

Darstellung und Kristallstrukturen der Verbindungen SEPdAs (SE ≡ La–Lu)*

Dirk Johrendt und Albrecht Mewis

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Greinstr. 6, W-5000 Köln 41 (FRG)

(Eingegangen am 1. Juli 1991)

Abstract

The compounds SEPdAs (SE ≡ La–Lu) have been prepared by heating the elements. With SE ≡ La–Nd they crystallize in the Ni₂In-type structure ($P6_3/mmc$, $Z=2$) with nets of planar PdAs hexagons as the characteristic structure unit. The nets of NdPdAs are a little uneven at low temperatures (e.g. 173 K). This atomic arrangement corresponds to the CaIn₂-type structure ($P6_3mc$, $Z=2$) which is built up by SmPdAs already at room temperature.

Two different phases of EuPdAs were detected. On cooling, α -EuPdAs transforms at 180 K into β -EuPdAs; this phase transition is connected among other things with a change in the lattice constants. Both phases occur in the form of microdomains. The structures are variants of the Ni₂In type ($P\bar{3}m1$, $Z=2$) and differ from each other by a different distortion of the PdAs hexagons.

The compounds with SE ≡ Tb–Tm form the TiNiSi-type structure ($Pnma$, $Z=4$), whereas YbPdAs and LuPdAs crystallize in a ternary variant of the Fe₂P type ($P\bar{6}2m$, $Z=3$).

Zusammenfassung

Die Verbindungen SEPdAs (SE ≡ La–Lu) wurden durch Erhitzen der Elemente dargestellt. Sie kristallisieren mit SE ≡ La–Nd in der Ni₂In-Struktur ($P6_3/mmc$, $Z=2$) mit planaren PdAs-Sechsecknetzen als charakteristischem Bauelement. Diese Netze sind bei NdPdAs bei tieferen Temperaturen (z.B. 173 K) etwas gewellt. Die Atomanordnung entspricht dann der einer ternären CaIn₂-Variante ($P6_3mc$, $Z=2$), die SmPdAs bereits bei Raumtemperatur bildet.

EuPdAs tritt in zwei unterschiedlichen Formen auf. Die bei Raumtemperatur stabile α -Phase wandelt sich bei 180 K in β -EuPdAs um, was u.a. mit einer Gitterkonstantenänderung verbunden ist. Beide Phasen liegen in Form von Mikrodomänen vor. Ihre Strukturen entsprechen einem modifizierten Ni₂In-Typ ($P\bar{3}m1$, $Z=2$) und unterscheiden sich durch eine unterschiedlich starke Verschiebung der minimal gewellten PdAs-Sechsecknetze.

Bei SE ≡ Tb beginnt das Existenzgebiet der TiNiSi-Struktur ($Pnma$, $Z=4$), das sich bis SE ≡ Tm erstreckt. YbPdAs und LuPdAs bilden eine ternäre Variante des Fe₂P-Typs ($P\bar{6}2m$, $Z=3$).

*Herrn Professor W. Bronger und Herrn Professor Ch. J. Raub zu ihren 60. Geburtstagen gewidmet.

1. Einleitung

Vor kurzem haben wir über Verbindungen der Reihe SEPdP berichtet [1]. Sie bilden mit $SE \equiv La-Gd$ die hexagonale Ni_2In -Struktur, während jene mit $SE \equiv Tb-Lu$ im orthorhombischen $TiNiSi$ -Typ kristallisieren. Eine gewisse Sonderstellung nimmt $EuPdP$ ein. Es ist bei Raumtemperatur isotyp mit dem trigonalen $\gamma-EuPtP$, d.h. die planaren Metall-Nichtmetallsechsecknetze der Ni_2In -Struktur sind geringfügig gewellt, darüber hinaus täuscht eine Domänenstruktur bzw. meroedrische Verzwilligung hexagonale Symmetrie vor [2]. Diese Besonderheiten sind mit großer Wahrscheinlichkeit auf die temperaturabhängige mittlere Valenz des Europiums zurückzuführen. Von den analogen Palladiumarseniden sind bisher nur die mit $SE \equiv Ce, Pr, Nd$ von Rossi u.a. [3] beschrieben worden. Die Autoren ermittelten für diese zum Teil nicht fremdphasenfrei erhaltenen Verbindungen aus Pulverdaten die mit dem Ni_2In -Typ eng verwandte $CaIn_2$ -Struktur. Danach bilden Palladium und Arsen in statistischer Verteilung schwach gewellte Sechsecknetze, zwischen denen sich die Seltenerdmetallatome befinden. Wir haben nun bis auf $GdPdAs$ sämtliche Verbindungen der Reihe $SEPdAs$ dargestellt, für die beobachteten Strukturtypen mit Hilfe von Einkristalldaten Strukturbestimmungen durchgeführt und dabei auch die Ergebnisse von Rossi u.a. [3] überprüft.

2. Experimentelle Angaben

Zur Synthese der Verbindungen wurde das jeweilige Elementgemenge im Korundtiegel unter Argon (Quarzglasampulle) 10–15 h auf 1000 °C erhitzt. Das Reaktionsgut wurde zerstoßen und zunächst ca. 20 h bei 1000 °C sowie nach erneutem Zerreiben 1–2 Tage bei 1100 °C getempert. Auf diese Weise wurden graue kristalline Pulver erhalten, die unempfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit sind und deren Debye-Scherrer-Diagramme keine Fremdreﬂexe aufweisen. $GdPdAs$ konnte auch durch Variation der Versuchsbedingungen nicht dargestellt werden. Die Pulveraufnahmen entsprechender Präparate zeigten neben nicht identifizierten Reflexen die Interferenzen von $GdAs$.

Die in den Tabellen angegebenen Gitterkonstanten wurden aus Guinieraufnahmen ($Cu K\alpha_1$) bestimmt. Für die Strukturbestimmungen wurden die Reflexintensitäten ausgesuchter Einkristalle mit einem Vierkreisdiffraktometer der Fa. Enraf-Nonius gemessen ($Mo K\alpha$, Graphitmonochromator, variabler ω - θ -scan, $\theta \leq 40^\circ$) und nur bei $EuPdAs$ nicht mit einem azimutalen Ψ -scan hinsichtlich etwaiger Absorptionseinflüsse korrigiert. Die Berechnung der Strukturparameter erfolgte mit den Programmen des Xtal-Systems [4].

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. $SE \equiv La-Sm$

Die Verbindungen $LaPdAs-SmPdAs$ wurden als feinkristalline Pulver erhalten. Ihre Guinier-Diagramme sind frei von Fremdreﬂexen und lassen sich entsprechend den Literaturangaben für $Ce(Pr,Nd)PdAs$ [3] hexagonal indizieren. Die Gitterkonstanten werden in Tabelle 1 aufgeführt.

TABELLE 1

Gitterkonstanten (Å) von SEPdAs (SE=La-Sm)

	<i>a</i>	<i>c</i>	Lit.
LaPdAs	4,388(0)	7,923(1)	^a
CePdAs	4,369(0)	7,797(1)	^a
	4,37	7,80	[3]
PrPdAs	4,355(0)	7,732(1)	^a
	4,355	7,709	[3]
NdPdAs	4,345(0)	7,675(1)	^a
	4,344	7,682	[3]
SmPdAs	4,328(0)	7,539(1)	^a

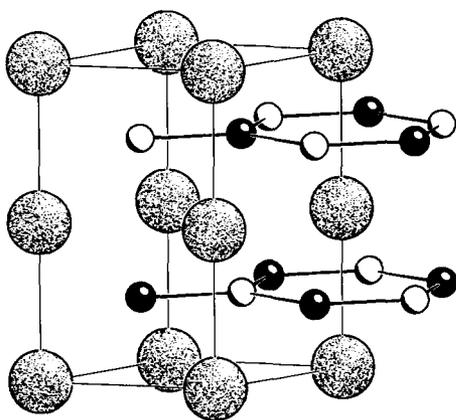
^aDiese Arbeit.

Abb. 1. Struktur von SEPdAs mit SE=La-Nd (NdPdAs bei 300 K; große Kugeln, SE; schwarze Kugeln, Pd; weiße Kugeln, As).

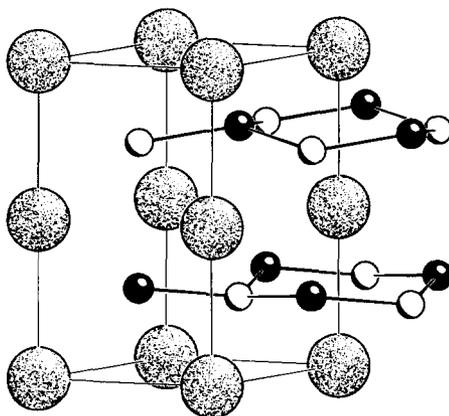


Abb. 2. Struktur von SEPdAs mit SE=Nd, Sm (NdPdAs bei ca. 173 K; Bezeichnung der Atome s. Abb. 1).

Rossi u.a. [3] geben für SEPdAs mit SE=Ce, Pr, Nd eine ternäre Variante der CaIn_2 -Struktur an, bei der Palladium und Arsen in statistischer Verteilung leicht gewellte Sechsecknetze bilden, zwischen denen die Selten-erdmetallatome angeordnet sind (s. Abb. 2). Andererseits kristallisieren die analogen Phosphide in dem Ni_2In -Typ, der sich von der CaIn_2 -Struktur durch ebene Schichten unterscheidet (s. Abb. 1). Deshalb wurde zunächst ein Einkristall von CePdAs röntgenographisch untersucht. Symmetrie und Gitterkonstanten wurden dabei bestätigt, die Strukturbestimmung führte zu einer dem Ni_2In -Typ entsprechenden geordneten Atomverteilung mit den in Tabelle 2 aufgeführten Parametern. Wegen der leicht erhöhten Temperaturfaktoren U_{33} von Palladium und Arsen wurde auch die Möglichkeit einer Auslenkung aus $z = \frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ in Betracht gezogen. Least-squares Zyklen in $P6_3mc$ konvergierten jedoch bei z -Parametern von 0,2499 für Palladium und 0,2525 für Arsen, ohne daß die U_{33} -Werte deutlich kleiner wurden. Da diese Aus-

TABELLE 2

Strukturdaten von CePdAs

Raumgruppe	$P6_3/mmc$	
Formeleinheiten/Zelle	2	
Lageparameter und Temperaturfaktoren (pm^2) ^a	U_{11}	U_{33}
2Ce auf 2a (0,0,0)	71(1)	40(2)
2Pd auf 2c ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$)	70(2)	117(3)
2As auf 2d ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$)	63(3)	132(5)
Meßdaten (symmetrieunabh.)	242	
R (Datenreduktion)	0,040	
R_w (R)	0,033 (0,043)	
Atomabstände (Å)		
Ce–6Pd	3,188(0)	
Ce–6As	3,188(0)	
Pd–3As	2,522(0)	

$$^a U_{11} = U_{22} = 2U_{12}; U_{13} = U_{23} = 0.$$

lenkungen wesentlich geringer sind als die halben Schwingungsamplituden, kann man davon ausgehen, daß planare Sechsecknetze vorliegen. Verfeinerungszyklen mit einer statistischen Atomverteilung führten in allen Fällen zu schlechteren Ergebnissen, so daß eine geordnete Verteilung der Pd- und As-Atome als sicher angesehen werden kann. Abbildung 1 zeigt die ermittelte Struktur, bei der die angesprochenen Netze längs [001] im Abstand von $c/2$ so angeordnet sind, daß jeweils ungleichnamige Atome übereinander liegen. Palladium und Arsen werden von gleichen Koordinationspolyedern umgeben. Sie bestehen aus trigonalen Seltenerdmetallprismen, deren Rechtecksflächen überdacht sind. Namentlich die XMe_9 -Einheiten ($X \equiv$ Nichtmetall, $Me \equiv$ Metall) sind das charakteristische Bauelement vieler Strukturen von ternären Phosphiden und Arseniden, die wie die hier vorgestellten Verbindungen ein Metall:Nichtmetallverhältnis von 2:1 aufweisen.

Auch bei NdPdAs ergaben die mit Einkristalldaten durchgeführten Strukturrechnungen eine geordnete Verteilung der Pd- und As-Atome innerhalb ebener Sechsecknetze, wobei auch hier deren erhöhte U_{33} -Parameter ins Auge fallen. Rechnungen in $P6_3mc$ unter der Annahme einer geringfügigen Auslenkung der beiden Elemente führten jedoch zu dem gleichen Ergebnis wie bei CePdAs. Deshalb erscheint es sinnvoll, zur Beschreibung der Struktur die höhersymmetrische Raumgruppe heranzuziehen. Zur weiteren Untersuchung wurde der gleiche Einkristall auch bei ca. 173 K auf dem Vierkreisdiffraktometer vermessen. Nun wurden für eine dem Ni_2In -Typ entsprechende Atomverteilung nicht etwa kleinere, sondern um den Faktor 3 erhöhte U_{33} -Werte für Palladium und Arsen ermittelt, d.h. diese Atome sind zumindest bei tieferen Temperaturen offensichtlich in einer mit der $CaIn_2$ -Struktur zu beschreibenden Art und Weise ausgelenkt. In der Tat konvergierten die Verfeinerungszyklen mit einem solchen Modell mit den in Tabelle 3 aufgeführten Parametern.

TABELLE 3

Strukturdaten von NdPdAs

Meßtemperatur (K)	ca. 295	ca. 173
Gitterkonstanten (Å)	$a = 4,345(0)$ $c = 7,675(1)$	$a = 4,338(1)^a$ $c = 7,652(2)^a$
Formeleinheiten/Zelle	2	2
Raumgruppe	$P6_3/mmc$	$P6_3mc$
Lageparameter und Temperaturfaktoren (μm^2) ^b		
2Nd auf	$2a(0, 0, 0)$	$2a(0, 0, z)$ $z = 0$ (fest)
U_{11}	83(8)	48(1)
U_{33}	55(1)	27(1)
2Pd auf	$2c(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$	$2b(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$ $z = 0,2424(1)$
U_{11}	80(1)	57(2)
U_{33}	155(2)	95(3)
2As auf	$2d(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$	$2b(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$ $z = 0,7569(1)$
U_{11}	60(2)	27(3)
U_{33}	143(3)	52(4)
Meßdaten (symmetrieunabh.)	158	155
R (Datenreduktion)	0,031	0,038
R_w (R)	0,015 (0,018)	0,018 (0,022)
Atomabstände (Å)		
Nd–Pd	$6 \times 3,158(0)$	$3 \times 3,116(1), 3 \times 3,187(1)$
Nd–As	$6 \times 3,158(0)$	$3 \times 3,120(1), 3 \times 3,184(1)$
Pd–As	$3 \times 2,509(0)$	$3 \times 2,507(1)$

^aMit CAD4-Reflexen bestimmt.^bS. Tabelle 2.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten von NdPdAs in Abhängigkeit von der Temperatur, durchgeführt mit einem Siemens-Pulverdiffraktometer DS 5000 zwischen 300 und 4 K, ergab zwischen Raumtemperatur und ca. 260 K ein konstantes c/a -Verhältnis, das sich dann bis ca. 160 K linear zu geringfügig kleineren Werten verschiebt [5]. Es wäre denkbar, daß die bei Raumtemperatur festgestellten starken Schwingungen der Pd- und As-Atome längs [001] zwischen 260 und 160 K in eine mit sinkender Temperatur stärker werdende Auslenkung übergehen. Zur Überprüfung sind weitere Tieftemperatur-Diffraktometer- sowie Leitfähigkeitsmessungen vorgesehen. Der Übergang von der Ni_2In - zur CaIn_2 -Variante und die damit verbundene etwas unterschiedlich starke Auslenkung von Palladium und Arsen führen zu einer leichten Verzerrung der Polyeder. Dies läßt sich z.B. an den Nd–Pd- bzw. Nd–As-Abständen ablesen (s. Tabelle 3), die jeweils in drei längere und drei kürzere Abstände aufspalten, während sich die zwischen Palladium und Arsen innerhalb der Fehlergrenze nicht verändern.

SmPdAs bildet bereits bei Raumtemperatur die ternäre CaIn_2 -Variante. Dies zeigte eine Strukturbestimmung, zu der wiederum sämtliche symmetrieunabhängigen Reflexe herangezogen wurden. Die Verfeinerungszyklen

konvergierten in $P6_3mc$ bei einer – verglichen mit NdPdAs – etwas stärkeren Auslenkung von Palladium und Arsen aus $z=\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$, was sich in den Sm–Pd(As)-Abständen aber nicht so stark bemerkbar macht, da die c -Gitterkonstante von SmPdAs kürzer als die von NdPdAs ist, während die Werte für a in etwa übereinstimmen (s. Tabelle 4). Auffällig an dem Ergebnis ist der relativ hohe U_{33} -Wert für Palladium. Ob sich dieser beim Abkühlen verringert und ob sich dabei der Grad der Auslenkung signifikant ändert, soll zusammen mit den physikalischen Eigenschaften der Verbindung zu einem späteren Zeitpunkt untersucht werden.

Die Struktur von SmPdAs wird in Abb. 2 wiedergegeben. Da die gewellten Sechsecknetze längs [001] so angeordnet sind, daß nur andersnamige Atome übereinander liegen, setzt sich hier der bereits bei NdPdAs erkennbare Trend fort, durch die Auslenkung zu lockeren Wechselwirkungen zwischen Pd- und As-Atomen benachbarter Schichten zu gelangen. Der kürzere Pd–As-Abstand von Schicht zu Schicht mißt 3,57 Å, er betrüge bei planaren Netzen – gleiche c -Achse vorausgesetzt – dagegen 3,77 Å. Das Bestreben, von einer planaren Dreier- zu einer tetraedrischen Viererkoordination zu gelangen, wo immer die Radienverhältnisse dies zulassen, ist auch bei zahlreichen analog zusammengesetzten Erdalkalimetallverbindungen des Platins oder Kupfers bzw. seiner Homologen zu erkennen. Wir haben darüber bereits mehrfach berichtet [6, 7].

3.2. EuPdAs

EuPdAs wurde als grobkristallines grau bis gelblich-braun schimmerndes Pulver erhalten, dessen Debye–Scherrer-Diagramm die charakteristische Reflexfolge des Ni_2In -Typs aufweist. Bei der Bestimmung der Gitterkonstanten mit einem Pulverdiffraktometer im Temperaturbereich von 600 bis 4 K wurde

TABELLE 4

Strukturdaten von SmPdAs

Raumgruppe	$P6_3mc$		
Formeleinheiten/Zelle	2		
Dichte, pyknom. (röntgen.)	8,93 (9,005 g cm ⁻³)		
Lageparameter und Temperaturfaktoren (pm ²) ^a		U_{11}	U_{33}
2Sm auf $2a(0, 0, z)$	$z = 0,0$ (fest)	86(1)	46(1)
2Pd auf $2b(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$	$z = 0,2366(1)$	88(2)	171(3)
2As auf $2b(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$	$z = 0,7628(1)$	46(2)	111(3)
Meßdaten (symmetrieunabh.)	156		
R (Datenreduktion)	0,031		
R_w (R)	0,017 (0,018)		
Atomabstände (Å)			
Sm–Pd	$3 \times 3,070(1), 3 \times 3,192(1)$		
Sm–As	$3 \times 3,073(1), 3 \times 3,189(1)$		
Pd–As	$3 \times 2,507(0)$		

^aS. Tabelle 2.

bei ca. 180 K eine drastische Verringerung des Zellvolumens registriert. Diese wird dadurch verursacht, daß die c -Achse um ca. 2,3% schrumpft, während der Wert für a im gleichen Intervall um ca. 0,14% steigt. Die sich bei 180 K vollziehende und durch DSC-Messungen bestätigte Phasenumwandlung 1. Ordnung macht sich ebenfalls bei der magnetischen Suszeptibilität, dem elektrischen Widerstand sowie in den Mössbauer- und Röntgen- L_{III} -Absorptionsspektren bemerkbar. Sie wird darüber hinaus von einer Zunahme der mittleren Eu-Valenz von 2,15 bei Raumtemperatur auf 2,40 bei 4 K begleitet, wobei der Anstieg im Bereich der Umwandlung überproportional groß ist [8]. In Analogie zu EuPtP [2] bezeichnen wir die bei Raumtemperatur stabile Phase mit α -EuPdAs, die unterhalb von 180 K vorliegende mit β -EuPdAs.

Die röntgenographischen Einkristall-Untersuchungen ergaben für beide Phasen hexagonale Symmetrie mit dem Beugungssymbol $6/mmmP-c$. Die Strukturuntersuchungen wurden zunächst mit einer dem Ni_2In -Typ entsprechenden Atomverteilung (s. CePdAs) vorgenommen. Dabei wurden aber mit 136 bzw. 160 pm² relativ hohe Schwingungsparameter U_{33} für Palladium bzw. Arsen berechnet, die sich beim Abkühlen auf ca. 160 K sogar noch erhöhten (196 bzw. 243 pm²). Die durchgeführten Rechnungen zeigten schließlich, daß die durch die hohen Temperaturfaktoren signalisierte Auslenkung der Pd- und As-Atome nicht der von NdPdAs entspricht und damit auch nicht in $P6_3mc$ zu beschreiben ist, sondern daß bei EuPdAs Verhältnisse vorliegen, die gut mit denen bei EuPtP [2] zu vergleichen sind: α - und β -Phase unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Struktur kaum voneinander, es liegt jeweils trigonale Symmetrie vor, die Atomanordnung ist in $P\bar{3}m1$ zu beschreiben, wobei die Pd- und As-Atome im Vergleich zum Ni_2In -Typ etwas aus der z -Position von $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ in Richtung *einer* der beiden Eu-Lagen verschoben sind und dies bei β -EuPdAs in stärkerem Maße. Diese Auslenkung wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß nach den Mössbauer-Spektren EuPdAs zwei- und dreiwertiges Europium enthält, und wenn man ferner annimmt, daß der weniger als 50% betragende dreiwertige Anteil zusammen mit zweiwertigem Europium – ähnlich wie bei EuPtP – *eine* der beiden Eu-Lagen besetzt. Da mit sinkender Temperatur und besonders im Bereich der Phasenumwandlung vermehrt dreiwertiges Europium auftritt, ist die logische Konsequenz die bei β -EuPdAs festgestellte stärkere Auslenkung der Pd- und As-Atome. Die Richtung der Verschiebungen (größerer oder kleinerer z -Parameter) verteilt sich offenbar – ebenfalls vergleichbar mit EuPtP – statistisch über die Elementarzellen. Die dabei entstehenden Bereiche mit jeweils gleichsinniger Auslenkung müssen kleiner sein als die kohärente Streulänge der Röntgenstrahlen (Mikrodomänen). Die Röntgenbeugung kann demzufolge unter Vortäuschung hexagonaler Symmetrie nur ein über die verschiedenen Mikrodomänen gemittelt Bild der Struktur liefern, das in $P6_3/mmc$ zu beschreiben ist. Die Anordnung der Pd- und As-Atome ist dabei mit einer Splitlage (4f zur Hälfte besetzt; in $P\bar{3}m1:2d$ ($\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ z) voll besetzt) wiederzugeben; die Rechnungen konvergierten unter Berücksichtigung dessen nach wenigen Zyklen und führten zu akzeptablen Temperaturfaktoren (s. Tabelle 5).

TABELLE 5

Röntgenographische Strukturdaten von α - und β -EuPdAs

	α -EuPdAs	β -EuPdAs
Raumgruppe	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$
Gitterkonstanten (Å)	$a = 4,264(1)$ $c = 8,531(3)$	$a = 4,259^a$ $c = 8,343^a$
Meßtemperatur (K)	ca. 295	ca. 160
Dichte, pyknom. (röntgen.)	8,03 (8,239 g cm ⁻³)	
Formeleinheiten/Zelle	2	2
Lageparameter und Temperaturfaktoren (pm ²) ^b		
2Eu auf $2a(0, 0, 0)$	$U_{11} = 96(2)$ $U_{33} = 72(2)$	$U_{11} = 40(3)$ $U_{33} = 92(3)$
2Pd auf $4f(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$	$z = 0,2573(3)$ $U_{11} = 91(3)$ $U_{33} = 83(4)$	$z = 0,2621(3)$ $U_{11} = 38(4)$ $U_{33} = 73(7)$
2As auf $4f(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$	$z = 0,7392(3)$ $U_{11} = 70(4)$ $U_{33} = 59(6)$	$z = 0,7357(4)$ $U_{11} = 24(5)$ $U_{33} = 81(10)$
Meßdaten (symmetrieunabh.)	170	168
R (Datenreduktion)	0,041	0,053
R-Wert, gewichtet (ungewichtet)	0,028 (0,033)	0,032 (0,037)

^aMit CAD4-Reflexen bestimmt.^bS. Tabelle 2.

Da zwei verschiedene Kristalle vermessen wurden, können die Temperaturfaktoren der α - und β -Phase nur bedingt miteinander verglichen werden.

TABELLE 6

Atomabstände (Å) bei α - und β -EuPdAs

	α -EuPdAs	β -EuPdAs
Eu1 ^a -Pd 6 ×	3,217(2)	3,160(2)
Eu1 ^a -As 6 ×	3,198(2)	3,148(2)
Eu2 ^a -Pd 6 ×	3,298(2)	3,290(2)
Eu2 ^a -As 6 ×	3,318(2)	3,303(2)
Pd-As 3 ×	2,462(1)	2,459(1)

^aAbstände bezogen auf die trigonale Symmetrie der Elementarzelle; die in $P6_3/mmc$ zweizählige Eu-Lage (0,0,0) spaltet in $P3m1$ in zwei einzählige auf ($1a(0,0,0)$; $1b(0,0,\frac{1}{2})$).

Die Atomanordnung, das Zustandekommen der Mikrodomänen und die vom Röntgenstrahl "gesehene Struktur" sind in Abb. 3 dargestellt; die Atomabstände, bezogen auf die trigonale Symmetrie der Elementarzelle, werden in Tabelle 6 wiedergegeben. Unter rein strukturellen Aspekten betrachtet ist die Atomanordnung von α - und β -EuPdAs sehr gut mit der von α - und β -EuPtP zu vergleichen, sieht man davon ab, daß bei dem Phosphid die Pt-Atome nicht merklich ausgelenkt sind. Augenfälliger Unterschied jedoch ist, daß sich β -EuPdAs beim weiteren Abkühlen nicht wie β -EuPtP in eine γ -Phase umwandelt, d.h. eine Trennung des bei α - und β -EuPdAs in Mikro-

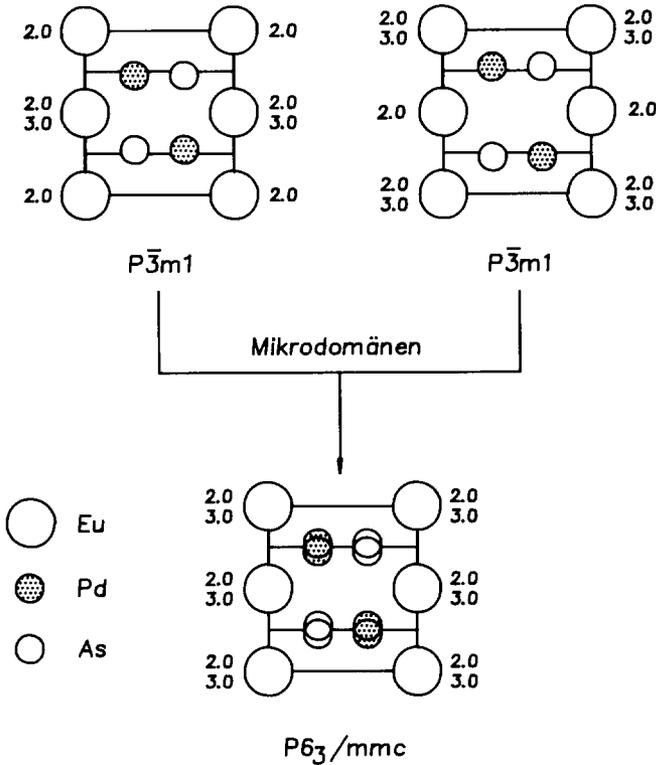


Abb. 3. Elementarzelle und Mikrodomänenstruktur ((110)-Ebene) von α - bzw. β -EuPdAs (die Zahlen geben die Eu-Valenzen an).

domänen nebeneinander vorliegenden zwei- und dreiwertigen Europiums unter Bildung großer Domänen findet nicht statt. Dies und der Umstand, daß offensichtlich kein dynamisch zwischenvalentes Europium im eigentlichen Sinne (Fluktuationsfrequenz ca. 10^{11} Hz) vorliegt, sondern eine statische Valenzmischung mit temperaturabhängiger Zusammensetzung, bestimmen vermutlich in erster Linie die physikalischen Eigenschaften von EuPdAs. Diese haben wir bereits ausführlich diskutiert und denen von EuPtP gegenübergestellt [8].

3.3. $SE \equiv Tb-Tm$

Die Pulveraufnahmen der Arsenide mit $SE \equiv Tb-Tm$ sind untereinander sehr ähnlich und weisen ein Linienmuster auf wie die der analogen Phosphide mit $SE \equiv Tb-Lu$, welche in der orthorhombischen TiNiSi-Struktur kristallisieren. Auf dieser Grundlage konnten die Guinier-Diagramme widerspruchsfrei indiziert werden, die Gitterkonstanten sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Stellvertretend für die 5 Verbindungen wurde ein Einkristall von HoPdAs röntgenographisch untersucht. Die Ergebnisse bestätigten Gitterkonstanten und Symmetrie. Die Strukturrechnungen wurden in der höchstsymmetrischen Raumgruppe $Pnma$ mit einer der TiNiSi-Struktur entsprechenden Atomver-

TABELLE 7

Gitterkonstanten (\AA) von SEPdAs (SE = Tb–Tm)

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
TbPdAs	7,029(1)	4,140(1)	7,868(2)
DyPdAs	7,000(2)	4,106(1)	7,869(2)
HoPdAs	6,977(0)	4,096(0)	7,856(1)
ErPdAs	6,953(0)	4,076(0)	7,851(0)
TmPdAs	6,928(1)	4,063(0)	7,843(1)

TABELLE 8

Strukturdaten von HoPdAs

Raumgruppe	<i>Pnma</i>			
Formeleinheiten/Zelle	4			
Besetzte Punktlage	$4c(x, \frac{1}{2}, z)$			
Lageparameter				
Ho	$x=0,5302(0), z=0,6917(0)$			
Pd	$x=0,6449(1), z=0,0632(1)$			
As	$x=0,2498(1), z=0,1195(1)$			
Temperaturfaktoren (pm^2) ^a	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₃
Ho	24(1)	29(1)	19(1)	–4(1)
Pd	102(1)	77(2)	48(2)	8(1)
As	27(1)	22(2)	19(2)	0(2)
Meßdaten (symmetrieunabh.)	844			
Meßdaten mit $ F_0 > 4\sigma(F_0)$	619			
<i>R</i> (Datenreduktion)	0,032			
<i>R</i> _w (<i>R</i>)	0,021 (0,020)			

^a $U_{12} = U_{23} = 0$.

TABELLE 9

Atomabstände bei HoPdAs (bis 3,7 \AA)

Ho–2Ho	3,607(1)	Pd–1Ho	3,027(1)	As–1Ho	2,885(1)
2Ho	3,666(0)	2Ho	3,065(1)	2Ho	2,886(1)
1Pd	3,027(1)	2Ho	3,218(0)	2Ho	2,958(1)
2Pd	3,065(1)	1Ho	3,352(1)	1Pd	2,598(2)
2Pd	3,218(0)	2Pd	3,044(1)	2Pd	2,607(1)
1Pd	3,352(1)	1As	2,598(2)	1Pd	2,792(1)
1As	2,885(1)	2As	2,607(1)		
2As	2,886(1)	1As	2,792(1)		
2As	2,958(1)				

teilung begonnen, die freien Parameter ließen sich dabei in wenigen Verfeinerungszyklen optimieren. Die Strukturdaten sind in Tabelle 8 zusammengestellt, die Atomabstände werden in Tabelle 9 wiedergegeben.

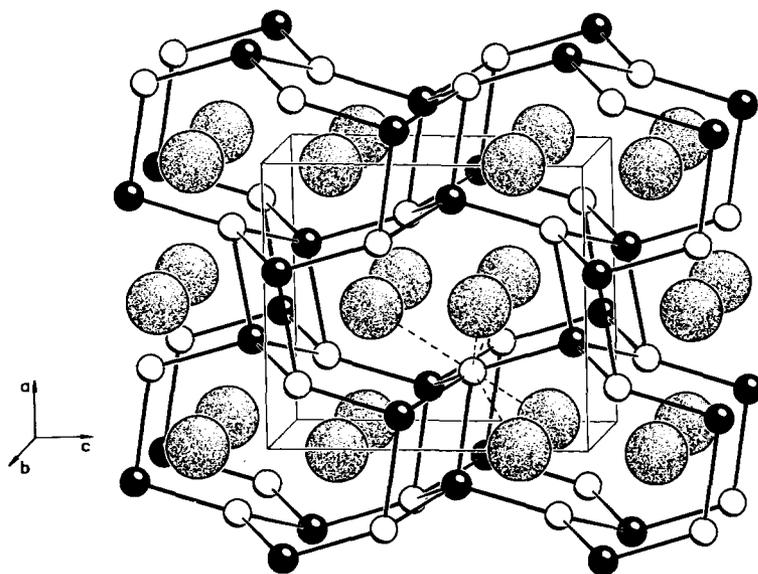


Abb. 4. Struktur von SEPdAs mit $SE \equiv \text{Tb-Tm}$ (Bezeichnung der Atome s. Abb. 1).

Abbildung 4 zeigt die Struktur der orthorhombisch kristallisierenden Seltenerdmetall-Palladiumarsenide. Sie kann, um einen Bezug zu den Strukturen der oben vorgestellten Arsenide herzustellen, als Ni_2In -Variante mit verzerrten und stark gewellten Sechsecknetzen beschrieben werden. Während bei SmPdAs die betreffenden Schichten nur schwach gewellt sind, so daß zwischen Pd- und As-Atomen benachbarter Netze allenfalls sehr lockere Wechselwirkungen zu diskutieren sind, nähern sie sich bei HoPdAs zum Teil so weit, daß ein dreidimensionales Gerüst entsteht. Dies läßt sich an den Pd-As-Abständen ablesen. Sie betragen innerhalb einer Schicht ca. $2,60 \text{ \AA}$ und liegen damit über der Summe der kovalenten Radien ($2,48 \text{ \AA}$), während sie zwischen benachbarten Schichten $2,79 \text{ \AA}$ messen. Die starke Wellung der Sechsecknetze führt zu einer Tetraederkoordination für die Pd-Atome, bei der drei As-Atome einer Schicht angehören, während sich das deutlich weiter entfernte vierte in der jeweils nächsten befindet. Die Umgebung des Arsens besteht auch bei diesen Verbindungen aus den charakteristischen AsMe_9 -Einheiten, die hier allerdings verzerrt sind.

3.4. $SE \equiv \text{Yb, Lu}$

Die Guinierdiagramme von YbPdAs und LuPdAs lassen sich hexagonal mit folgenden Gitterkonstanten indizieren:

	$a \text{ (\AA)}$	$c \text{ (\AA)}$
YbPdAs	6,997(0)	3,913(0)
LuPdAs	6,971(1)	3,891(0)

Die Struktur der beiden isotypen Verbindungen wurde an einem Einkristall von YbPdAs durch Lösen der Patterson-Synthese bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 10 zusammengefaßt, die Atomabstände werden in Tabelle 11 wiedergegeben.

Die ermittelte Atomverteilung entspricht einer Besetzungsvariante des Fe₂P-Typs, die bisweilen bei vergleichbaren ternären Phosphiden und Arseniden mit einer 1:1:1-Stöchiometrie gefunden wird. In dieser Struktur kristallisiert u.a. auch CaAgAs, die Verwandtschaft zum Ni₂In-Typ haben wir seinerzeit ausführlich diskutiert [9]. Wie Abb. 5 zeigt, ist Palladium in YbPdAs von vier As-Atomen in Form eines nur wenig verzerrten Tetraeders umgeben. Diese Koordination ist offensichtlich nur unter Aufweitung der Pd-As-Abstände möglich. Während sie bei den oben beschriebenen Verbindungen mit Ni₂In bzw. CaIn₂-Struktur in etwa der Summe der kovalenten Radien von 2,48 Å entsprechen, sind sie hier wie auch bei HoPdAs deutlich länger. Die As-Atome haben wiederum neun Metallatome als nächste Nachbarn, welche – charakteristisch für Verbindungen mit einem Metall:Nichtmetall-Verhältnis

TABELLE 10

Strukturdaten von YbPdAs

Raumgruppe	$P\bar{6}2m$			
Formeleinheiten/Zelle	3			
Lageparameter				
3Yb auf $3g(x,0,\frac{1}{2})$	$x=0,5968(0)$			
3Pd auf $3f(x,0,0)$	$x=0,2640(1)$			
1As1 auf $1b(0,0,\frac{1}{2})$				
2As2 auf $2c(\frac{1}{3},\frac{1}{3},0)$				
Temperaturfaktoren (pm ²) ^a	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}
Yb	19(1)	28(1)	56(1)	10(0)
Pd	65(1)	87(2)	169(2)	44(1)
As1	$2U_{12}$	$2U_{12}$	68(5)	20(1)
As2	$2U_{12}$	$2U_{12}$	54(3)	11(1)
Meßdaten (symmetrieunabh.)	541			
Meßdaten mit $ F_0 > 4\sigma(F_0)$	512			
R (Datenreduktion)	0,026			
R_w (R)	0,022 (0,017)			

^a $U_{13} = U_{23} = 0$.

TABELLE 11

Atomabstände bei YbPdAs (bis 3,7 Å)

Yb–4Yb	3,690(1)	Pd–2Yb	3,042(1)	As1–3Yb	2,821(0)
2Pd	3,042(1)	4Yb	3,160(0)	6Pd	2,691(0)
4Pd	3,160(0)	2Pd	3,199(1)		
1As1	2,821(0)	2As1	2,691(0)	As2–6Yb	2,892(0)
4As2	2,892(0)	2As2	2,609(1)	3Pd	2,609(1)

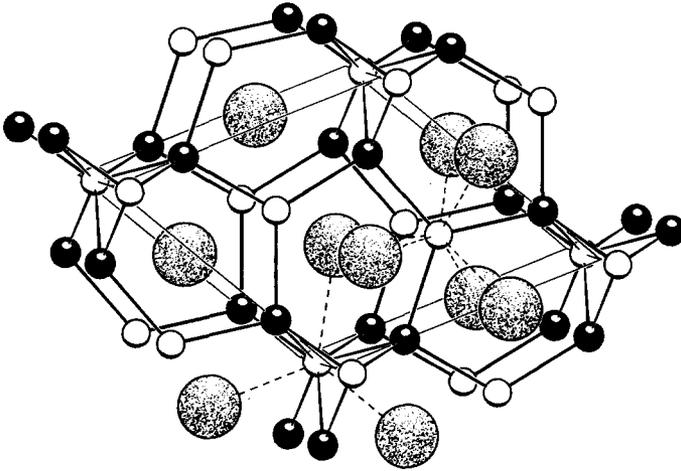


Abb. 5. Struktur von SEPdAs mit $SE \equiv Yb, Lu$ (Bezeichnung der Atome s. Abb. 1).

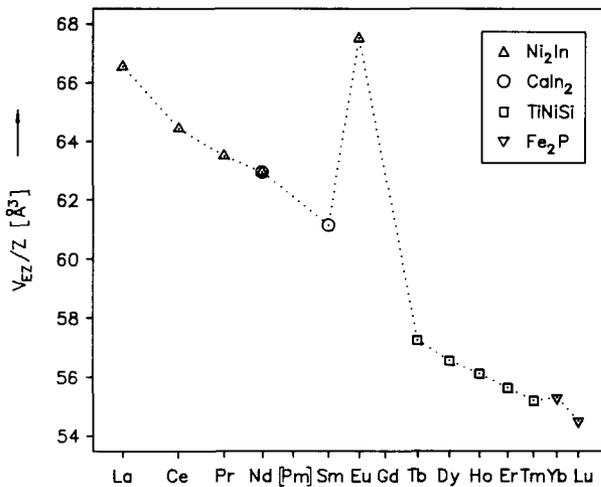


Abb. 6. SEPdAs: Zellvolumina/Formeleinheit vs. Seltenerdmetall (Abstufung der Atomradien berücksichtigt).

von 2:1 – ein trigonales Prisma mit je einem Atom über den Seitenflächen bilden.

Während bei der hier beschriebenen Verbindungsreihe die Koordinationspolyeder um die As-Atome – sieht man von den Verzerrungen bei der $CaIn_2$ - und $TiNiSi$ -Struktur ab – unverändert bleiben, vollzieht sich bei der As-Umgebung des Palladiums zwischen $LaPdAs$ und $LuPdAs$ ein schrittweiser Wechsel von einer trigonal-planaren zu einer tetraedrischen Umgebung. Dies dürfte hauptsächlich auf den sinkenden Radius der Seltenerdmetallatome zurückzuführen sein. Die mit dieser Veränderung der Koordination verbundenen Strukturwechsel lassen sich am Gang der Zellvolumina in Abhängigkeit

vom Seltenerdmetall ablesen, der in Abb. 6 wiedergegeben wird. Dabei wurde das Zellvolumen jeweils durch die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle dividiert, um für alle Strukturtypen einen einheitlichen Maßstab zu erhalten. Während sich der Übergang von der Ni_2In - zur CaIn_2 -Struktur aufgrund der nur geringfügigen Veränderungen fast nicht bemerkbar macht, ist der Wechsel zum TiNiSi - bzw. Fe_2P -Typ jeweils gut zu erkennen. Das gegenüber den übrigen Arseniden deutlich größere Zellvolumen von EuPdAs ist darauf zurückzuführen, daß Europium im Gegensatz zu den dreiwertigen Seltenerdmetallen eine mittlere Valenz von ca. 2,15 hat. Ob auch das gegenüber TmPdAs leicht erhöhte Zellvolumen von YbPdAs Folge einer bestimmten Yb-Valenz ist oder durch den Strukturwechsel verursacht wird, sollen die vorgesehenen physikalischen Untersuchungen klären.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit durch Personal- und Sachmittel. Unser Dank gilt ferner dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 D. Johrendt und A. Mewis, *Z. Naturforsch., Teil B*, 45 (1990) 1262.
- 2 C. Lux, A. Mewis, N. Lossau, G. Michels und W. Schlabitz, *Z. anorg. allg. Chem.*, 593 (1991) 169.
- 3 D. Rossi, R. Marazza, D. Mazzone und R. Ferro, *J. Less-Common Met.*, 78 (1981) 1.
- 4 S. R. Hall und J. M. Stewart, *Xtal 3.0 Reference Manual*, Universities of Western Australia and Maryland, 1990.
- 5 G. Michels, private Mitteilung, 1991.
- 6 A. Mewis, *Z. Naturforsch. Teil B*, 34 (1979) 1373.
- 7 G. Wenski und A. Mewis, *Z. anorg. allg. Chem.*, 543 (1986) 49.
- 8 G. Michels, S. Junk, N. Lossau, W. Schlabitz, D. Wohlleben, D. Johrendt, A. Mewis, Ch. Sauer und Th. Woike, *Z. Phys. B*, 86 (1992) 53.
- 9 A. Mewis, *Z. Naturforsch. Teil B*, 34 (1979) 14.