

Die Kristallstrukturen von $\text{Rh}_{10}\text{Ga}_{17}$ und Ir_3Ga_5

Von

H. Völlenkke, A. Wittmann und H. Nowotny

Aus den Instituten für physikalische Chemie der Universität
und der Technischen Hochschule Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 4. November 1966)

Die Kristallstrukturen von $\text{Rh}_{10}\text{Ga}_{17}$ und Ir_3Ga_5 werden bestimmt und mittels zweidimensionaler *Fourier*-Synthesen verfeinert. Die beiden Verbindungen gehören zu einer Gruppe von TiSi_2 -Abkömmlingen der allgemeinen Formel T_nB_{2n-m} (TB_{2-x}). Die Gitterkonstanten betragen für $\text{Rh}_{10}\text{Ga}_{17}$ ($D_{2d}^6\text{-P}\bar{4}c2$) $a = 5,813$; $c = 47,46$ und für Ir_3Ga_5 ($D_{2d}^8\text{-P}\bar{4}n2$) $a = 5,823$; $c = 14,20$ Å.

The crystal structures of $\text{Rh}_{10}\text{Ga}_{17}$ and Ir_3Ga_5 have been determined by means of two-dimensional *Fourier* syntheses. The crystal structure of the two compounds of the general formula T_nB_{2n-m} (TB_{2-x}) can be derived from the TiSi_2 -type. The lattice parameters were found to be: $\text{Rh}_{10}\text{Ga}_{17}$ ($D_{2d}^6\text{-P}\bar{4}c2$) $a = 5,813$; $c = 47,46$ and Ir_3Ga_5 ($D_{2d}^8\text{-P}\bar{4}n2$) $a = 5,823$; $c = 14,20$ Å.

Einleitung

In vorangehenden Arbeiten¹⁻⁷ wurde bereits ausführlich über Abkömmlinge des TiSi_2 -Typs der allgemeinen Formel TB_{2-x} (T_nB_{2n-m})*

* T = Übergangsmetall, B = Al, Ga, Si, Ge, Sn.

¹ O. Schwomma, A. Preisinger, H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **95**, 1527 (1964).

² O. Schwomma, H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **95**, 1538 (1964).

³ H. Völlenkke, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **95**, 1544 (1964).

⁴ H. Völlenkke, Dissertation, Universität Wien, 1964.

⁵ A. Wittmann und H. Nowotny, J. Less-common Metals **9**, 303 (1965).

⁶ H. Völlenkke, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **97**, 506 (1966).

⁷ H. Völlenkke, A. Preisinger, H. Nowotny und A. Wittmann, Z. Kristallogr., im Druck.

berichtet. Die Zusammensetzung der bisher aufgefundenen Verbindungen (15 binär, 20 ternär) liegt im Bereiche $1,25 \leq 2 - x \leq 1,82$ und zeigt eine charakteristische Abhängigkeit von der Valenzelektronenkonzentration (*V. E. K.*) der beteiligten Elemente. Besonders deutlich tritt dies bei den zahlreichen Verbindungen des Typs $\text{Rh}(\text{Ga}, \text{Ge})_{2-x}$ und $\text{Ir}(\text{Ga}, \text{Ge})_{2-x}$ zutage, für die eine lineare Abhängigkeit des Index $(2 - x)$ vom Ga- bzw. Ge-Gehalt festgestellt wurde (vgl. Abb. 3 a in ⁶).

Für folgende Vertreter aus dieser einheitlichen Gruppe liegen verfeinerte Strukturbestimmungen vor (geordnet nach abnehmendem Gehalt an *B*-Element): $\text{V}_{17}\text{Ge}_{31}$ (1,82)⁷, $\text{Mo}_{13}\text{Ge}_{23}$ (1,77)⁷, $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ ¹ und $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ (1,73)⁷, Ru_2Sn_3 (1,50)² und $\text{Rh}_{17}\text{Ge}_{22}$ (1,29)⁸. Im Rahmen der systematischen Untersuchungen über den gesamten Konzentrationsbereich war daher die genaue Strukturbestimmung der Verbindungen $\text{Rh}_{10}\text{Ga}_{17}$ und Ir_3Ga_5 von Interesse.

Experimenteller Teil

Bereits früher wurden aus Einkristallaufnahmen folgende Gitterkonstanten ermittelt⁶:

$\text{Rh}_{10}\text{Ga}_{17}$ $a = 5,813 \text{ \AA}$ $c = 47,46 \text{ \AA}$ $c' = 4,746 \text{ \AA}$ } Unter- $c'/a = 0,816$ } zelle	Ir_3Ga_5 $a = 5,823 \text{ \AA}$ $c = 14,20 \text{ \AA}$ $c' = 4,732 \text{ \AA}$ } Unter- $c'/a = 0,813$ } zelle.
--	---

Als mögliche Raumgruppen ergeben sich $D_{2d}^6 - P\bar{4}c2$ für das Rhodiumgallid und $D_{2d}^5 - P\bar{4}n2$ für das Iridiumgallid, in Übereinstimmung mit den Bedingungen für das Auftreten bestimmter Raumgruppen bei vorgegebenen Formelindizes⁷.

Die Intensitäten der *Weissenberg*-Aufnahmen um $[100]$ (CuK-Strahlung) wurden mit Hilfe einer Vergleichsskala visuell geschätzt. Als Korrekturen wurden der *Lorentz*-Polarisations-Faktor und Absorptionsfaktoren für kugelförmige Kristalle eingesetzt⁹.

Bestimmung und Diskussion der Kristallstrukturen

Aus den bekannten Bauprinzipien dieser Verbindungsklasse konnte für die beiden Gallide ein Strukturmodell abgeleitet werden. Die Übergangsmetallatome besetzen in den Unterzellen die Lagen: $000, 1/2 \ 1/2 \ 1/2, 0 \ 1/2 \ 1/4$ und $1/2 \ 0 \ 3/4$, entsprechend den Ti-Positionen im TiSi_2 -Typ. Ir_3Ga_5 enthält 3, $\text{Rh}_{10}\text{Ga}_{17}$ 10 derartige, in Richtung der *c*-Achse übereinandergelagerte Unterzellen. Die Galliumatome liegen in der *z*-Richtung paarweise auf einem Raster von $c/10$ (Ir_3Ga_5) und $c/34$ ($\text{Rh}_{10}\text{Ga}_{17}$). Die beiden

⁸ *W. Jeitschko* und *E. Parthé*, *Acta cryst.* [Kopenhagen], im Druck.

⁹ International Tables for X-ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, England.

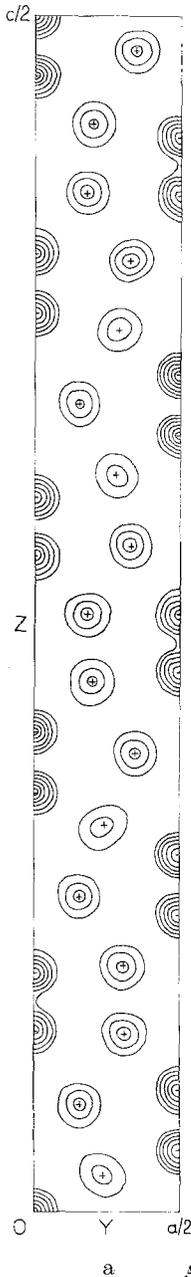


Abb. 2.

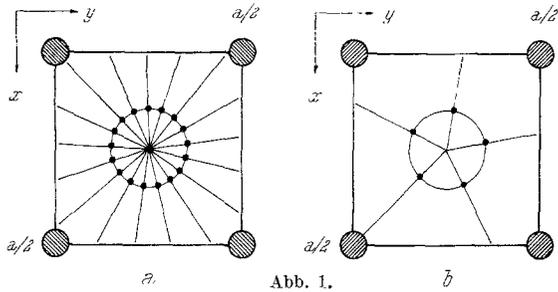


Abb. 1.

Zellen enthalten somit 40 Rh- und 68 Ga- bzw. 12 Ir- und 20 Ga-Atome. Die Ga-Atome liegen bei Ir_3Ga_5 auf zwei 8zähligen und bei $\text{Rh}_{10}\text{Ga}_{17}$ auf acht 8zähligen Punktlagen; die jeweils vier verbleibenden Ga-Atome besetzen 4zählige, spezielle Lagen, womit nunmehr die z -Parameter der Ga-Atome auch bezüglich der T -Metall-Unterzelle festgelegt sind.

Bei der Ermittlung der x - und y -Parameter der Ga-Atome wurden die Ergebnisse über die strukturelle Anordnung der Ge-Atome in den Germaniden von V, Cr und Mo herangezogen. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß die Positionen der Ge-Atome bei der Projektion auf (001) nahezu äquidistant auf einem Kreis liegen, sofern das c'/a -Verhältnis der Unterzelle nicht wesentlich vom Wert für die pseudo-hexagonale Symmetrie ($c' = a \cdot \sqrt{3/2}$)* abweicht. Für die beiden Gallide wurden die Ga-Atome in der Projektion auf die (x, y) -Ebene wieder auf einen Kreis gesetzt und auf dem Umfang gleichmäßig verteilt. Der Kreisdurchmesser wurde in gleicher Größe wie bei $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ angenommen (Abb. 1). Die mit diesen Atomlagen durchgeführten Struk-

* In der TiSi_2 -Struktur liegen pseudo-hexagonale Schichten parallel zu (001) vor.

Abb. 1. Projektion der Strukturen von $\text{Rh}_{10}\text{Ga}_{17}$, (a) und Ir_3Ga_5 , (b) auf die (001)-EbeneAbb. 2. Absolute Fourier-Projektionen auf die (100)-Ebene für $\text{Rh}_{10}\text{Ga}_{17}$, (a) und Ir_3Ga_5 , (b). Die Höhenschichtlinien sind in Abständen von $20 \text{ e}/\text{\AA}^2$ eingezeichnet, beginnend mit $20 \text{ e}/\text{\AA}^2$

Tabelle 1a. Verfeinerte Atomparameter und Temperaturkoeffizienten für $\text{Rh}_{10}\text{Ga}_{17}$; $B_{\text{Rh}} = 0,90$, $B_{\text{Ga}} = 1,4 \text{ \AA}^2$

Atom	Punktlage	x	y	z
Rh (1)	2 (e)	0	0	0
(2)	2 (b)	0,5	0,5	0,25
(3)	4 (g)	0	0	0,0996
(4)	4 (g)	0	0	0,2010
(5)	4 (h)	0,5	0,5	0,0510
(6)	4 (h)	0,5	0,5	0,1497
(7)	4 (i)	0	0,5	0,0254
(8)	4 (i)	0	0,5	0,1240
(9)	4 (i)	0	0,5	0,2255
(10)	4 (i)	0	0,5	0,3248
(11)	4 (i)	0	0,5	0,4248
Ga (1)	8 (j)	0,345	0,235	0,0147
(2)	8 (j)	0,796	0,160	0,0450
(3)	8 (j)	0,178	0,315	0,0744
(4)	8 (j)	0,670	0,310	0,1023
(5)	8 (j)	0,287	0,160	0,1314
(6)	8 (j)	0,844	0,244	0,1618
(7)	8 (j)	0,284	0,347	0,1917
(8)	8 (j)	0,666	0,200	0,2214
(9)	4 (e)	0,182	0,182	0,25

Tabelle 1b. Verfeinerte Atomparameter und Temperaturkoeffizienten für Ir_3Ga_5 ; $B_{\text{Ir}} = 0,35$, $B_{\text{Ga}} = 0,35 \text{ \AA}^2$

Atom	Punktlage	x	y	z
Ir (1)	2 (a)	0	0	0
(2)	2 (d)	0	0,5	0,75
(3)	4 (e)	0	0	0,3291
(4)	4 (h)	0	0,5	0,0861
Ga (1)	8 (i)	0,650	0,230	0,0515
(2)	8 (i)	0,200	0,160	0,1500
(3)	4 (g)	0,825	0,325	0,25

turfaktorberechnungen ergaben für beide Verbindungen bereits einen R -Wert von 0,17.

Die Kristallstrukturen wurden mit *Fourier*-Synthesen auf (100) verfeinert (Abb. 2). Für die beobachteten (0kl)-Intensitäten wurden folgende R -Werte erreicht: 0,088 ($\text{Rh}_{10}\text{Ga}_{17}$) und 0,106 (Ir_3Ga_5). Die Berechnungen erfolgten mit den Atomformfaktoren aus den International Tables⁹. Die isotropen Temperaturkoeffizienten wurden graphisch aus den Diagrammen von $\ln(F_0/F_c)$ gegen $\sin^2 \theta$ ermittelt. Tab. 1 enthält die verfeinerten Atom-

Tabelle 2a. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden für $\text{Rh}_{10}\text{Ga}_{17}$

0	k	l	$ F_0 $	$ F_c $	0	k	l	$ F_0 $	$ F_c $	0	k	l	$ F_0 $	$ F_c $
0	0	2	—	1	0	1	34	—	16	0	3	10	1689	1601
		4	—	2			36	—	59			12	—	9
		6	67	60			38	—	16			14	—	18
		8	—	5			40	—	9			16	—	31
		10	—	20			42	—	9			18	—	69
		12	—	21			44	381	292			20	—	9
		14	—	4			46	—	4			22	—	22
		16	—	3			48	—	21			24	505	558
		18	—	18			50	484	464			26	—	6
		20	—	2			52	—	46			28	—	11
		22	—	6			54	—	11			30	927	799
		24	—	23			56	—	55			32	—	23
		26	—	0	0	2	0	505	390			34	—	19
		28	—	95			2	—	5			36	—	68
		30	—	21			4	—	5			38	—	48
		32	—	5			6	—	17			40	—	17
		34	870	948			8	—	16			42	—	7
		36	—	6			10	—	7			44	345	338
		38	—	10			12	—	18			46	—	6
		40	1087	970			14	227	230			48	—	12
		42	—	14			16	—	2			50	474	459
		44	—	25			18	—	6			52	—	50
		46	—	124			20	211	189			54	—	8
		48	—	6			22	—	18	0	4	0	979	983
		50	—	7			24	—	23			2	—	1
		52	—	9			26	—	8			4	—	13
		54	—	9			28	—	63			6	—	59
		56	—	22			30	—	4			8	—	34
0	1	0	—	14			32	—	5			10	—	12
		2	—	10			34	752	694			12	—	23
		4	—	36			36	—	9			14	366	422
		6	—	4			38	—	7			16	—	7
		8	—	8			40	773	767			18	—	18
		10	556	578			42	—	18			20	376	358
		12	—	13			44	—	17			22	—	35
		14	—	9			46	—	62			24	—	14
		16	—	38			48	—	111			26	—	17
		18	—	36			50	—	10			28	—	50
		20	—	5			52	—	18			30	—	8
		22	—	4			54	—	72			32	—	10
		24	510	437	0	3	0	—	13			34	263	105
		26	—	7			2	—	16			36	—	8
		28	—	12			4	144	149			38	—	16
		30	670	713			6	—	5			40	572	623
		32	—	27			8	—	4			42	—	37

Fortsetzung Seite 181

Fortsetzung (Tab. 2 a)

0	k	l	$ F_0 $	$ F_c $	0	k	l	$ F_0 $	$ F_c $	0	k	l	$ F_0 $	$ F_c $
0	4	44	—	10	0	5	30	299	259	0	6	22	—	23
		46	—	79			32	—	47			24	—	3
		48	196	233			34	—	13			26	—	27
		50	—	11			36	—	31			28	—	97
		52	—	6			38	137	160			30	—	9
0	5	0	—	5			40	—	1			32	—	17
		2	—	19			42	—	5			34	175	179
		4	273	288			44	247	227			36	—	8
		6	—	6			46	—	15	0	7	0	—	10
		8	—	5	0	6	0	1015	1046			2	—	26
		10	335	311			2	—	15			4	191	219
		12	—	18			4	—	18			6	—	7
		14	—	19			6	124	167			8	—	4
		16	—	66			8	—	47			10	324	337
		18	—	70			10	—	10			12	—	29
		20	—	12			12	—	14			14	—	7
		22	—	18			14	242	258			16	—	68
		24	227	254			16	—	5			18	—	80
		26	—	7			18	—	3			20	—	1
		28	—	12			20	221	226					

Tabelle 2b. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden für Ir_3Ga_5

0	k	l	$ F_0 $	$ F_c $	0	k	l	$ F_0 $	$ F_c $	0	k	l	$ F_0 $	$ F_c $
0	0	2	23	25	0	2	4	63	79	0	4	10	156	96
		4	—	2			6	72	69			12	450	422
		6	—	12			8	—	2			14	119	123
		8	—	17			10	310	279	0	5	1	93	111
		10	240	248			12	525	505			3	322	293
		12	522	541			14	121	100			5	46	51
		14	63	69			16	65	43			7	89	103
		16	—	41	0	3	1	35	49			9	285	233
		18	—	1			3	628	719			11	96	99
0	1	1	—	18			5	—	26			13	112	110
		3	410	421			7	170	169	0	6	0	546	601
		5	32	34			9	516	436			2	74	82
		7	196	174			11	40	48			4	72	97
		9	457	431			13	84	103			6	67	91
		11	45	59			15	326	290			8	48	54
		13	162	151	0	4	0	527	573			10	33	50
		15	284	314			2	—	20	0	7	1	62	90
		17	100	98			4	151	150			3	240	238
0	2	0	466	480			6	158	138			5	33	58
		2	—	25			8	—	37					

Tabelle 3a. Interatomare Abstände für $Rh_{10}Ga_{17}$ ($< 3,2 \text{ \AA}$)

	Abstand, Å	Anzahl d. Abstände		Abstand, Å	Anzahl d. Abstände		Abstand, Å	Anzahl d. Abstände
Rh (1)—Ga (1)	2,53	4	Rh (10)—Ga (5)	2,59	2	Ga (5)—Ga (3)	2,92	1
Ga (2)	2,61	4	Ga (6)	2,53	2	Ga (4)	2,76	1
			Ga (7)	2,50	2	Ga (4)	3,07	1
Rh (2)—Ga (7)	3,17	4	Ga (8)	2,66	2	Ga (5)	3,10	1
Ga (8)	2,41	4				Ga (6)	2,86	1
Ga (9)	2,61	2	Rh (11)—Ga (2)	2,43	2	Ga (6)	2,99	1
			Ga (3)	2,62	2	Ga (7)	3,07	1
Rh (3)—Ga (2)	3,00	2	Ga (4)	2,42	2			
Ga (3)	2,42	2	Ga (5)	3,08	2	Ga (6)—Ga (4)	3,02	1
Ga (4)	2,64	2				Ga (5)	2,86	1
Ga (5)	2,43	2	Ga (1)—Ga (1)	2,88	2	Ga (5)	2,99	1
			Ga (2)	2,83	1	Ga (7)	2,87	1
Rh (4)—Ga (6)	2,51	2	Ga (2)	3,02	1	Ga (7)	2,99	1
Ga (7)	2,64	2	Ga (2)	3,04	1	Ga (8)	3,02	1
Ga (8)	2,46	2	Ga (3)	3,03	1			
Ga (9)	2,77	2				Ga (7)—Ga (5)	3,06	1
			Ga (2)—Ga (1)	2,83	1	Ga (6)	2,87	1
Rh (5)—Ga (1)	2,48	2	Ga (1)	3,02	1	Ga (6)	2,99	1
Ga (2)	2,64	2	Ga (1)	3,04	1	Ga (7)	3,08	1
Ga (3)	2,43	2	Ga (2)	3,01	1	Ga (8)	2,77	1
Ga (4)	2,85	2	Ga (3)	2,77	1	Ga (8)	3,00	1
			Ga (3)	3,10	1	Ga (9)	2,99	1
Rh (6)—Ga (4)	2,69	2	Ga (4)	2,95	1			
Ga (5)	2,49	2				Ga (8)—Ga (6)	3,02	1
Ga (6)	2,56	2	Ga (3)—Ga (1)	3,03	1	Ga (7)	2,77	1
Ga (7)	2,52	2	Ga (2)	2,77	1	Ga (7)	3,00	1
			Ga (2)	3,10	1	Ga (8)	2,93	1
Rh (7)—Ga (1)	2,51	2	Ga (3)	2,99	1	Ga (8)	3,02	1
Ga (1)	2,58	2	Ga (4)	2,70	1	Ga (9)	2,75	1
Ga (2)	2,49	2	Ga (4)	3,15	1	Ga (9)	3,13	1
Ga (3)	2,76	2	Ga (5)	2,92	1			
						Ga (9)—Ga (7)	2,99	2
Rh (8)—Ga (3)	2,79	2	Ga (4)—Ga (2)	2,95	1	Ga (8)	2,75	2
Ga (4)	2,44	2	Ga (3)	2,70	1	Ga (8)	3,13	2
Ga (5)	2,61	2	Ga (3)	3,15	1	Ga (9)	2,99	1
Ga (6)	2,50	2	Ga (4)	2,96	1			
			Ga (5)	2,76	1			
Rh (9)—Ga (7)	2,47	2	Ga (5)	3,07	1			
Ga (8)	2,62	2	Ga (6)	3,02	1			
Ga (8)	2,94	2						
Ga (9)	2,43	2						

Mittlerer Abstand Rh—Ga für *K. Z.* 8: 2,60 Å.parameter, Tab. 2 die beobachteten und berechneten Strukturamplituden für $Rh_{10}Ga_{17}$ und Ir_3Ga_5 .

Tabelle 3 b. Interatomare Abstände für Ir_3Ga_5 ($< 3,2 \text{ \AA}$)

	Abstand, Å	Anzahl der Abstände		Abstand, Å	Anzahl der Abstände		
Ir (1)—Ga (1)	2,55	4	Ga (1)—Ga (1)	2,93	2		
	Ga (2)	2,60		4	Ga (2)	2,81	1
					Ga (2)	3,00	1
Ir (2)—Ga (2)	2,44	4	Ga (2)	3,07	1		
	Ga (3)	2,68		2	Ga (3)	3,05	1
Ir (3)—Ga (1)	2,47	2	Ga (2)—Ga (1)	2,81	1		
	Ga (2)	2,66		2	Ga (1)	3,00	1
	Ga (2)	2,95		2	Ga (1)	3,07	1
	Ga (3)	2,43		2	Ga (2)	2,98	1
Ir (4)—Ga (1)	2,53	2	Ga (2)	3,07	1		
	Ga (1)	2,62		2	Ga (3)	2,78	1
	Ga (2)	2,47		2	Ga (3)	3,16	1
	Ga (3)	2,74		2	Ga (3)—Ga (1)	3,05	2
					Ga (2)	2,78	2
Mittelwert für <i>K. Z.</i> = 8:	2,62		Ga (2)	3,16	2		
			Ga (3)	2,88	1		

Die Abweichung von den ursprünglich angenommenen idealisierten Strukturen beträgt maximal $0,05 \text{ \AA}$ für Rh; $0,06 \text{ \AA}$ für Ir und $0,04 \text{ \AA}$ für Ga. Die interatomaren T —Ga- und Ga—Ga-Abstände ($< 3,2 \text{ \AA}$) sind in Tab. 3 enthalten.

Die in der c -Richtung aufeinanderfolgenden T -Metallatome zeigen den gleichen periodischen Wechsel in der Koordination, wie er bei den Germaniden beobachtet wurde⁷. Ein derartiger Übergang von einer verzerrten, TiSi_2 -ähnlichen Koordination ($K. Z. = 10$ bei TiSi_2) zu einer Achterkoordination erfolgt bei Ir_3Ga_5 einmal und bei $\text{Rh}_{10}\text{Ga}_{17}$ dreimal pro Elementarzelle, entsprechend dem Index m in $T_n B_{2n-m}$ ($\text{Ir}_3\text{Ga}_{6-1}$ bzw. $\text{Rh}_{10}\text{Ga}_{20-3}$).

Die Berechnung der Korrekturfaktoren für die Intensitäten, der Strukturaktoren und *Fourier*-Synthesen sowie der interatomaren Abstände erfolgte mit eigenen ALGOL-Programmen (ALCOR-Illinois 7040).

Die Rechenarbeiten wurden mit der IBM 7040-Rechenanlage des Instituts für numerische Mathematik der Technischen Hochschule Wien durchgeführt, wofür wir dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. H. Stetter, bestens danken.