. (1991).
[2] D. Johrendt, C. Lux, A. Mewis, Z. Naturforsch. **51b**, 1213 (1996).
[3] M. Kolenda, M. Hofmann, J. Leciejewicz, B. Penc, A. Szytuła, A. Zygmunt, J. Alloys Compds. **315**, 22 (2001).
[4] S. J. Mikhaluto, Yu. A. Mozharivsky, Yu. B. Kuz'ma, Dopov Nats. Akad. Nauk Ukr. **10**, 108 (1998).
[5] R. A. Gordon, F. J. DiSalvo, R. Pöttgen, N. E. Brese, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **92**, 2167 (1996).
[6] R. A. Gordon, F. J. DiSalvo, Z. Naturforsch. **51b**, 52 (1996).
[7] J. Drews, U. Eberz, H.-U. Schuster, J. Less-Common Met. **116**, 271 (1986).
[8] D. Johrendt, A. Mewis, Z. Anorg. Allg. Chem. **618**, 30 (1992).
[9] R. Marazza, D. Rossi, R. Ferro, J. Less-Common Met. **75**, P25 (1980).
[10] R. Mishra, R. Pöttgen, R.-D. Hoffmann, T. Fickenscher, M. Eschen, H. Trill, B. D. Mosel, Z. Naturforsch. **57b**, 1215 (2002).
[11] W. K. Hofmann, W. Jeitschko, Monatsh. Chem. **116**, 569 (1985).

[12] A. Mewis, Z. Anorg. Allg. Chem. **536**, 7 (1986).
[13] R. A. Gordon, F. J. DiSalvo, R. Pöttgen, J. Alloys Compds. **228**, 16 (1995).
[14] S. K. Malik, D. T. Adroja, J. Magn. Magn. Mater. **102**, 42 (1991).
[15] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Auflage, S. 379, Verlag Chemie, Weinheim (1976).
[16] W. Bockelmann, H. Jacobs, H.-U. Schuster, Z. Anorg. Allg. Chem. **410**, 233 (1974).
[17] D. Johrendt, R. Miericke, A. Mewis, Z. Naturforsch. **51b**, 905 (1996).
[18] G. Wenski, A. Mewis, Z. Anorg. Allg. Chem. **543**, 49 (1986).
[19] D. Johrendt, A. Mewis, Z. Naturforsch. **45b**, 1262 (1990).
[20] D. Johrendt, A. Mewis, J. Alloys Compds. **183**, 210 (1992).
[21] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen (1997).