

Ternäre Palladiumpnictide der Erdalkali- und Seltenen Erdmetalle mit ThCr_2Si_2 - und CaBe_2Ge_2 -Struktur

Wolfgang K. Hofmann und Wolfgang Jeitschko*

Abteilung Chemie, Universität Dortmund,
D-4600 Dortmund, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 14. September 1984. Angenommen 17. Oktober 1984)

Ternary Palladium Pnictides of the Alkaline Earth and Rare Earth Metals with ThCr_2Si_2 and CaBe_2Ge_2 Type Structure

Fifteen compounds of composition MPd_2Pn_2 (M = alkaline earth or rare earth metal, Pn = As, Sb, Bi) were prepared. Their *Guinier* powder patterns show that the arsenides crystallize with the ThCr_2Si_2 type structure, the bismuthides with the closely related CaBe_2Ge_2 type structure. The antimonides most likely also have the CaBe_2Ge_2 structure as is demonstrated by a structure refinement of EuPd_2Sb_2 from single crystal X ray data ($R = 0.039$ for 366 independent structure factors and 15 variable parameters). The structure of SrPd_2As_2 (ThCr_2Si_2 type) was refined to a residual of $R = 0.020$ for 182 F values and 9 variables. EuPd_2Sb_2 is paramagnetic and a metallic conductor. A comparison of the cell volumes suggests intermediate valency for Eu in EuPd_2As_2 .

Chemical bonding and especially the reasons for the adoption of the ThCr_2Si_2 or CaBe_2Ge_2 type structures by these compounds are discussed. It is suggested that in going from the phosphides to the bismuthides the ThCr_2Si_2 structure is losing and the CaBe_2Ge_2 structure is gaining stability due to decreasing Pd—Pd bonding and increasing Pd-pnictogen bonding. This trend is caused by the increasing size of the pnictogen component.

(*Keywords: Ternary alkaline earth and rare earth metal palladium arsenides, antimonides, and bismuthides; Crystal structure; Band structure; Intermediate valency of Eu compounds*)

Einleitung

Von allen Strukturtypen hat der ThCr_2Si_2 -Typ die höchste Zahl von Vertretern¹. Über 400 Verbindungen mit dieser Struktur sind beschrieben worden. Am zahlreichsten sind die Lanthanoid-Übergangsmetall-Silicide

* Jetzige Adresse: Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Münster, D-4400 Münster, Bundesrepublik Deutschland.

und -Germanide mit etwa 200 Vertretern². Aber auch Boride und Aluminide, Stannide und Plumbide, Sulfide und Telluride sind bekannt³. Es ist allerdings nicht in allen Fällen gesichert, ob nicht die eine oder andere Variante dieses Strukturtyps⁴ vorliegt. So ist z. B. die CaBe_2Ge_2 -Struktur eine Ordnungsvariante der ThCr_2Si_2 -Struktur⁵, die von dieser nur dann in Pulveraufnahmen zu unterscheiden ist, wenn für diese Verbindungen MT_2X_2 die T und X Atome sich in ihrer Streukraft genügend unterscheiden.

Ein Pnictid mit ThCr_2Si_2 -Struktur wurde erstmals für LiCu_2P_2 beschrieben⁶, es folgten CaNi_2P_2 ⁷ sowie eine Reihe von Lanthanoid-Übergangsmetall-Pnictiden³. Diese legten die Vermutung nahe, daß Pnictide mit dieser Struktur ebenso häufig auftreten könnten wie die analogen Silicide und Germanide. Die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen, insbesondere der Magnetismus, die Supraleitfähigkeit und das gemischtvalente Verhalten der Ce-, Eu- und Yb-haltigen Silicide und Germanide hat das Interesse vieler Forschergruppen geweckt^{8,9}. Es ist zu erwarten, daß die analogen Phosphide und Arsenide ähnlich interessante Eigenschaften aufweisen.

Über die Darstellung und strukturelle Charakterisierung der Lanthanoid-Nickel-Phosphide wurde bereits berichtet^{10,11}, ebenso über die Lanthanoid-Palladium-Phosphide¹². Hier beschreiben wir die Ergebnisse unserer Untersuchungen der Verbindungen LnPd_2Pn_2 mit $\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}$ und Bi als Pnictogen. Wir haben in diese Untersuchungen als elektropositive Komponente stichprobenartig auch die Erdalkalielemente einbezogen; insbesondere gelang uns die Isolierung von Einkristallen für Strukturuntersuchungen bei SrPd_2As_2 eher als bei den analogen Lanthanoidverbindungen. Inzwischen wurde über Erdalkali-Palladium-Phosphide und -Arsenide auch von *Mewis* berichtet¹³.

Experimentelles, Resultate

Probenherstellung

Als Ausgangsmaterialien für die Synthese der ternären Palladiumpnictide dienten die Elemente. Feilspäne der in Blöcken angelieferten Metalle (La, Eu, Ca, Sr, Ba) wurden unter Argon oder trockenem Paraffinöl hergestellt. Eisenpartikel wurden mit einem Magneten entfernt. Die übrigen Seltenen Erdmetalle wurden als Pulver gekauft und unter Argon (Nd, Sm) oder Öl (Ce, Pr) aufbewahrt. Das Öl wurde mit absolutem Methylenchlorid extrahiert. Die so erhaltenen Metallpulver wurden unter Argon gehalten und kamen nicht mit Luftsauerstoff oder Feuchtigkeit in Berührung; ihre angegebenen Reinheitsgrade betragen alle 99,9%. Palladium und Antimon kamen als Pulver zum Einsatz (Reinheitsgrad: 99,9%). Das Arsen (Merck, rein) wurde durch mehrmalige Sublimation gereinigt, wie früher schon beschrieben¹⁴. Die innig vermischten stöchiometrischen Mengen der Ausgangsstoffe wurden in evakuierten, ausgeheizten Quarzglasampullen eingeschmolzen.

Im Falle der Arsenide MPd_2As_2 wurden die Ansätze bei $800^\circ C$ 5 Tage lang geglüht und dann im ausgeschalteten Ofen auf Raumtemperatur gebracht. Aus dem silbrig glänzenden Schmelzkuchen von $SrPd_2As_2$ konnten Einkristallsplitter isoliert werden, die für Strukturuntersuchungen benutzt wurden. Um den Einbau von Silicium durch Reduktion des Quarzglas durch das elektropositive Metall auszuschließen, wurden einige Proben in in Quarzglas eingeschlossenen Korundtiegeln geglüht. Es ergaben sich keine Variationen der Gitterkonstanten. Energie-dispersive Röntgenfluoreszenzanalysen in einem Rasterelektronenmikroskop wurden durch die Überlagerung des SiK_α -Signals mit dem von SrL_α erheblich erschwert.

Die Antimonide MPd_2Sb_2 ($M = Eu, Sr, Ba$) wurden durch 10tägiges Glühen der Elementgemische bei $850^\circ C$ und Erkalten der Proben im ausgeschalteten Ofen gewonnen. Aus dem Schmelzkuchen von $EuPd_2Sb_2$ konnten Einkristallsplitter isoliert werden, die für Strukturuntersuchungen eingesetzt wurden. Energie-disperse Analysen in einem Rasterelektronenmikroskop ergaben einen Gehalt von 2 Atom-% Silicium. Variationen der Gitterkonstanten bei Ansätzen in Korundtiegeln wurden nicht festgestellt. Die übrigen Antimonide MPd_2Sb_2 ($M = La, Ce, Pr, Nd, Sm$) ließen sich nur schwer rein darstellen. Die besten Ergebnisse erzielt man, wenn man die innig gemörserten Elementgemische kaltpreßt, in in Quarzglas eingeschmolzene Korundtiegel füllt, im Hochfrequenzofen aufschmilzt, anschließend 3 Tage bei $900^\circ C$ tempert und im Ofen abkühlt. Verwendet man keine Korundtiegel, so ergeben sich deutlich kleinere Gitterkonstanten der Proben, was auf einen Einbau von Silicium in diesen Fällen schließen läßt. Die Ansätze mit Pr, Nd, Sm waren röntgenographisch nicht einphasig. Es treten möglicherweise Abweichungen von der idealen Zusammensetzung auf, wie das für $LaNi_{1,5}Sb_2$ durch eine Strukturverfeinerung belegt ist¹⁵. Wir verzichten bei diesen Verbindungen deshalb auf eine Angabe der Gitterkonstanten. In Abb. 1 wurden jedoch ihre Zellvolumina zum Vergleich mit aufgenommen.

Eigenschaften

Die Verbindungen können an Luft ohne Zersetzung gehandhabt werden. $SrPd_2Sb_2$ und $EuPd_2Sb_2$ sind goldfarben, während die übrigen, je nach Zerteilungsgrad, silbrigglänzend bis grauschwarz aussehen.

Magnetische Messungen für $EuPd_2Sb_2$ auf einer *Faraday*-Waage bei Raumtemperatur ergaben paramagnetisches Verhalten mit einer Suszeptibilität von $\chi_m = 25 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$. Wegen mangelnder vergleichbarer Messungen ist eine Korrektur für den Diamagnetismus nicht möglich. Die elektrische Leitfähigkeit von $EuPd_2Sb_2$ wurde an einem zwischen zwei Kupferkontakten eingeklemmten Kristall bestimmt. Es ergab sich metallisches Verhalten: beim Abkühlen von 440 K auf 75 K sank der elektrische Widerstand auf ein Viertel.

Gitterkonstanten

Zur Charakterisierung der Proben dienten *Guinier*-Aufnahmen mit monochromatisierter $CuK\alpha_1$ -Strahlung unter Verwendung von α -Quarz ($a = 4,9130 \text{ \AA}$, $c = 5,4046 \text{ \AA}$) als Standard. Die Reflexmuster ließen sich tetragonal innenzentriert indizieren. Die Ergebnisse der Kleinstquadratverfeinerungen der Gitterkonstanten zeigt Tab. 1.

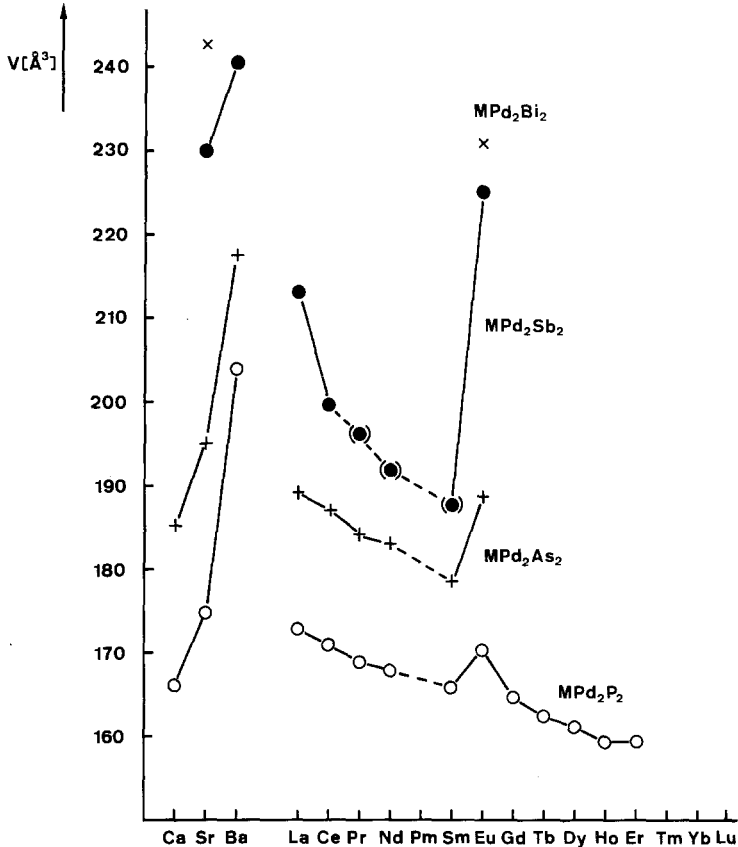


Abb. 1. Zellvolumina der Erdalkali- und Seltenen Erdmetall-Palladium-Pnictide der Zusammenhang MPd_2Pn_2 . Die Werte für die Verbindungen $BaPd_2P_2$ und $BaPd_2As_2$, die mit einem eigenen Strukturtyp kristallisieren¹³, wurden entsprechend dem halben Zellinhalt dieses Strukturtyps aus Vergleichsgründen verdoppelt. Die Werte für die übrigen Phosphide (alle vom $ThCr_2Si_2$ -Typ) stammen aus Ref.¹². Bezüglich der anderen Verbindungen vgl. Tabelle 1 bzw. den Text dieser Arbeit

Überstrukturreflexe entsprechend der primitiven Zelle des $CaBe_2Ge_2$ -Typs ließen sich nur für die Wismutide nachweisen (Tab. 2). Bei den Antimoniden sind die berechneten Überstrukturreflexe so schwach, daß ihre Beobachtung in Pulverdiagrammen nicht zu erwarten ist. Bei den Arseniden hingegen deutet das Fehlen der Überstrukturreflexe auf den $ThCr_2Si_2$ -Typ hin. Die Einkristalluntersuchung von $EuPd_2Sb_2$ und die in der Diskussion angeführten Argumente unterstützen die Zuordnung der ternären Palladiumantimonide zum $CaBe_2Ge_2$ -Typ.

Tabelle 1. Gitterkonstanten der ternären Erdalkalimetall- und Lanthanoid-Palladium-Pnictide mit ThCr_2Si_2 - und CaBe_2Ge_2 -Struktur. Die Standardabweichungen im Stellenwert der letzten signifikanten Ziffer sind in Klammern angegeben

Verbindung	Strukturtyp	a [Å]	c [Å]	c/a	V [Å ³]
CaPd_2As_2	ThCr_2Si_2	4,283 (1)	10,093 (1)	2,357	185,1
SrPd_2As_2	ThCr_2Si_2	4,380 (2)	10,169 (1)	2,321	195,1
LaPd_2As_2	ThCr_2Si_2	4,296 (1)	10,257 (1)	2,388	189,3
CePd_2As_2	ThCr_2Si_2	4,268 (2)	10,273 (1)	2,407	187,1
PrPd_2As_2	ThCr_2Si_2	4,234 (1)	10,268 (1)	2,425	184,1
NdPd_2As_2	ThCr_2Si_2	4,219 (1)	10,278 (1)	2,436	182,9
SmPd_2As_2	ThCr_2Si_2	4,176 (1)	10,222 (1)	2,448	178,3
EuPd_2As_2	ThCr_2Si_2	4,313 (1)	10,142 (1)	2,351	188,7
SrPd_2Sb_2	CaBe_2Ge_2 ?	4,651 (1)	10,268 (2)	2,285	229,9
BaPd_2Sb_2	CaBe_2Ge_2 ?	4,725 (1)	10,771 (4)	2,280	240,5
LaPd_2Sb_2	CaBe_2Ge_2 ?	4,627 (1)	10,422 (7)	2,252	223,1
CePd_2Sb_2	CaBe_2Ge_2 ?	4,505 (1)	10,230 (3)	2,271	207,6
EuPd_2Sb_2	CaBe_2Ge_2	4,629 (1)	10,568 (2)	2,283	226,4
SrPd_2Bi_2	CaBe_2Ge_2	4,798 (2)	10,543 (6)	2,197	242,7
EuPd_2Bi_2	CaBe_2Ge_2	4,735 (2)	10,297 (6)	2,175	230,9

Tabelle 2. Auswertung der ersten Linien der Guinier-Aufnahmen von CePd_2As_2 (ThCr_2Si_2 -Typ) und EuPd_2Bi_2 (CaBe_2Ge_2 -Typ). Die Q -Werte sind definiert durch $Q = 10^4/d^2$ [Å⁻²]. Bei den beobachteten Intensitäten I_0 bedeuten: s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark. Die Aufnahmen wurden mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung gemacht. Für die berechneten Diagramme¹⁶ wurden die aus den Einkristalluntersuchungen von SrPd_2As_2 (ThCr_2Si_2 -Typ) und EuPd_2Sb_2 (CaBe_2Ge_2 -Typ) erhaltenen Positionsparameter angenommen

CePd_2As_2 (I 4/mmm)					EuPd_2Bi_2 (P 4/nmm)								
h	k	l	Q_c	Q_0	I_c	I_0	h	k	l	Q_c	Q_0	I_c	I_0
0	0	2	379	381	8	m	0	0	1	94	—	1	—
1	0	1	644	646	2	s	0	0	2	377	378	16	st
1	1	0	1098	1096	2	s	1	0	1	540	545	11	st
1	0	3	1402	1401	46	sst	1	0	2	823	823	4	s
1	1	2	1477	1476	100	sst	0	0	3	849	852	5	s
0	0	4	1516	1520	8	m	1	1	0	892	894	7	m
2	0	0	2196	2197	57	sst	1	1	1	986	988	15	st
2	0	2	2575	—	3	—	1	1	2	1269	1269	100	sst
1	1	4	2614	2612	20	st	1	0	3	1295	1298	58	sst
2	1	1	2840	—	1	—	0	0	4	1509	1512	2	s
1	0	5	2918	2917	18	st	1	1	3	1741	—	<1	—
0	0	6	3411	—	1	—	2	0	0	1784	1785	89	st
2	1	3	3598	3599	25	st	2	0	1	1878	—	<1	—
2	0	4	3712	3712	9	m	1	0	4	1955	—	<1	—
2	2	0	4392	4393	21	st	2	0	2	2161	2156	7	m
1	1	6	4509	4506	19	st	2	1	1	2324	—	3	—
2	2	2	4771	—	1	—	0	0	5	2358	—	1	—
3	0	1	5036	—	<1	—	1	1	4	2401	2402	49	st

Strukturverfeinerungen von SrPd₂As₂ und EuPd₂Sb₂

Einkristallsplitter von SrPd₂As₂ und EuPd₂Sb₂ wurden in einer *Buerger* Präzessionskamera untersucht; die Aufnahmen zeigen die *Laue*-Symmetrie 4/mmm. Bei SrPd₂As₂ entsprachen die Auslöschungsbedingungen (Reflexe *hkl* wurden nur beobachtet für $h + k + l = 2n$) der für den ThCr₂Si₂-Typ entsprechenden innenzentrierten Zelle. Dieser Strukturtyp ist hier weiter abgesichert durch die Verfeinerung der Besetzungsparameter. Bei EuPd₂Sb₂ zeigen die Einkristallaufnahmen, obwohl sie nicht übermäßig belichtet worden sind, zahlreiche primitive Reflexe ($h + k + l \neq 2n$) entsprechend der für den CaBe₂Ge₂-Typ entsprechenden Raumgruppe P4/nmm.

Die Beugungsintensitäten der Einkristalle von SrPd₂As₂ und EuPd₂Sb₂ wurden auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter MoK α Strahlung, Scintillationszähler und Pulshöhendiskriminator gesammelt. Die Messung des Untergrunds wurde an beiden Enden der $\theta/2\theta$ -Abtastungen vorgenommen und eine empirische Absorptionskorrektur (psi scan Daten) durchgeführt. Der Quotient minimale durch maximale Transmission betrug 0,69 bei SrPd₂As₂ und 0,67 bei EuPd₂Sb₂. Es wurden alle Reflexe bis $2\theta = 90^\circ$ gemessen und zwar bei SrPd₂As₂ über die Hälfte und bei EuPd₂Sb₂ über ein Achtel des reziproken Raumes. Nach dem Mitteln der äquivalenten Reflexe wurden Reflexe, deren Strukturparameter kleiner waren als zwei (SrPd₂As₂) bzw. eine (EuPd₂Sb₂) Standardabweichung, vernachlässigt.

Für die Verfeinerung mit einem Vollmatrix-Kleinstquadrat-Programm wurden atomare Streufaktoren¹⁷, korrigiert für die anomale Dispersion¹⁸, eingesetzt. Als Ausgangswerte für die Verfeinerung der Strukturen dienten die Positionsparameter von ThCr₂Si₂¹⁹ bzw. CaBe₂Ge₂⁵. Die Wichtung der Reflexe erfolgte entsprechend der Zählstatistik; die sekundäre Extinktion wurde durch einen variablen isotropen Parameter berücksichtigt; die Temperaturparameter wurden anisotrop verfeinert.

Bei SrPd₂As₂ ergab die Verfeinerung für die Pd-Positionen einen etwas höher als erwarteten äquivalenten thermischen Parameter *B* (Tabelle 3). Es wurde deshalb durch die Freigabe des Besetzungsparameters geprüft, ob die Position vollständig besetzt ist. Diese Variation ergab eine Besetzung der Pd-Lage zu $100,45 \pm 0,26\%$ bei nahezu unveränderten thermischen Parametern. Das heißt, daß diese Lage praktisch vollständig von Pd-Atomen besetzt ist. Auch eine teilweise Besetzung dieser Lage durch As-Atome — wie das beim CaBe₂Ge₂-Typ tatsächlich der Fall ist — ist auszuschließen. Bei EuPd₂Sb₂ wurden nacheinander die Besetzungsparameter aller Positionen freigegeben, wobei die übrigen Positionen jeweils bei den Idealwerten fixiert blieben. Es ergaben sich folgende Besetzungsparameter: Eu: $101,3 \pm 0,4\%$; Pd(1): $99,5 \pm 0,5\%$; Pd(2): $95,8 \pm 0,6\%$;

Tabelle 3. *Atomparameter von SrPd₂As₂ (ThCr₂Si₂-Typ) und EuPd₂Sb₂ (CaBe₂Ge₂-Typ). Die anisotropen thermischen Parameter sind von der Form $\exp[-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hk a^* b^* U_{12} + \dots)]$ wobei allerdings bei beiden Strukturtypen für alle Atome aus Symmetriegründen gilt: $U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0$. $B_{\text{äqu}}$ [\AA^2] ist der errechnete äquivalente isotrope Parameter. Die Standardabweichungen in den letzten signifikanten Stellen sind in Klammern angegeben*

		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{11} = U_{22}$	U_{33}	$B_{\text{äqu}}$
SrPd ₂ As ₂ (I4/mmm)							
Sr	2a	0	0	0	0,0073 (3)	0,0075 (4)	0,58 (1)
Pd	4d	0	1/2	1/4	0,0143 (2)	0,0105 (2)	1,03 (1)
As	4e	0	0	0,3768 (1)	0,0088 (2)	0,0077 (3)	0,67 (1)
EuPd ₂ Sb ₂ (P4/nmm)							
Eu	2c	1/4	1/4	0,2424 (1)	0,0101 (2)	0,0131 (3)	0,88 (1)
Pd (1)	2a	3/4	1/4	0	0,0182 (4)	0,0128 (4)	1,30 (1)
Pd (2)	2c	1/4	1/4	0,6284 (2)	0,0146 (4)	0,0152 (5)	1,17 (1)
Sb (1)	2b	3/4	1/4	1/2	0,0099 (2)	0,0153 (4)	0,92 (1)
Sb (2)	2c	1/4	1/4	0,8745 (1)	0,0118 (3)	0,0139 (4)	0,99 (1)

Sb(1): $101,7 \pm 0,4\%$; Sb(2): $99,6 \pm 0,5\%$. Das heißt, daß mit Ausnahme der Pd(2)-Position, für die sich eine leichte Unterbesetzung ergab, alle Positionen praktisch ideal besetzt sind. Man kann annehmen, daß die Idealbesetzung entsprechend dem CaGe₂Be₂-Typ innerhalb des homogenen Bereichs dieser Verbindung liegt.

Für die abschließenden Kleinsquadrat-Zyklen wurden alle Besetzungsparameter wieder bei 100% fixiert. Die konventionellen *R*-Werte betragen für SrPd₂As₂ $R = 0,020$ (für 182 *F*-Werte und 9 variable Parameter), für EuPd₂Sb₂ $R = 0,039$ (366 *F*-Werte, 15 Variable). Die Struktur von SrPd₂As₂ wurde kürzlich auch von *Mewis*¹³ verfeinert. Abgesehen von der noch höheren Genauigkeit der vorliegenden Untersuchung und von Unterschieden in den thermischen Parametern, die auf Korrelationen mit Absorptionseffekten entsprechend den unterschiedlichen Kristallformen zurückzuführen sein dürften, stimmen unsere Ergebnisse mit seinen sehr gut überein. Unsere Resultate sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die Struktur faktortabellen können von den Autoren angefordert werden.

Diskussion

Bei der Diskussion der chemischen Bindung der neuen Palladiumpnictide interessiert zunächst die Frage über die Gründe für den Strukturwechsel vom ThCr₂Si₂-Typ, der bei den Erdalkalimetall- und Lathanoid-Palladium-Phosphiden und -Arseniden dominiert, zum

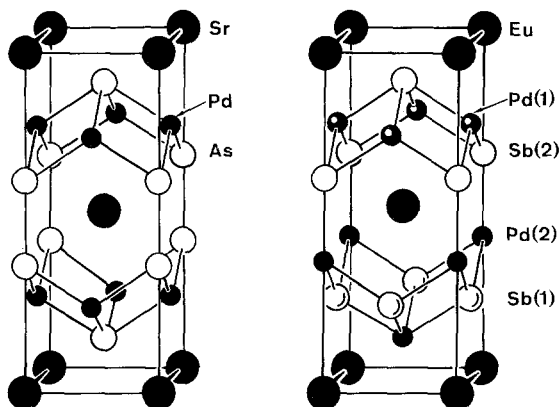


Abb. 2. Kristallstrukturen von SrPd_2As_2 (ThCr₂Si₂-Typ) und EuPd_2Sb_2 (CaBe₂Ge₂-Typ). Um die Ähnlichkeit der Strukturen zu zeigen, ist der Ursprung der Zelle von EuPd_2Sb_2 um $1/4, 1/4, 1/4$ verschoben

CaBe₂Ge₂-Typ, der nach den bisher vorliegenden Ergebnissen bei den entsprechenden Antimoniden und Wismutiden vorzuherrschen scheint. Als Diskussionsgrundlage können die vorliegenden Strukturverfeinerungen von SrPd_2As_2 und EuPd_2Sb_2 dienen (Abb. 2 und Tabelle 4).

In jeder Beziehung einfacher zu verstehen ist hier die Struktur von SrPd_2As_2 . Für Strontium, als die weitaus elektropositivste Komponente dieser Verbindung, kann man die Oxidationszahl + 2 annehmen. Das heißt, daß die Strontiumatome ihre beiden Valenzelektronen weitgehend an das Polyanion $[\text{Pd}_2\text{As}_2]^{2-}$ abgegeben haben. Die As-Atome bilden in

Tabelle 4. *Interatomare Abstände in SrPd_2As_2 und EuPd_2Sb_2* . Angeführt sind alle Abstände die kleiner als 3,8 Å sind. Die Standardabweichungen, berechnet aus denen der Gitterkonstanten und der Positionsparameter, sind alle kleiner oder gleich 0,001 Å

SrPd_2As_2 (ThCr ₂ Si ₂ -Typ)			EuPd_2Sb_2 (CaBe ₂ Ge ₂ -Typ)				
Sr:	8 As	3,341	Eu:	4 Sb (1)	3,573;	4 Sb (2)	3,499
	8 Pd	3,355		4 Pd (1)	3,452;	4 Pd (2)	3,547
Pd:	4 As	2,541	Pd (1):	4 Sb (2)	2,668	Pd (2):	4 Sb (1) 2,683
	4 Pd	3,097		4 Pd (1)	3,273		1 Sb (2) 2,601
	4 Sr	3,355		4 Eu	3,452		4 Eu 3,547
As:	4 Pd	2,541	Sb (1):	4 Pd (2)	2,683	Sb (2):	4 Pd (1) 2,668
	1 As	2,506		4 Sb (1)	3,273		1 Pd (2) 2,601
	4 Sr	3,341		4 Eu	3,573		4 Eu 3,499

erster Näherung Paare: ihr Bindungsabstand von 2,506 Å liegt innerhalb des Bereiches von 2,43 bis 2,53 Å, der für As—As-Einfachbindungen gefunden worden ist¹⁴. Unter der Annahme der Oktettregel bekommt Arsen daher als elektronegativste Komponente die Oxidationsstufe -2 . Die Verbindung wird dann zwangsläufig durch die Formel $\text{Sr}^{2+}\text{Pd}^{1+}\text{Pd}^{1+}(\text{As}_2)^{4-}$ charakterisiert und die Palladiumatome erhalten daher ein d^9 -System. Die Palladiumatome haben vier nächste As-Nachbarn in nahezu ideal tetraedrischer Anordnung [Bindungswinkel As—Pd—As von $104,9^\circ$ ($4 \times$) und $119,0^\circ$ ($2 \times$)], für deren (weitgehend kovalente) Bindung in erster Näherung die sp^3 -Orbitale herangezogen werden können.

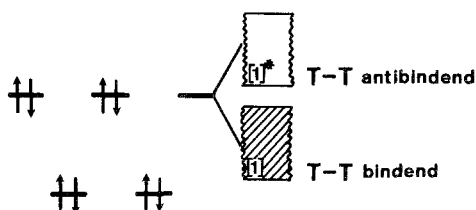


Abb. 3. Besetzung der d -Zustände der T -Atome mit d^9 -System im tetraedrischen Kraftfeld bei diamagnetischen Verbindungen MT_2X_2 mit ThCr_2Si_2 -Struktur. Das T — T bindende Band enthält ein Elektron pro T -Atom

Die Pd-Atome haben aber zusätzlich noch vier Pd-Nachbarn in quadratischer Anordnung im Abstand von 3,097 Å. Bei den isotypen Verbindungen CaNi_2P_2 ²⁰ und EuNi_2P_2 ¹⁰ sind die analogen Ni—Ni-Abstände mit 2,769 Å bzw. 2,785 Å noch kürzer. Es wurde bereits früher bemerkt, daß diese Abstände auf eine bindende Wechselwirkung zwischen den Ni-Atomen deuten¹¹. Diese Ni—Ni- bzw. Pd—Pd-Bindungen können durch die d -Zustände gebildet werden, solange das d -Band nicht vollständig gefüllt ist, was ja bei den Ni- und Pd-haltigen Verbindungen mit d^9 -Systemen der Fall ist. Man kann also annehmen, daß die d -Zustände in den genannten Ni- und Pd-haltigen Verbindungen mit ThCr_2Si_2 -Struktur besetzt sind nach dem vereinfachten Schema von Abb. 3 mit 8 nichtbindenden und einem Ni—Ni bzw. Pd—Pd bindenden Elektron pro Ni- bzw. Pd-Atom. Damit im Einklang steht, daß die isoelektronischen Verbindungen CaNi_2As_2 und SrNi_2As_2 mit ThCr_2Si_2 -Struktur einen nur sehr schwachen nahezu temperaturunabhängigen Paramagnetismus zeigen, der als *Pauli*-Paramagnetismus gedeutet worden ist²⁰. Die isotype Verbindung CaCo_2As_2 , in der Co dann konsequenterweise ein d^8 -System erhalten sollte, zeigt in Bestätigung der oben gemachten Annahmen tatsächlich Paramagnetismus in der Größe von einem *Bohrschen* Magneton²⁰.

In diesem Zusammenhang läßt sich auch verstehen, wieso die analogen Cu-Verbindungen $\text{CaCu}_{1,75}\text{P}_2$ und $\text{SrCu}_{1,75}\text{P}_2$ ²¹ mit (wahrscheinlich geordneten) Leerstellen auf den Cu-Positionen auftreten. Bei vollständiger Besetzung erhielten die Cu-Atome ein d^{10} -System und die Cu—Cu-Wechselwirkungen wären dann antibindend. Durch die Leerstellenbildung werden aber Elektronen aus dem Cu—d-Band in nichtbindende P-Zustände (einsame Elektronenpaare) der P-Atome gebracht: für jedes fehlende Cu-Atom bilden sich vier nicht-bindende Elektronenpaare aus, die tetraedrisch um die Leerstelle angeordnet sind. Dadurch wird also das Cu—d-Band entlastet und die verbleibenden Cu—Cu-Wechselwirkungen können wieder bindend sein.

Was würde nun geschehen, wenn wir die Struktur von SrPd_2As_2 beibehalten und die As-Atome durch die größeren Sb-Atome ersetzen? Sicherlich müßte die *a*-Achse dann expandieren und die Pd-Atome müßten noch weiter auseinanderrücken. Damit aber würden die (bei Abständen von 3,097 Å in SrPd_2As_2) ohnehin schon schwachen Pd—Pd-Bindungen noch mehr geschwächt, so daß aus dieser Wechselwirkung kein Energiegewinn mehr zu erzielen wäre. Für die Antimonide der Zusammensetzung MPd_2Sb_2 wird dann die CaBe_2Ge_2 -Struktur offensichtlich energetisch günstiger.

Für die CaBe_2Ge_2 -Struktur gibt es erst wenige Repräsentanten und von diesen sind auch kaum physikalische Eigenschaften bekannt. Wir wollen hier als Beispiel die Struktur von EuPd_2Sb_2 diskutieren. Wie die Auftragung der Zellvolumina zeigt (Abb. 1), kann man für Eu in erster Näherung die Oxidationsstufe +2 annehmen. Die Sb-Atome sind hier voneinander getrennt und bekommen unter der Annahme der Gültigkeit der Oktettregel daher die Oxidationsstufe —3. Die Pd-Atome erhalten damit entsprechend der Formel $\text{Eu}^{2+}\text{Pd}^{2+}\text{Pd}^{2+}\text{Sb}^{3-}\text{Sb}^{3-}$ ein d^8 -System*. Die Gegenüberstellung mit $\text{Sr}^{2+}\text{Pd}^{1+}\text{Pd}^{1+}[\text{As}_2]^{4-}$ zeigt sofort die unterschiedliche Elektronenverteilung an: In EuPd_2Sb_2 werden pro Formeleinheit 16 Elektronen in Festkörper- („Molekül“-)zuständen untergebracht, an deren Aufbau die 5 s- und 5 p-Atomorbitale (AOs) der Sb-Atome beteiligt sind. In SrPd_2As_2 werden hingegen nur 14 Elektronen pro Formeleinheit in Festkörperzuständen (MOs) untergebracht, die unter Beteiligung der (je doppelt besetzbaren) zwei 4s und sechs 4p AOs der beiden As-Atome gebildet werden. Hier gehen dem As-Paar also in der

* Um immer wieder vorkommenden Mißverständnissen vorzubeugen, sei hier betont, daß derartige Formulierungen mit der Angabe der Oxidationsstufen nur in geringem Maße etwas über die tatsächlichen Ladungsverteilungen aussagen. Es wird jedoch angedeutet, wie viele Elektronen des Festkörpers pro Formeleinheit in Zuständen, die aus den entsprechenden Atomorbitalen aufgebaut sind, untergebracht werden.

Form des antibindenden As—As—MOs der Platz für zwei Elektronen verloren.

Zusammenfassend läßt sich zum Vergleich der chemischen Bindung in SrPd_2As_2 und EuPd_2Sb_2 also folgendes sagen. In SrPd_2As_2 sind pro Formeleinheit (in erster Näherung) zwei Elektronen in (noch schwach) bindenden Pd—Pd-Zuständen untergebracht und zwei Plätze, die in bezug auf die As—As-Wechselwirkung antibindend sind, bleiben unbesetzt. Diese beiden Plätze sind also zumindest im Vergleich zu den bindenden Pd—Pd-Zuständen energetisch höher liegend. In EuPd_2Sb_2 sind die zwei Elektronen pro Formeleinheit, die bei SrPd_2As_2 noch Pd—Pd-bindend waren, in bindenden Pd—Sb-Zuständen untergebracht. Diese bindenden Pd—Sb-Zustände können zwei Elektronen mehr aufnehmen als die bindenden Pd—As-Zustände in SrPd_2As_2 , weil die Sb-Atome in EuPd_2Sb_2 keine Paare bilden. Es sind also trotz der höheren Elektronegativität von As mehr Elektronen in Pd—Sb-Zuständen untergebracht als in Pd—As-Zuständen, weil die Größe der Sb-Atome eine starke Pd—Pd-Wechselwirkung verhindert.

Zu der Struktur von EuPd_2Sb_2 bleiben noch einige wesentliche Fragen offen. So sind die Pd(2)-Atome von 5 Sb-Atomen in quadratisch pyramidalen Anordnung umgeben und es ist nicht ohne weiteres zu erschließen, ob für jede dieser Wechselwirkungen (wenigstens näherungsweise) zwei bindende Elektronen veranschlagt werden können. Damit im Zusammenhang steht auch die Frage, inwieweit die 5 d-Zustände der Sb-Atome an der Bindung zu den Pd-Atomen beteiligt sind.

Aus der Auftragung der Zellvolumina in Abb. 1 läßt sich erschließen, daß die Eu-Atome in EuPd_2P_2 und EuPd_2As_2 gemischte (möglicherweise fluktuierende) Valenzen haben. Der größte Sprung der Zellvolumina ergibt sich für die Eu-haltige Verbindung bei den Antimoniden, jedoch ist deshalb noch nicht gesichert, daß Eu in EuPd_2Sb_2 rein zweiwertig auftritt. Es ist aber befriedigend, daß der dreiwertige Charakter von Eu (ausgewiesen durch das abnehmende Zellvolumen) in Anbetracht der zunehmenden Elektronegativität von Sb zu P bei den Phosphiden am größten ist. Der glatte Verlauf der Zellvolumina für die Cer-Verbindungen zeigt, daß Cer in diesen Verbindungen rein dreiwertig ist.

Dank

Herrn Dr. *M. H. Möller* danken wir für die Messung der Reflexintensitäten der Einkristalle, Herrn Dr. *U. Flörke* für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der magnetischen Suszeptibilität. Frau *Charlotte Zweig* schulden wir Dank für die Arbeiten am Rasterelektronenmikroskop. Außerdem bedanken wir uns bei Herrn Dr. *G. Höfer* (Heraeus Quarzschmelze) für die uns zur Verfügung gestellten Quarzrohre.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- ¹ Pearson W. B., 13th International Congress of Crystallography, Hamburg, 9–14 Aug. 1984, Abstract No. 08.1-4.
- ² Parthé E., Chabot B., Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (Gschneider K. A., jr., Eyring L., Hrsg.), Vol. 6, S. 113–334. Amsterdam: North-Holland. 1984.
- ³ Marchand R., Jeitschko W., J. Solid State Chem. **24**, 351 (1978).
- ⁴ Parthé E., Chabot B., Braun H. F., Engel N., Acta Crystallogr. **B 39**, 588 (1983).
- ⁵ Eisenmann B., May N., Müller W., Schäfer H., Z. Naturforsch. **B 27**, 1155 (1972).
- ⁶ Schlenger H., Jacobs H., Juza R., Z. Anorg. Allg. Chem. **385**, 177 (1971).
- ⁷ Mewis A., Z. Naturforsch. **B 32**, 351 (1977).
- ⁸ Felner I., Nowik I., J. Phys. Chem. Solids **45**, 419 (1984).
- ⁹ Valence Instabilities (Wachter P., Boppart H., Hrsg.). Proc. Internat. Conf., Zürich, 13.–16. April 1982. Amsterdam: North-Holland. 1982.
- ¹⁰ Jeitschko W., Jaberg B., J. Solid State Chem. **35**, 312 (1980).
- ¹¹ Hofmann W. K., Jeitschko W., J. Solid State Chem. **51**, 152 (1984).
- ¹² Jeitschko W., Hofmann W. K., J. Less-Common Met. **95**, 317 (1983).
- ¹³ Mewis A., Z. Naturforsch. **B 39**, 713 (1984).
- ¹⁴ Braun D. J., Jeitschko W., J. Solid State Chem. **32**, 357 (1980).
- ¹⁵ Hofmann W. K., Dissertation, Univ. Dortmund, 1983.
- ¹⁶ Yvon K., Jeitschko W., Parthé E., J. Appl. Crystallogr. **10**, 73 (1977).
- ¹⁷ Cromer D. T., Mann J. B., Acta Crystallogr. **A 24**, 321 (1968).
- ¹⁸ Cromer D. T., Liberman D., J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).
- ¹⁹ Ban Z., Sikirica M., Acta Crystallogr. **18**, 594 (1965).
- ²⁰ Pfisterer M., Nagorsen G., Z. Naturforsch. **B 38**, 811 (1983).
- ²¹ Mewis A., Z. Naturforsch. **B 35**, 141 (1980).