Kristallstrukturen mit Bausteinen des $CaBe_2Ge_2$-Typs – Die Verbindungen $Sm_2Pt_6P_3$ und $Ca_2Pd_3Sb_4$

Crystal Structures with $CaBe_2Ge_2$-Type Units – The Compounds $Sm_2Pt_6P_3$ and $Ca_2Pd_3Sb_4$

Anette Imre[a], Dirk Johrendt[b] und Albrecht Mewis[a]

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

[b] Department Chemie und Biochemie, Ludwig-Maximilians-Universität, Butenandtstraße 5 – 13, D-81377 München, Germany

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

Z. Naturforsch. **61b,** 672 – 676 (2006); eingegangen am 18. Januar 2006

Professor Wolfgang Jeitschko zum 70. Geburtstag gewidmet

Single crystals of $Sm_2Pt_6P_3$ ($a = 4.095(1)$, $c = 45.313(9)$ Å) were prepared by heating the elements in a melt of NaCl/KCl at 1100 °C. The compound crystallizes with a new tetragonal type of structure ($I4_1/amd$; $Z = 4$) consisting of units which correspond to the $CaBe_2Ge_2$ type except for one significant difference: In the layer of PPt_4 tetrahedra only two of four P positions are occupied. Therefore this layer is built up by corner- instead of edge-sharing PPt_4 tetrahedra. Four of these units are stacked along [001]. Single crystals of $Ca_2Pd_3Sb_4$ ($a = 4.506(1)$, $c = 41.538(8)$ Å) were obtained by reaction of the elements at 900 °C. The crystal structure ($I4/mmm$; $Z = 4$) consists of two blocks. The first one has the composition $CaPd_2Sb_3$ and can be derived from the $CaBe_2Ge_2$ type. In the second one (formula CaPdSb) the atoms are arranged analogous to the $CeMg_2Si_2$ type. Both blocks alternate along [001].

Key words: Phosphide, Antimonide, Palladium, Platinum, Crystal Structures

Einleitung

Die bei intermetallischen Phasen im weiteren Sinne mit großem Abstand am häufigsten auftretende Kristallstruktur ist der $BaAl_4$-Typ mit seinen zahlreichen Verzerrungs- und Besetzungsvarianten [1]. Von letzteren vereinigt der $ThCr_2Si_2$-Typ das Gros der Verbindungen auf sich, während der $CaBe_2Ge_2$-Typ als weitere Besetzungsvariante in deutlich geringerem Umfang gebildet wird. Kennzeichnend für beide Strukturtypen ist u. a., daß sie auch als Baublock zusammen mit Segmenten anderer Strukturtypen anzutreffen sind, was demzufolge zu sehr unterschiedlichen Zusammensetzungen führen kann [2, 3]. In diesem Kontext sind auch die Kristallstrukturen von $BaPd_2As_2$ [4] und $Eu_2Pt_7AlP_{\sim 3}$ [5] zu sehen. Erstere, in der auch $CaPt_2P_{2-x}$ sowie $EuPt_2P_{2-x}$ kristallisieren [6], setzt sich aus $CaBe_2Ge_2$- und $CeMg_2Si_2$-analogen Einheiten zusammen. In der quaternären Verbindung wechseln sich dagegen $CaBe_2Ge_2$- mit Cu_3Au-analogen Blöcken ab. Unsere systematische Suche nach Pnictiden mit einem vergleichbaren Aufbau führte nun zur Darstellung von $Sm_2Pt_6P_3$ sowie $Ca_2Pt_3Sb_4$, deren Kristallstrukturen die Reihe solcher Stapelvarianten erweitern.

Ergebnisse und Diskussion

$Sm_2Pt_6P_3$

Nach der röntgenographischen Untersuchung kristallisiert $Sm_2Pt_6P_3$ tetragonal innenzentriert, die festgestellten Auslöschungen führten zur Raumgruppe $I4_1/amd$. Die Kristallstruktur konnte mit Hilfe Direkter Methoden und anschließender Differenz-Fourier-Synthese zur Lokalisierung der P-Atome gelöst werden. Hinweise auf eine Unterbesetzung insbesondere der P-Lagen ergaben sich nicht. Das Ergebnis der Strukturbestimmung wird in den Tabellen 1 – 3 wiedergegeben.

Die Kristallstruktur des Phosphids wird von einem $Sm_2Pt_6P_3$-Block geprägt, der bis auf einen signifikanten Unterschied einem Ausschnitt aus dem $CaBe_2Ge_2$-Typ entspricht: In der zur $GeBe_4$- analogen PPt_4-Tetraederschicht ist von den vier P-Positionen nur die

0932–0776 / 06 / 0600–0672 $ 06.00 © 2006 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 1. Kristallographische Daten und ihre Bestimmung.

	$Sm_2Pt_6P_3$	$Ca_2Pd_3Sb_4$
Raumgruppe	$I4_1/amd$	$I4/mmm$
Gitterparameter [Å]	$a = 4{,}095(1)$	$a = 4{,}506(1)$
	$c = 45{,}313(9)$	$c = 41{,}538(8)$
Formeleinheiten/Zelle	$Z = 4$	$Z = 4$
Röntg. Dichte [g/cm^3]	13,673	6,981
Meßbereich	$3° \leq 2\theta \leq 70°$	$3° \leq 2\theta \leq 56°$
Absorptionskorrektur	ψ-scan	ψ-scan
Anzahl der Reflexe	1754	2286
symmetrieunabh.	523	374
mit $I \geq 2\sigma(I)$	328	247
R_{int}	0,220	0,113
R_1	0,049	0,031
wR_2 (alle Reflexe)	0,154	0,073
Restelektronendichte [e/Å^3]	5,94/−4,60	2,49/−3,08

Tab. 2. Lage- und äquivalente Auslenkungsparameter [pm^2] (besetzte Punktlagen: $Sm_2Pt_6P_3$: 4*b* (0, 1/4, 3/8), 8*e* (0, 1/4, *z*); $Ca_2Pd_3Sb_4$: 4*c* (0, 1/2, 0), 4*d* (0, 1/2, 1/4), 4*e* (0, 0, *z*), 8*g* (0, 1/2, *z*).

$Sm_2Pt_6P_3$		$Ca_2Pd_3Sb_4$	
8 Sm auf 8*e*	$z = 0{,}6745(1)$	4 Ca1 auf 4*e*	$z = 0{,}1872(1)$
	$U_{eq} = 104(5)$		$U_{eq} = 182(12)$
8 Pt1 auf 8*e*	$z = 0{,}6009(1)$	4 Ca2 auf 4*e*	$z = 0{,}0559(2)$
	$U_{eq} = 110(4)$		$U_{eq} = 208(13)$
8 Pt2 auf 8*e*	$z = 0{,}7739(1)$	4 Pd1 auf 4*c*	$U_{eq} = 180(5)$
	$U_{eq} = 119(4)$	4 Pd2 auf 4*e*	$z = 0{,}6539(5)$
8 Pt3 auf 8*e*	$z = 0{,}4778(1)$		$U_{eq} = 259(6)$
	$U_{eq} = 123(4)$	4 Pd3 auf 4*d*	$U_{eq} = 237(6)$
4 P1 auf 4*b*	$U_{eq} = 120(30)$	4 Sb1 auf 4*e*	$z = 0{,}5374(1)$
8 P2 auf 8*e*	$z = 0{,}5499(1)$		$U_{eq} = 142(4)$
	$U_{eq} = 104(17)$	4 Sb2 auf 4*e*	$z = 0{,}7163(1)$
			$U_{eq} = 212(5)$
		8 Sb3 auf 8*g*	$z = 0{,}1190(3)$
			$U_{eq} = 204(3)$

Tab. 3. Ausgewählte Atomabstände [Å].

$Sm_2Pt_6P_3$:					
Sm -	4 Pt1	3,116(1)	Pt2 -	2 Pt2	2,982(1)
	2 Pt2	3,106(1)		4 Pt3	2,897(1)
	2 Pt3	3,164(1)		2 Pt3	2,927(1)
	2 P1	3,038(1)		2 P2	2,361(3)
	4 P2	3,120(2)			
			Pt3 -	2 Pt3	2,873(1)
Pt1 -	2 P1	2,321(1)		2 P2	2,400(3)
	1 P2	2,311(6)			
$Ca_2Pd_3Sb_4$:					
Ca1 -	4 Pd2	3,473(2)	Pd1 -	4 Sb1	2,737(1)
	4 Pd3	3,448(4)			
	4 Sb2	3,408(2)	Pd2 -	1 Sb2	2,593(3)
				4 Sb3	2,679(2)
Ca2 -	4 Pd1	3,235(4)			
	4 Sb1	3,277(2)	Pd3 -	4 Sb2	2,653(1)
	4 Sb3	3,455(5)			

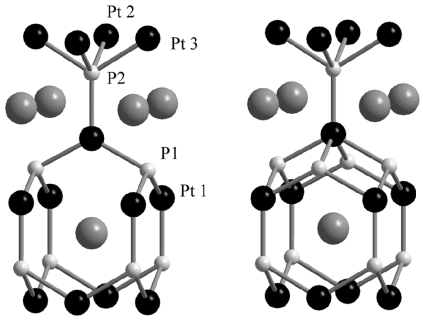

Abb. 1. $Sm_2Pt_6P_3$-Baustein (links) *vs.* $CaBe_2Ge_2$-analoger Baustein (rechts) (große Kugeln: Sm; schwarze Kugeln: Pt; kleine Kugeln: P).

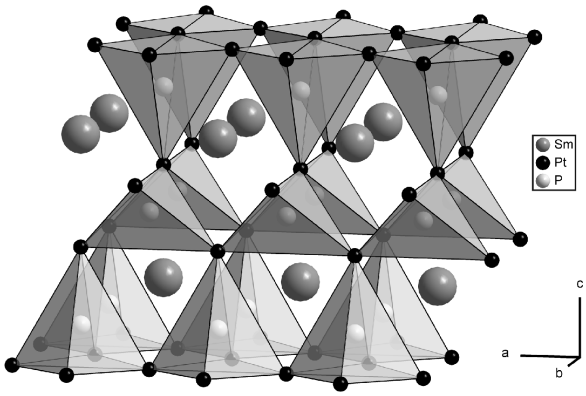

Abb. 2. $Sm_2Pt_6P_3$: Verknüpfung der PPt_4-Tetraeder mit den PPt_5-Pyramiden.

Hälfte – und dies geordnet – mit P1-Atomen besetzt (s. Abb. 1). Dadurch sind die Tetraeder nicht mehr kanten-, sondern eckenverknüpft, die Bindungslängen zum Zentralatom betragen 2,32 Å und sind damit etwas kürzer als die Summe kovalenter Radien (2,40 Å [7]). Die gegenüber dem $CaBe_2Ge_2$-Typ andere Tetraederverknüpfung verändert auch die Koordination der Pt1-Atome. Diese sind nunmehr trigonal planar von drei P-Atomen umgeben und nicht mehr in Form einer quadratischen Pyramide. Unverändert bleibt dagegen die Umgebung der P2-Atome, die quadratisch pyramidal von Pt-Atomen koordiniert werden. Begrenzt wird der $Sm_2Pt_6P_3$-Block von Pt2- und Pt3-Atomen, die lediglich zwei P-Atome zu ihren nächsten Nichtmetall-Nachbarn zählen. In einem $CaBe_2Ge_2$-analogen Block wären diese Atome tetraedrisch koordiniert. Die PPt_4-Tetraeder und PPt_5-Pyramiden sind unter- und miteinander über gemeinsame Ecken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden, in dessen Lücken sich die Sm-Atome befinden (s. Abb. 2). Wie Abb. 1 zeigt, werden diese nicht mehr wie im $CaBe_2Ge_2$-Typ von 17, sondern nur noch von 15 nächsten Nachbarn umgeben. Das Koordinationspolyeder läßt sich als gemeinsam von Pt- und P-Atomen aufgebautes hexagonales

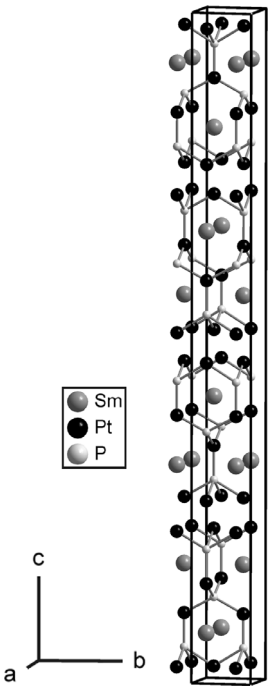

Abb. 3. Kristallstruktur von $Sm_2Pt_6P_3$.

Prisma beschreiben, dessen von P-Atomen gebildete Kanten von jeweils einem Pt-Atom überdacht werden.

Die Elementarzelle von $Sm_2Pt_6P_3$ enthält vier der beschriebenen Blöcke, die um die *c*-Achse jeweils um 90° gegeneinander gedreht und um $b/2$ verschoben sind. Durch diese Anordnung entstehen parallel zur *ab*-Ebene Pt-Doppelschichten (s. Abb. 3). In diesen reichen die Bindungslängen von 2,87 bis 2,98 Å und sprechen damit, auch wenn sie etwas größer als im Element sind (2,77 Å), für nennenswerte Metall-Metall-Wechselwirkungen. Mit $CaPt_2P_{1,43}$ und $EuPt_2P_{1,62}$ [6] existieren zwei ternäre Pt-Phosphide, deren Kristallstrukturen neben einem $CeMg_2Si_2$- ebenfalls einen $CaBe_2Ge_2$-analogen Block enthalten. In letzterem sind jedoch die Positionen der tetraedrisch koordinierten P-Atome statistisch unterbesetzt. Auffällig ist dabei zum einen der unterschiedliche P-Gehalt und zum anderen, daß bei $BaPd_2As_2$ [4] die betreffende Lage vollständig besetzt ist. Wir versuchen gegenwärtig, weitere Seltenerdmetall-Verbindungen $LnPt_2P_{2-x}$ zu synthetisieren und hoffen, dann auch den Grund für die unterschiedliche Besetzung der P-Lage ermitteln zu können.

$Ca_2Pd_3Sb_4$

$Ca_2Pd_3Sb_4$ kristallisiert tetragonal innenzentriert mit den in Tab. 1 aufgeführten Gitterparametern. Die

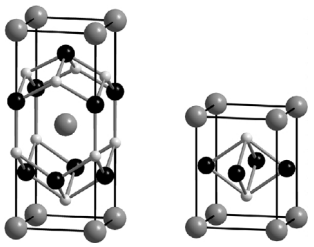

Abb. 4. Kristallstruktur von $SrPd_2Sb_2$ (rechts; $CaBe_2Ge_2$-Typ) und von $BaPd_2P_2$ (links; $CeMg_2Si_2$-Typ) (große Kugeln: Sr(Ba); schwarze Kugeln: Pd; kleine Kugeln: Sb(P)).

Kristallstruktur wurde mit Hilfe Direkter Methoden gelöst, wobei sich von den zur Laue-Klasse $4/mmm$ gehörenden Raumgruppen die zentrosymmetrische als zutreffend erwies. Die kristallographischen Daten werden in den Tabellen 1 – 3 aufgeführt.

Die Struktur wird von zwei Blöcken gebildet, von denen einer wiederum vom $CaBe_2Ge_2$-Typ abzuleiten ist, in dem u. a. auch die bei Raumtemperatur stabile Modifikation von $SrPd_2Sb_2$ kristallisiert [8]. Der Strukturtyp wird – bezogen auf $SrPd_2Sb_2$ – von $PdSb_4$- und $SbPd_4$-Tetraederschichten geprägt, die entlang [001] so angeordnet sind, daß innerhalb und zwischen den Schichten weder Pd-Pd- noch Sb-Sb-, sondern nur Pd-Sb-Bindungen möglich sind. Dadurch wird ein relativ starres, in seiner Metrik von der Summe der kovalenten Radien vorgegebenes Pd,Sb-Gerüst gebildet, in dessen Lücken sich die Atome des elektropositiven Metalls – in diesem Fall also Sr-Atome – befinden (s. Abb. 4). Bei $Ca_2Pd_3Sb_4$ wird der betreffende Block von Sb3-Atomen begrenzt (s. Abb. 5) und mißt längs [001] 10,88 Å. Die jeweilige Umgebung der Ca1-, Pd2,3- und Sb2-Atome entspricht dem $CaBe_2Ge_2$-Typ. Davon abweichend haben die Sb3-Atome nur zwei statt vier Pd-Atome als nächste Nachbarn. Ein Vergleich der Bindungslängen mit jenen von $SrPd_2Sb_2$ läßt einen deutlichen Unterschied zutage treten: Während sich die Pd-Sb-Abstände in beiden Verbindungen im Bereich der Summe kovalenter Radien bewegen (2,67 Å), liegen die des Calciums zu den jeweils acht Pd- und Sb-Nachbarn merklich über der jeweiligen Radiensumme von 3,25 bzw. 3,36 Å (Ca: Atomradius, KZ 12; Pd, Sb: Kovalenzradien) bzw. übersteigen diese mit 3,62 Å (Ca1-Sb3) signifikant. Dies signalisiert bereits ein Vergleich der Blocklänge von $Ca_2Pd_3Sb_4$ (s. o.) mit der *c*-Gitterkonstante von $SrPd_2Sb_2$, die 10,63 Å beträgt. Der zweite Block entspricht dem $CeMg_2Si_2$-Typ (s. Abb. 4), in dem z. B. $BaPd_2P_2$ kristallisiert [4] und der bei einer Länge von 4,64 Å längs [001] von Ca2-Atomen begrenzt wird. Diese umfassen ein planares Netz aus Pd1-Quadraten. Ober- und unterhalb der Pd-Vierecke befin-

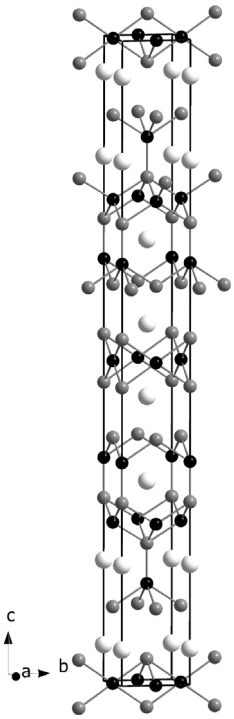

Abb. 5. Kristallstruktur von $Ca_2Pd_3Sb_4$ (große Kugeln: Ca; schwarze Kugeln: Pd; graue Kugeln: Sb).

den sich Sb1-Atome, die demzufolge die Pd1-Atome in Form eines Rechtecks umgeben. Im Gegensatz zum $CaBe_2Ge_2$-analogen Block entsprechen in diesem die Bindungslängen im großen und ganzen der jeweiligen Radiensumme. Wie Abb. 5 zeigt, sind die beiden Blöcke bei $Ca_2Pd_3Sb_4$ alternierend und gegeneinander verschoben entlang der *c*-Achse angeordnet.

Warum existiert nun keine Verbindung $CaPd_2Sb_2$ im $CeMg_2Si_2$- oder $CaBe_2Ge_2$-Typ? Diese Frage läßt sich mit Hilfe der Bindungslängen beantworten: Sollte der $CaBe_2Ge_2$-Typ analog zu $SrPd_2Sb_2$ aufgebaut werden, müßten insbesondere die bei $Ca_2Pd_3Sb_4$ 3,62 Å betragenden Ca1-Sb3-Abstände merklich verringert werden. Dies ist jedoch angesichts des starren Pd,Sb-Gerüsts kaum möglich, entsprechen doch die betreffenden Abstände bereits der Summe kovalenter Radien. Eine Vergrößerung der *a*-Gitterkonstante, zwangsläufig verbunden mit einer Abflachung der $PdSb_4$-Tetraeder bzw. einer Aufweitung des Pd2-Sb3-Pd2-Winkels, scheidet ebenfalls aus, weil dadurch der Kontakt der Ca-Atome zu ihren übrigen nächsten Nachbarn noch weiter geschwächt würde. Eine mit $BaPd_2P_2$ vergleichbare $CeMg_2Si_2$-analoge Struktur ließe sich noch weniger realisieren, weil bei der vorliegenden Zellmetrik dann der Sb1-Sb1-Abstand durch die Schicht der Ca2-Atome hindurch nur 1,54 Å betragen würde. Folglich müßten die betreffenden Ca-Atome längs [001] sehr weit auseinanderrücken, was deren Bindungen zu ihren nächsten Nachbarn zu stark schwächen würde. Fazit: Die Ca-Atome sind zu klein, um im Verband mit Pd- und Sb-Atomen den $CaBe_2Ge_2$- oder $CeMg_2Si_2$-Typ als eigenständige Struktur stabilisieren zu können.

Experimenteller Teil

Zur Darstellung von $Sm_2Pt_6P_3$ wurde ein entsprechendes Elementgemenge in einer NaCl/KCl-Schmelze (1 : 1) bei 1100 °C umgesetzt (Korundtiegel, Quarzglasampulle, Argonatmosphäre). Nach dem Weglösen der Salze mit Wasser verblieben leicht gelblich metallisch glänzende, tafelförmige Kristalle der Zielverbindung. Da ihre Röntgenaufnahmen durchweg relativ breite Reflexprofile aufwiesen, mußte lange gesucht werden, um einen für die Strukturbestimmung geeigneten Einkristall zu finden. Grobkristalline Anteile von $Ca_2Pd_3Sb_4$ wurden durch 12-stündiges Erhitzen eines Elementgemenges der Zusammensetzung 1Ca:1Pd:2Sb auf 900 °C erhalten. Das Präparat war nicht homogen, sondern enthielt Anteile von CaPdSb [9] in Form tiefblau metallisch glänzender Kristalle. Auch durch Variation der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches sowie andere Synthesetemperaturen konnte kein homogenes Produkt erhalten werden.

Die für die Strukturbestimmung verwendeten Einkristalle wurden nach einer Voruntersuchung (Präzessions-Kamera) auf einem Vierkreisdiffraktometer (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 anschließenden Optimierung freier Parameter wurde das Programmsystem SHELXL-97 [10] herangezogen. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der CSD-Hinterlegungsnummern 416138 ($Sm_2Pt_6P_3$) bzw. 416139 ($Ca_2Pd_3Sb_4$) 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] E. Parthé, B. Chabot, Acta Crystallogr. **B39**, 588 (1983).

[3] Yu. N. Grin, Ya. P. Yarmolyuk, E. I. Gladyshevskii, Kristallografiya **27**, 686 (1982).

[4] A. Mewis, Z. Naturforsch. **39b**, 713 (1984).
[5] C. Lux, G. Wenski, A. Mewis, Z. Naturforsch. **46b**, 1035 (1991).
[6] G. Wenski, A. Mewis, Z. Naturforsch. **41b**, 38 (1986).
[7] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Auflage, S. 379, Verlag Chemie, Weinheim (1976).
[8] A. Mewis, Z. Anorg. Allg. Chem. **536**, 7 (1986).
[9] D. Johrendt, A. Mewis, Z. Anorg. Allg. Chem. **618**, 30 (1992).
[10] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen (1997).