

Letter

Ternäre Phasen MPtGe ($M \equiv \text{Ca, Eu, Sr, Ba}$) im LaIrSi- und im TiNiSi-Typ

Jürgen Evers, Gilbert Oehlinger, Kurt Polborn und Bernd Sendlinger
*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, D-8000
München 2 (FRG)*

(Eingegangen am 28. September 1991)

Verbindungen der Zusammensetzung $M\text{Ge}_2$ ($M \equiv \text{Ca, Eu, Sr, Ba}$) zählen zu den Zintl-, solche mit der Zusammensetzung $M\text{Pt}_2$ dagegen zu den Laves-Phasen. Geprägt wird die erste Stoffklasse durch den großen Elektronegativitätsunterschied der Bindungspartner sowie deren Valenzelektronenzahl, während bei der zweiten das Radienverhältnis von entscheidender Bedeutung ist. Die ternären Germanide MPtGe stellen einen Übergang zwischen diesen beiden Stoffklassen dar. Strukturell aufgeklärt sind die ternären Silicide MPtSi ($M \equiv \text{Ca, Eu, Sr, Ba}$), sowie $M'\text{PdSi}$ ($M' \equiv \text{Eu, Sr, Ba}$). Sie sind isotyp [1–3] und kristallisieren im LaIrSi-Typ [4]. In diesen Verbindungen liegen die Halbmetall- und die Edelmetall-Atome geordnet vor und bilden ein kubisches Raumnetz dreibindiger Atome aus [5]. Gegenüber der idealen Anordnung (Raumgruppe $I4_132$) mit gleichen Bindungsabständen und Valenzwinkeln von 120° ist hier das Raumnetz geringfügig verzerrt (Raumgruppe $P2_13$). Mit dem SrSi_2 -Typ (Raumgruppe $P4_132$ oder $P4_332$) [6] tritt ein solches Raumnetz – ebenfalls geringfügig verzerrt – zwar bei binären Disiliciden MSi_2 mit $M \equiv \text{Sr, Ba}$ auf [7, 8], bisher jedoch nicht bei binären Digermaniden $M\text{Ge}_2$. Es ist daher interessant zu klären, ob der LaIrSi-Typ zumindest in ternären Germaniden MPtGe ($M \equiv \text{Ca, Eu, Sr, Ba}$) stabil ist.

Diese Verbindungen wurden durch induktives Schmelzen stöchiometrischer Elementgemische unter Argon in einem wassergekühlten Kupferboot hergestellt. Zum Füllen und Leeren wurde das Kupferboot in eine Glove-box eingeschleust, in der gereinigtes Argon umgewälzt wird. Wegen des hohen Edelmetallgehaltes wurden nur Ansätze von maximal 1 g geschmolzen. Die anfallenden Reguli wurden nach dem Erkalten gedreht und zur Homogenisierung mehrere Male erneut geschmolzen. Da die Schmelzen das Kupferboot nicht benetzen, ließ sich die Zusammensetzung der silbermetallisch glänzenden Reguli über die Stoffbilanz gut kontrollieren. In der Glove-Box wurden Pulver der ternären Germanide in Lindemann-Kapillaren (0.2 mm Durchmesser) abgefüllt und abgeschmolzen.

Wegen des hohen Massenschwächungskoeffizienten von Platin wurden Guinier-Diffraktogramme mit Molybdänstrahlung (Quarz-Monochromator) aufgenommen (2000 Meßpunkte von 8 bis 48° (2 θ), Inkrement: 0.02°, Meßzeit: 100 s pro Inkrement). Die Kalibrierung des Rechner-gesteuerten Guinier-Diffraktometers (Huber G644) erfolgte mit Reinst-Germanium. Ausführliche experimentelle Einzelheiten sind in einer früheren Arbeit [3] zusammengestellt.

Die Guinier-Diffraktogramme der Verbindungen EuPtGe, SrPtGe und BaPtGe lassen sich mit dem Programm DICVOL [9] kubisch indizieren mit F_{N20} -Werten [10] von 68.1, 97.2, bzw. 53.7 und legten den LaIrSi-Typ nahe. Dieser Struktur-Typ ist an CaPtSi und an SrPdSi [1–3] durch Einkristallmessungen belegt. Die Gitterkonstanten und die Positionsparameter der drei MPtGe mit M \equiv Eu, Sr, Ba wurden nach dem Rietveld-Verfahren [11] bestimmt und sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Auch hier tritt der LaIrSi-Typ geordnet auf. Statistische Besetzung der Pt- und Ge-Positionen führt zu einer erheblichen Verschlechterung des R -Wertes. Abbildung 1 zeigt für BaPtGe das beobachtete und das nach dem Rietveld-Verfahren berechnete Guinier-Diffraktogramm, so wie die Differenz beider (R_{Profil} 5.62%).

Das Guinier-Diffraktogramm von CaPtGe unterscheidet sich markant von denen der übrigen drei Verbindungen und läßt sich orthorhombisch indizieren. Zur Strukturbestimmung wurde ein CaPtGe-Einkristall (0.03 \times 0.03 \times 0.03 mm³) unter Paraffinöl isoliert und in eine Lindemann-Kapillare eingefüllt. Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen lieferten die angenäherten Gitterkonstanten und zeigten die Reflexionsbedingungen, die mit der Raumgruppe $Pnma$ vereinbar sind. Auf einem CAD4-Vierkreisdiffraktometer wurden mit gefilterter Molybdän-Strahlung 619 Reflexe gemessen mit $7 \geq h \geq -7$, $4 \geq k \geq -4$, $7 \geq l \geq 0$. Davon verblieben 188 äquivalente Reflexe und schließlich 93 Reflexe mit $F > 2.5 \sigma(F)$ (interner R -Wert 4.52%). Absorptionseffekte wurden empirisch korrigiert (μ 738.66 cm⁻¹) und die Atomparameter über Patterson- und Fouriersynthesen ermittelt. In der abschließenden isotropen Verfeinerung

TABELLE 1

Kristallographische Daten^a für EuPtGe, SrPtGe und BaPtGe im LaIrSi-Typ

	EuPtGe	SrPtGe	BaPtGe
Strukturtyp	LaIrSi	LaIrSi	LaIrSi
Kristallsystem	kubisch	kubisch	kubisch
Raumgruppe	$P2_13$ (No. 198)	$P2_13$ (No. 198)	$P2_13$ (No. 198)
Gitterkonstanten (pm)	655,1(1)	660,2(1)	674,7(1)
Formeleinheiten		4	
Positionsparameter ^b			
x_M	0,134(1)	0,137(1)	0,138(1)
x_{Pt}	0,419(1)	0,417(1)	0,410(1)
x_{Ge}	0,835(2)	0,835(1)	0,844(2)
R_{Profil} (%)	8,12	9,40	5,62

^aFehlergrenzen in Klammern.

^bAtome in Lage 4(a), (x , x , x).

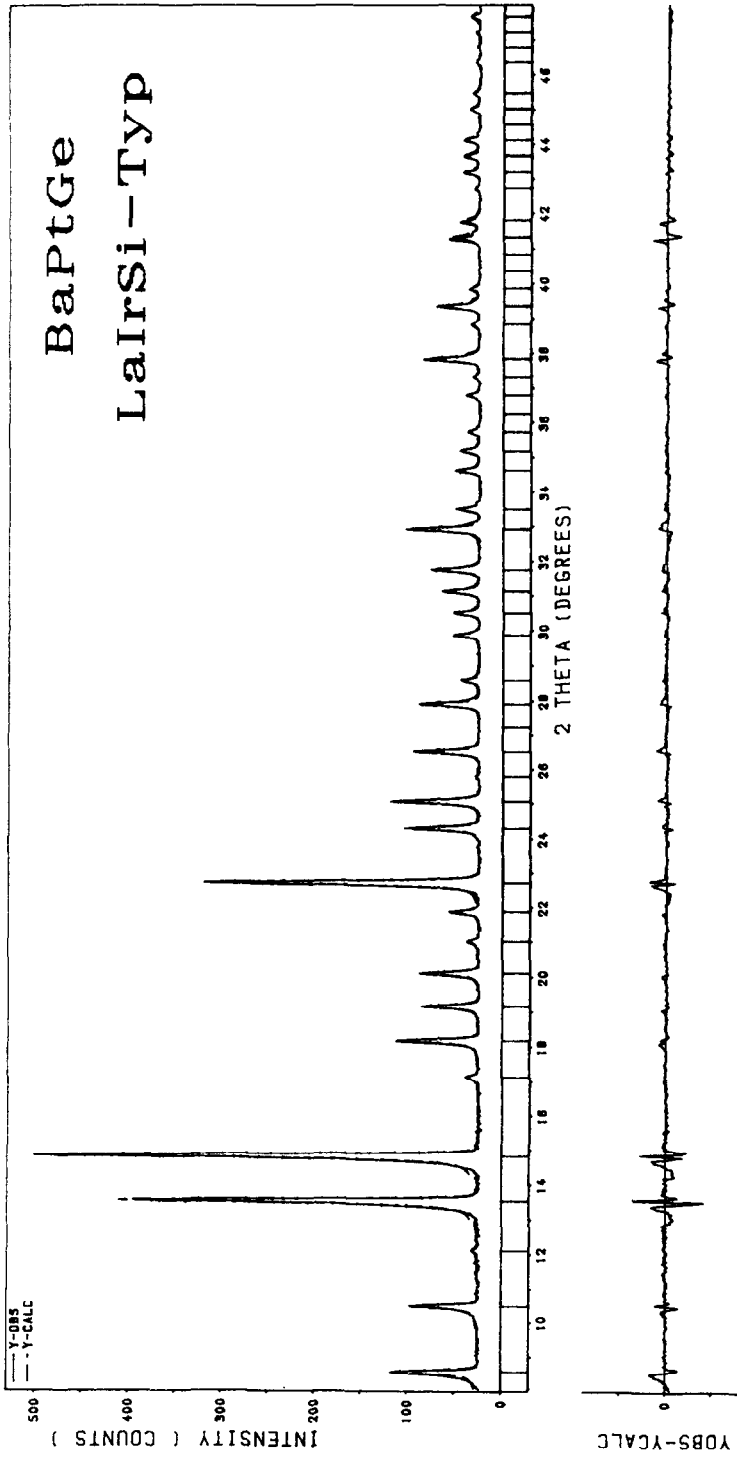


Abb. 1. Beobachtetes und nach dem Rietveld-Verfahren [11] berechnetes Guinier-Diffraktogramm für BaPtGe, sowie deren Differenz-Plot ($R_{\text{Prof}} = 5.62\%$).

konnte mit 10 Parametern ein R_w -Wert von 5.11% erzielt werden. Wegen der hohen Absorptionskorrektur wurde auf eine Bestimmung der anisotropen Temperaturfaktoren verzichtet.

In CaPtGe liegt der TiNiSi-Typ [12, 13] geordnet vor. Statistische Besetzung der Pt- und der Ge-Positionen führt zu einer drastischen Verschlechterung des R -Wertes auf 35%. Die kristallographischen Daten für CaPtGe sind in Tabelle 2 angegeben. Die Zahl der nächsten Nachbarn, ihr Bindungsabstand und die Pt–Ge-Valenzwinkel für CaPtGe (TiNiSi-Typ) sind in Tabelle 3 zusammengestellt und mit den Daten für CaPtSi (LaIrSi-Typ) verglichen, die ebenfalls mit einer Einkristallmessung bestimmt wurden [1].

Die Summen der Positionsparameter $x_{\text{Pt}} + x_{\text{Ge}} = 0.518$ und $z_{\text{Pt}} + z_{\text{Ge}} = 0.506$ (Tabelle 2) liegen nahe bei 1/2. Dies bedeutet, daß die ermittelte Atomordnung im TiNiSi-Typ von CaPtGe nicht stark von der geordneten Anordnung im CeCu₂-Typ abweicht [13]. Prägnanter ist die Abweichung von 1/2 in ScRhSi [13]. Die Summen betragen hier $\Sigma x = 0.443$ und $\Sigma z = 0.447$, sodaß sich die Umgebung der Edelmetall-Atome dann deutlicher von der Halbmetall-Atome unterscheidet.

In EuPtGe, SrPtGe, BaPtGe und den sieben ternären Siliciden MPtSi ($M \equiv \text{Ca, Eu, Sr, Ba}$) und $M'\text{PdSi}$ ($M' \equiv \text{Eu, Sr, Ba}$) wird das kubische Raumnetz des LaIrSi-Typs aufgebaut, d.h. die Edelmetall-Atome haben drei Halbmetall-Nachbarn (und umgekehrt). In CaPtGe tritt im Gegensatz dazu ein orthorhombisches Raumnetz aus Pt- und Ge-Atomen auf, in dem die Pt–Ge-Koordination gegenüber der in EuPtGe, SrPtGe und BaPtGe erhöht ist: die

TABELLE 2

Kristallographische Daten^a für CaPtGe

Strukturtyp	TiNiSi
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (No. 62)
Gitterkonstanten (pm)	
<i>a</i> (Å)	716,9(2)
<i>b</i> (Å)	440,9(2)
<i>c</i> (Å)	743,8(2)
Formeleinheiten	4
Dichte (g cm ⁻³)	
exp.	8,65
ber.	8,695

Positionen^b und thermische Parameter:

Atome	<i>x</i>	<i>z</i>	U_{eq} (Å ²)
Ca	0,9934(39)	0,6914(29)	0,0120(53)
Pt	0,1973(7)	0,0908(8)	0,0069(13)
Ge	0,3205(17)	0,4156(21)	0,0086(30)

^aFehlergrenzen in Klammern.^bAtome in Lage 4(c), (*x*, 1/4, *z*).

TABELLE 3

Zahl der nächsten Nachbarn, Bindungsabstände (pm)^a, Valenzwinkel (°)^a für CaPtGe (TiNiSi-Typ) und für CaPtSi (LaIrSi-Typ) [1]

CaPtGe		CaPtSi			
Pt-2 Ge 256,4(3)		Ge-2 Pt 256,4(3)	Pt-3 Si 229,7(5)		Si-3 Pt 229,7(5)
-1 Ge 257,2(3)		-1 Pt 257,2(3)			
-1 Ge 270,2(3)		-1 Pt 270,2(3)			
Ca-2 Ge 306,9(6)		Ca-1 Pt 298,5(4)	Ca-4 Si 320,8(11)		Ca-3 Pt 316,9(6)
-1 Ge 311,6(6)		-2 Pt 305,8(4)			
-1 Ge 317,5(6)		-2 Pt 321,5(4)	-3 Si 365,0(13)		-1 Pt 318,8(6)
-2 Ge 324,9(6)		-1 Pt 331,1(6)			-3 Pt 370,8(7)
Ca-2 Ca 360,2(9)					
-2 Ca 368,9(9)					
Pt ^{Ge} Pt 93,3(2) 2×, 109,1(2)					Pt ^{Si} Pt 118,5(1) (3×)
117,4(2) 2×, 118,6(2)					
Ge ^{Pt} Ge 86,6(2) 2×, 111,1(2)					Si ^{Pt} Si 117,9(1) (3×)
119,6(2) 2×, 118,6(2)					

^aFehlergrenzen in Klammern.

TABELLE 4

Zellvolumina V_{EZ}^a für die ternären Phasen MPtSi und MPtGe

Verbindung	$V_{EZ} \times 10^6$ (pm ³)	Verbindung	$V_{EZ} \times 10^6$ (pm ³)
CaPtSi	252,4(5)	CaPtGe	235,1(4)
EuPtSi	264,6(5)	EuPtGe	281,1(4)
SrPtSi	272,7(5)	SrPtGe	287,8(4)
BaPtSi	291,8(5)	BaPtGe	307,1(4)

^aFehlergrenzen in Klammern.

Pt-(Ge)Atome haben jetzt vier nächste Ge-(Pt)Nachbarn (Tabelle 3), wobei ein Pt-Ge-Abstand mit 270.2(3) pm gegenüber den drei übrigen (256.4(3) 2×, 257.2(3) pm) länger ist. Die durchschnittlichen Valenzwinkel im Raumnetz sind von 118° in CaPtSi auf 107 bzw. 108° in CaPtGe verkleinert.

Eine ähnliche Erhöhung der Koordination wird auch in 1:1:1-Verbindungen der Erdalkalimetalle mit Platin und Elementen der V. Hauptgruppe beobachtet: BaPtP und BaPtAs kristallisieren im LaIrSi-Typ, CaPtSb dagegen im TiNiSi-Typ [13]. Diese beiden Struktur-Typen treten auch in analogen Verbindungen der Selten-Erdmetalle mit Iridium und Elementen der IV. Hauptgruppe auf: LaIrSi kristallisiert im LaIrSi-Typ, GdIrSi dagegen im TiNiSi-Typ [12].

Die höhere Koordination in CaPtGe gegenüber den Verbindungen EuPtGe, SrPtGe und BaPtGe manifestiert sich auch in einer dichteren Packung. In Tabelle 4 sind die Elementarzellvolumina für die acht MPtSi- und MPtGe-Verbindungen aufgeführt und in Abb. 2 als Funktion des Metallradius r_M

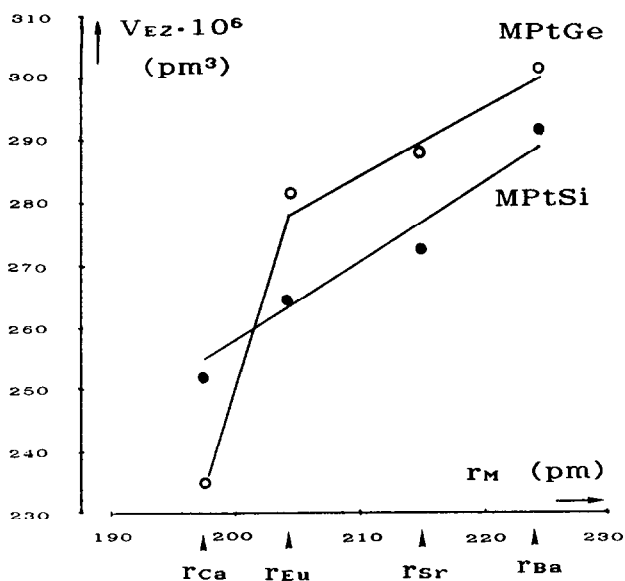


Abb. 2. Zellvolumina V_{EZ} der ternären Phasen MPtSi und MPtGe als Funktion des Metallradius r_M .

($M \equiv \text{Ca, Eu, Sr, Ba}$) [16] aufgetragen. In den vier ternären Siliciden ändert sich das Zellvolumen nahezu linear als Funktion von r_M . Das gilt zunächst auch für die drei ternären Germanide EuPtGe, SrPtGe und BaPtGe. Jedoch verringert sich das Zellvolumen dann beim Übergang EuPtGe/CaPtGe so stark, daß es in der graphischen Darstellung (Abb. 2) zu einer Überschneidung mit der Geraden der ternären Silicide kommt. Obwohl das Atomvolumen von Germanium größer ist als das von Silicium, weist CaPtGe gegenüber CaPtSi eine um 7% dichtere Packung auf (Tabelle 4). Daher sollte CaPtSi ein geeigneter Kandidat für eine Hochdruck-Umwandlung sein, sodaß auch hier die Pt-Si-Koordination von drei auf vier erhöht werden könnte. Vorversuche zeigen, daß in der Belt-Apparatur bei Drücken bis 4 GPa und Temperaturen bis 1100 °C von CaPtSi zwei Hochdruck-Phasen erhalten und auf Normalbedingungen metastabil abgeschreckt werden können.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie wird für die finanzielle Unterstützung gedankt.

Literatur

- 1 J. Evers und G. Oehlinger, *J. Solid State Chem.*, 62 (1986) 133.
- 2 B. Sendlinger, *Diplomarbeit*, Universität München, 1989.

- 3 J. Evers, G. Oehlinger, K. Polborn und B. Sendlinger, *J. Solid State Chem.*, 91 (1991) 250.
- 4 K. Klepp und E. Parthé, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 38 (1982) 1105.
- 5 A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th edn., Clarendon Press, Oxford, 1984, pp. 110, 116, 990.
- 6 K. H. Janzon, H. Schäfer und A. Weiß, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 258.
- 7 J. Evers, *J. Solid State Chem.*, 24 (1978) 199.
- 8 J. Evers, *J. Solid State Chem.*, 32 (1980) 77.
- 9 D. Louer und R. Vargas, *J. Appl. Crystallogr.*, 15 (1982) 542.
- 10 G. S. Smith und R. L. Snyder, *J. Appl. Crystallogr.*, 12 (1979) 60.
- 11 D. B. Wiles und R. A. Young, *J. Appl. Crystallogr.*, 15 (1982) 542.
- 12 C. B. Shoemaker und D. P. Shoemaker, *Acta Crystallogr.*, 18 (1965) 900.
- 13 E. Hovestreydt, N. Engel, K. Klepp und E. Parthé, *J. Less-Common Met.*, 85 (1982) 247.
- 14 W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.*, 18 (1965) 502.
- 15 G. Wenski und A. Mewis, *Z. anorg. allg. Chem.*, 535 (1986) 110.
- 16 E. Teatum, K. A. Gschneidner und J. T. Waber, LA-2345, US Department of Commerce, Washington, DC, 1960.