

**Ternäre Palladium- und Platinverbindungen  
unedler Metalle mit Germanium oder  
Elementen der 5. Hauptgruppe**

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

**Anette Imre**

aus Krefeld

Düsseldorf 2003

Gedruckt mit Genehmigung der  
Mathematisch--Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent : Prof. Dr. A. Mewis

Koreferent : Prof. Dr. W. Frank

Tag der mündlichen Prüfung : 12.11.2003

# Inhalt

<b>1.</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Arbeitsmethoden</b>	<b>4</b>
2.1.	Darstellung der Präparate	4
2.2	Röntgenographische Methoden	5
2.3	Rechenmethoden	6
2.4	Röntgenfluoreszenz	9
<b>3.</b>	<b>Die Verbindungen <math>Ln_3Pd_6Sb_5</math> und <math>LnPdSb</math></b>	<b>10</b>
3.1	Die Verbindungen $Ln_3Pd_6Sb_5$ ( $Ln = Pr, Nd, Gd$ )	12
3.2	Die Verbindungen $LnPdSb$ ( $Ln = Gd, Dy$ )	24
<b>4.</b>	<b>Verbindungen in den Systemen <math>Ln - Pt - Ge</math></b>	<b>28</b>
4.1	Die Verbindung $LaPt_2Ge_2$	29
4.2	Die Verbindungen $Ln_3Pt_4Ge_6$ ( $Ln = Pr, Dy$ )	40
<b>5.</b>	<b>Die Verbindung <math>SrPt_2As_2</math></b>	<b>53</b>
5.1	Die Raumtemperaturstruktur von $SrPt_2As_2$	53
5.1.1	Modulierte Strukturen - Begriffe und Definitionen	53
5.1.2	Darstellung von $SrPt_2As_2$ und Untersuchungen des Beugungsbildes	58
5.1.3	Beschreibung einer Struktur im vierdimensionalen Überraum	60
5.1.4	Die gemittelte Struktur von $SrPt_2As_2$	64
5.1.5	Die modulierte Struktur von $SrPt_2As_2$	69
5.2	Die Druckabhängigkeit der Modulation von $SrPt_2As_2$	83
5.2.1	Die Diamantstempel-Hochdruckzelle	83
5.2.2	Messung der Druckabhängigkeit	86

<b>6.</b>	<b>Stapelvarianten mit BaAl<sub>4</sub>-analogen Bauelementen</b>	<b>95</b>
6.1	Die Verbindung SmPt <sub>2</sub> P <sub>1,5</sub>	96
6.2	Die Verbindung SmPt <sub>3</sub> P <sub>1,5</sub>	102
6.3	Die Verbindungen Sm <sub>2</sub> Pt <sub>7</sub> P <sub>4,15</sub> und Yb <sub>2</sub> Pt <sub>7,4</sub> P <sub>3,76</sub>	108
<b>7.</b>	<b>Die Verbindung DyPt<sub>8</sub>P<sub>2</sub></b>	<b>114</b>
<b>8.</b>	<b>Verbindungen im System Mg - Pt - P</b>	<b>121</b>
8.1	Die Verbindung Mg <sub>9,14</sub> Pt <sub>9</sub> P <sub>7</sub>	121
8.2	Die Verbindung Mg <sub>13</sub> Pt <sub>26</sub> P <sub>10</sub>	131
<b>9.</b>	<b>Ternäre Verbindungen mit 1 : 1 : 1- Stöchiometrie</b>	<b>140</b>
9.1	Die Verbindung ScPdSb	140
9.2	Die Verbindungen APtP mit A = Sc, La	143
9.3	Die Verbindung DyPtGe	149
<b>10.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>153</b>
	<b>Anhang A Pulverdiagramme</b>	<b>157</b>
	<b>Anhang B Literaturverzeichnis</b>	<b>164</b>

## 1. Einleitung

In den vergangenen Jahrzehnten hat sich das Arbeitsgebiet der Festkörperchemie erheblich verbreitert. Waren zunächst neben der Festkörpersynthese die Strukturbestimmungsmethoden dominierende Themen, konzentriert sich das Interesse nun auch auf die Untersuchung physikalischer Eigenschaften neuer Verbindungen mit dem Ziel, grundlegende Zusammenhänge zwischen der Kristallstruktur, der chemischen Bindung und den physikalischen Eigenschaften dieser Materialien zu ermitteln, damit unter anderem auch mögliche Anwendungsgebiete dieser Verbindungen schneller erkannt werden können.

Die Zahl neuer Verbindungen und unterschiedlichster Kristallstrukturen steigt immer mehr an. Dies ist jedoch nicht nur auf die verbesserten Darstellungstechniken oder auf vorher nicht untersuchte Systeme zurückzuführen, sondern auch auf den Fortschritt moderner Methoden zur Strukturaufklärung, wie zum Beispiel den Einsatz von Einkristalldiffraktometern mit Flächendetektoren und leistungstärkeren Computern sowie neueren Computerprogrammen.

Jedoch ist man auch heute noch weit davon entfernt, die Art und Geometrie von Bindungen in festen Stoffen und damit auch deren Struktur vorauszusagen.

In einigen Fällen konnten empirische Regeln zum Auftreten bestimmter Strukturtypen aufgestellt werden, die auf geometrischen oder elektronischen Faktoren basieren.

Die zahlenmäßig größte Gruppe der ternären Verbindungen, die aus einem unedlen Metall ( $A$ ), einem Übergangsmetall ( $M$ ) und einem Element der 4. oder 5. Hauptgruppe ( $X$ ) bestehen, bilden die Verbindungen mit der Zusammensetzung  $AM_2X_2$  und  $AMX$ . Ihre Strukturen werden geprägt durch ein negativ polarisiertes Gerüst aus  $M$ - und  $X$ -Atomen, dessen Lücken die positiv polarisierten  $A$ -Atome besetzen.

$AM_2X_2$ -Verbindungen kristallisieren in den meisten Fällen entweder in der trigonalen  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ -Struktur<sup>[1]</sup> oder in einer ternären Variante des  $\text{BaAl}_4$ -Typs<sup>[2]</sup>. Im  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ -Typ kristallisieren meist elektrovalent zusammengesetzte Verbindungen. Das  $M$ -Atom muß nach Zuordnung der Valenzen eine kugelsymmetrische d-Elektronenkonfiguration ( $d^0$ ,

high-spin  $d^5$ ,  $d^{10}$ ) aufweisen und in einer tetraedrischen Umgebung auftreten können [3,4,5].

Wird eine dieser Bedingungen nicht erfüllt oder liegen ungünstige sterische Verhältnisse vor, so sind  $BaAl_4$ -Strukturvarianten zu erwarten. Diese werden anhand der Koordinationspolyeder der von  $X$ -Atomen umgebenen  $M$ -Atome klassifiziert, die entweder Tetraeder oder quadratische Pyramiden bilden. Dabei kristallisiert die größte Anzahl der  $AM_2X_2$ -Verbindungen im  $ThCr_2Si_2$ -Typ<sup>[6]</sup>, bei dem sich  $MX_4$ -Tetraederschichten mit Schichten des  $A$ -Elements abwechseln. Beim wesentlich seltener auftretenden  $CaBe_2Ge_2$ -Typ<sup>[7]</sup> wechseln sich Schichten aus  $A$ -Atomen mit  $MX_4$ - und  $XM_4$ -Tetraederschichten ab. Weiterhin ist eine größere Zahl von Strukturen unterschiedlichster Zusammensetzung bekannt, die als Besetzungs-<sup>[8]</sup>, Verzerrungs-<sup>[9]</sup> oder Stapelvarianten<sup>[10]</sup> aufgefaßt werden können. Im Falle der Stapelvarianten wechseln sich  $BaAl_4$ -Blöcke mit solchen anderer Strukturen ab. Bisher ist keine sichere Voraussage darüber möglich, welche Umgebung die  $M$ -Atome in einer bestimmten Umgebung bevorzugen. Eine der Aufgaben der vorliegenden Arbeit bestand darin, verschiedene Verzerrungs- und Stapelvarianten des  $CaBe_2Ge_2$ -Typs vorwiegend mit Platin sowie Phosphor bzw. Germanium als  $X$ -Element darzustellen und röntgenographisch zu untersuchen

Beim  $SrPt_2As_2$  und  $EuPt_2As_2$ , die beide in einer orthorhombischen Verzerrungsvariante des  $CaBe_2Ge_2$ -Typs kristallisieren<sup>[11,12]</sup>, konnten neben den scharfen Reflexen des Basisgitters schwache Beugungsmaxima in der Nähe der starken Reflexe gefunden werden, sogenannte Satellitenreflexe. Das Vorliegen dieser Satelliten deutet darauf hin, daß beide Verbindungen in einer modulierten Kristallstruktur vorliegen. Da der Quotient aus Periode der Störung und der Translationsperiode des Basisgitters, der  $\mathbf{q}$ -Vektor (Modulationswellenvektor) irrational ist, ist die Struktur dieser Verbindungen inkommensurabel moduliert. Inkommensurabel modulierte Strukturen gehören zu den aperiodischen Strukturen. Diese aperiodischen oder quasiperiodischen Festkörperstrukturen haben perfekt geordnete Strukturen, nur ohne dreidimensionale Translationssymmetrie. Man unterteilt sie in inkommensurabel modulierte Kristalle, inkommensurable Kompositkristalle und Quasikristalle. Da bisher nur die gemittelte Struktur von  $EuPt_2As_2$  gelöst wurde, war einerseits die Lösung der modulierten Struktur zumindest von einer der Verbindungen von Interesse. Da sich der  $\mathbf{q}$ -Vektor nicht nur,

wie schon untersucht, mit der Temperatur ändert, sondern auch unter Druck, sollte dieses mit Hilfe einer Diamantstempel-Hochdruckzelle untersucht werden.

Verbindungen der Zusammensetzung  $AMX$  kristallisieren - von wenigen Ausnahmen abgesehen - in nur sechs Strukturtypen, deren Auftreten primär von geometrischen Faktoren bestimmt wird. Zumeist hat die Größe des  $X$ -Atoms keinen Einfluß auf den Strukturtyp, so daß das Atomradienverhältnis  $r_A/r_M$  den entscheidenden Faktor darstellt. Bei etwa gleich großen Radien der  $A$ - und  $M$ -Atome werden Blende- oder Wurtzitstrukturen mit Raumnetzen aus eckenverknüpften  $MX_4$ -Tetraedern gebildet, die mit steigendem Radienquotienten  $r_A/r_M$  zunehmend verzerrt sind, so daß ternäre Varianten der anti-PbFCl-, anti-PbCl<sub>2</sub>- oder Fe<sub>2</sub>P-Struktur aufgebaut werden. Übersteigt der Radius des  $A$ -Elementes den von  $M$  erheblich, ist die Ausbildung von  $MX_4$ -Tetraedern nicht mehr möglich, so daß meist ternäre Varianten des Ni<sub>2</sub>In-Typs entstehen, in denen die  $MX_4$ -Tetraeder in  $MX$ -Sechsecknetze übergehen, in denen die  $M$ - und die  $X$ -Atome sich gegenseitig trigonal koordinieren. Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Systeme  $A$ -Pt/Pd- $X$  auch auf bisher noch nicht röntgenographisch charakterisierte ternäre  $AMX$ -Verbindungen untersucht werden.

## 2. Arbeitsmethoden

### 2.1 Darstellung der Präparate

Zur Darstellung der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen wurden als Ausgangsstoffe Elemente der Reinheit > 99,9 % verwendet.

Erdalkalimetalle wurden vor ihrer Verwendung durch Destillation im Hochvakuum gereinigt. Alle Elemente bis auf Platin, Palladium, Germanium und Antimon wurden unter Argonatmosphäre gelagert.

Die Lanthanoide und Erdalkalimetalle wurden als kleine Stücke vorgelegt, während Platin, Palladium, Phosphor, Arsen als Pulver und Germanium und Antimon in zerstoßenen Stücken eingesetzt wurden.

Die Synthese der Verbindungen erfolgte durch Erhitzen der Elementgemenge unter Argon. Die Elemente wurden entsprechend der jeweiligen Stöchiometrie so eingewogen, daß die Gesamteinwaage zwischen 300 und 700 mg lag. Als Reaktionsgefäße wurden Korundfingertiegel ( $\varnothing$  8 mm, Länge ca. 50 mm) verwendet. Eine Reaktion des Tiegelmateriale mit den eingesetzten Komponenten konnte auch bei Temperaturen bis 1100°C nicht beobachtet werden. Die gefüllten Tiegel wurden unter Argonatmosphäre in Quarzglasampullen eingeschmolzen und in schräg stehenden elektrischen Röhrenöfen einem Temperaturprogramm unterzogen. Die Temperatur der Öfen wurde mit Pt/PtRh-Thermoelementen gemessen und mit programmierbaren Reglern der Firmen WEST und EURO THERM gesteuert.

Um ein Zerspringen der Ampullen durch zu heftige Reaktionen zu vermeiden, wurden die Proben bei der Vorreaktion von 300°C an mit 30°C / h auf die entsprechende Endtemperatur, meist 700°C, erhitzt.

Nach der Vorreaktion wurden die Proben im Tiegel grob zerstoßen, erneut unter inerten Bedingungen in Quarzglas eingeschmolzen und anschließend bei den im einzelnen angegebenen Bedingungen getempert. Dieses Vorgehen wurde bei Bedarf mehrfach wiederholt.

Da beim Erhitzen von Magnesium-haltigen Proben immer sehr viel Magnesium abdampfte und sich im oberen Teil des umhüllenden Quarzglas absetzte, wurden diese Verbindungen in einer Blei-Schmelze dargestellt. Dazu wurde neben der Elementeinwaage ein ca. 20facher molarer Überschuß an Bleigranalien in den Tiegel gegeben, der Ansatz ohne Vorreaktion mit 30°C/h auf 900-1100°C erhitzt und nach einer Reaktionsdauer von etwa einer Woche mit 50°C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Blei-Matrix des nach Zerschlagen des Tiegels verbleibenden Regulus wurde dann in einer Mischung von Eisessig/Wasserstoffperoxid (im Verhältnis 1:1) aufgelöst. Nach spätestens einer halben Stunde wurde die überstehende Lösung abdekantiert, der Feststoff mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschen und anschließend mit wenig Aceton getrocknet.

In einigen Fällen wurde auch in einer Salzsäure-Schmelze gearbeitet. Dazu wurde nach Einfüllen von etwa 300 mg des entsprechenden Elementgemenges der Tiegel mit einem 1:1-Gemisch von NaCl und KCl aufgefüllt. Ohne Vorreaktion wurde mit 30°C/h auf 1050°C erhitzt und 1-2 Wochen getempert. Nach Zerschlagen des Tiegels konnte das Salzgemisch mit Wasser weggelöst werden.

## 2.2 Röntgenographische Methoden

Die röntgenographische Phasenuntersuchung der Pulverpräparate erfolgte mit Hilfe eines mit Silizium kalibrierten, rechnergesteuerten Pulverdiffraktometers HUBER SMC 9000 (Durchstrahltechnik,  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung, Quarzmonochromator,  $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ ) mit GUINIER-Geometrie. Auf diese Weise wurden dargestellte Phasen identifiziert, auf ihre Reinheit überprüft und Gitterkonstanten bestimmt.

Zur Strukturbestimmung wurden unter dem Stereomikroskop Kristalle geeigneter Größe aus dem Pulver ausgelesen, mit Hilfe von Schliffett oder Zweikomponentenkleber in einem Markröhrchen ( $\varnothing 0,1 - 0,3 \text{ mm}$ ) eingeklebt, eingeschmolzen und mit Wachs auf einem Goniometerkopf befestigt.

Die Qualität der Kristalle wurde mit Hilfe von Schwenkaufnahmen auf einer Weissenberg-Kamera (HUBER,  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung, Ni-Filter) überprüft.

Von gut ausgebildeten Kristallen wurden Gitterkonstanten und Auslöschungen mittels Weissenberg- bzw. Precession-Aufnahmen (HUBER,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Zr-Filter, mit Verstärkerfolie) bestimmt.

Die Intensitätsmessungen für die Strukturrechnungen wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer P3/P2<sub>1</sub> der Firma SIEMENS, einem AED2 der Firma STOE ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ,  $\omega/2\theta$ -Scan bzw.  $\omega/\theta$ -Scan) oder einem IPDS Flächenzähler Stoe IPDS1 ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) durchgeführt. Die Messungen erfolgten in einem Winkelbereich von  $3^\circ \leq 2\theta \leq 70-75^\circ$  und wurden mit einem  $\Psi$ -Scan einiger ausgesuchter Reflexe zur Absorptionskorrektur abgeschlossen.

### 2.3 Rechenmethoden

Die zur Strukturbestimmung erforderlichen Rechnungen erfolgten auf einer VAX 2300-Workstation bzw. auf einem PC mit Hilfe des Programmsystems SHELXL 97<sup>[13]</sup>. Die auf dem Vierkreisdiffraktometer gemessenen Reflexintensitäten wurden zunächst einer Untergrund- und Lorentz-Polarisationskorrektur unterzogen.

In den meisten Fällen mußte aufgrund der recht hohen Absorptionskoeffizienten der Verbindungen eine empirische Absorptionskorrektur mit Hilfe eines  $\Psi$ -Scans oder eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt werden. Bei einem  $\Psi$ -Scan handelt es sich um sogenannte Azimut-Rotationen des Kristalls um die Netzebenennormale, bei denen die Ebene immer in Reflexionsstellung bleibt. Gemessen wird die Intensität eines solchen Reflexes bei Variation des  $\Psi$ -Winkels, wobei ein Absorptionsprofil aufgenommen wird. Für eine numerische Absorption erfolgte die Indizierung der Kristallflächen und Optimierung der Kristallgestalt mit dem Programm X-Shape<sup>[14,15]</sup>. Die so korrigierten Datensätze wurden mit dem Programm SHELXTL-PLUS<sup>[16]</sup> bzw.

XRED<sup>[17]</sup> zu einem Satz symmetrieunabhängiger Strukturamplituden zusammengefaßt mit einem  $R_{\text{int}}$ -Wert, der ein Maß für die Abweichung der symmetrieäquivalenten Reflexe vom betreffenden Mittelwert in der entsprechenden LAUE-Klasse angibt:

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum_{i=1}^n |F_o^2 - \overline{F_o^2}|}{\sum_{i=1}^n F_o^2}$$

$n$  = Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe

$F_o^2$  = gemessene Intensität

$\overline{F_o^2}$  = beobachtete, über  $n$  Reflexe gemittelte Intensität

Es wurden zur Strukturrechnung nur jene Reflexe herangezogen, welche der folgenden Bedingung gehorchen :

$$|F_o^2| \geq 2\sigma(F_o^2)$$

$\sigma$  = Standardabweichung aus der Zählstatistik

Die Strukturlösung erfolgte mittels der Direkten Methoden. Das hierbei verwendete Programmpaket SHELX-97 wurde anschließend auch zur Verfeinerung der Struktur benutzt. Freie Lageparameter, Besetzungsdichten und thermische Auslenkungsparameter wurden mittels „least-squares“-Methode (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) optimiert. Bei diesen Verfeinerungszyklen wurden die Atomformfaktoren der neutralen Elemente verwendet. Zunächst erfolgte die Verfeinerung mit isotropen Auslenkungsparametern, die anschließend anisotrop aufgespalten wurden :

isotrop :  $T = \exp [-8\pi^2 U \sin^2\theta/\lambda^2]$

anisotrop :  $T = \exp [-2\pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} + \dots )]$

Die mittleren prozentualen Abweichungen der beobachteten und berechneten Strukturamplituden werden durch den konventionellen R-Wert  $R_1$  (ungewichtet) bzw. den nach

$$w = 1 / [\sigma^2 (F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P] \quad \text{mit} \quad P = [\max (F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2] / 3$$

gewichteten R-Wert  $wR_2$  angegeben.

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o(hkl)| - |F_c(hkl)| \right|}{\sum_{hkl} |F_o(hkl)|} \qquad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(hkl) [F_o^2(hkl) - F_c^2(hkl)]^2}{\sum_{hkl} w(hkl) [F_o^2(hkl)]^2}}$$

$w$  = Wichtungsschema

$F_o$  = beobachteter Strukturfaktor       $F_o^2$  = beobachtete Intensität

$F_c$  = berechneter Strukturfaktor       $F_c^2$  = berechnete Intensität

Die anschließend durchgeführten Differenzfouriersynthesen waren in allen Fällen konturlos.

Die Gitterkonstanten wurden auf den Vierkreisdiffraktometern aus 15-30 starken und zentrierten Reflexen im  $2\theta$ -Bereich  $10-30^\circ$  bestimmt oder bei phasenreinen Präparaten aus den Pulveraufnahmen ermittelt und mit dem Programm U-Fit<sup>[18]</sup> verfeinert. Die in den Pulverdiagrammen angegebenen berechneten Intensitäten wurden mit dem Programm POWDERCELL<sup>[19]</sup> aus den verfeinerten Strukturdaten bestimmt.

Alle Strukturbilder wurden mit dem Programm DIAMOND<sup>[20]</sup> erstellt.

## 2.4 Röntgenfluoreszenzanalyse

Von einigen Kristallen wurden EDAX-Analysen (Energy-Dispersive Analysis of X-rays) angefertigt.

Bei diesem Analysenverfahren wird die zu untersuchende Probe mit beschleunigten Elektronen zur Röntgenfluoreszenz angeregt. Die Wellenlänge und Intensität der emittierten Strahlung erlauben durch Vergleich mit den entsprechenden Spektren der Elemente eine Aussage über Art und Mengenverhältnis der in der Probe enthaltenen Elemente.

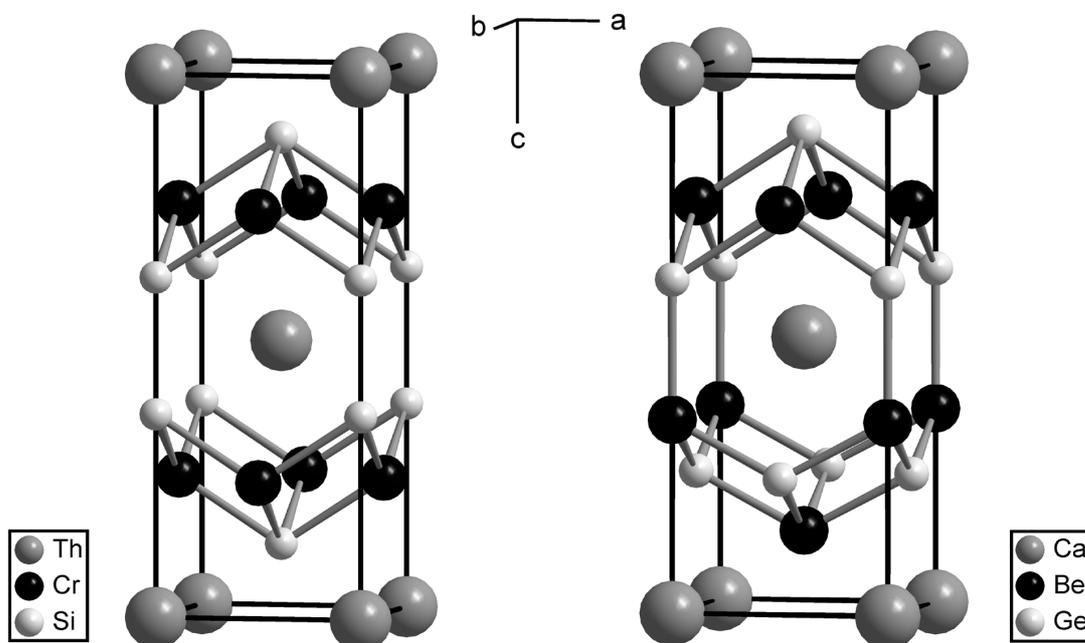
Der Vorteil dieses Analyseverfahrens besteht in dem geringen Aufwand und der zerstörungsfreien Untersuchung geringer Substanzmengen, so daß ein einzelner Kristall sowohl für die Strukturbestimmung als auch für die Analyse ausreicht. Nachteilig wirkt sich aus, daß im Periodensystem eng benachbarte Elemente nur schwierig zu unterscheiden sind und leichte Elemente sich dieser energiedispersiven Analyse entziehen.

Die Genauigkeit der Methode ist von der Beschaffenheit der Probe, besonders der Oberfläche, der Probendicke und der Anzahl und Art der in der Probe enthaltenen Elemente abhängig. Weil es sich um eine Oberflächenmethode handelt, welche die chemische Zusammensetzung einer dünnen Oberflächenschicht ermittelt, wirken sich glatte Oberflächen vorteilhaft aus. Der Fehler wird dann auf ca. 5 Atomprozent geschätzt.

### 3. Die Verbindungen $Ln_3Pd_6Sb_5$ und $LnPdSb$

Der tetragonale  $ThCr_2Si_2$ -Typ<sup>[6]</sup> (Abbildung 3.1) ist eine ternäre Variante der  $BaAl_4$ -Struktur<sup>[2]</sup> und der am häufigsten auftretende Strukturtyp bei Verbindungen der Formel  $AM_2X_2$ . Charakteristisch sind Schichten kantenverknüpfter  $MX_4$ -Tetraeder, die sich entlang  $[001]$  mit quadratisch planaren Netzen von  $A$ -Atomen so abwechseln, daß die  $A$ -Atome von jeweils acht  $X$ -Atomen und acht  $M$ -Atomen in einer quadratisch-prismatischen Anordnung umgeben sind. Das  $X$ -Atom befindet sich im Zentrum einer quadratischen Pyramide, dessen Basis von vier  $M$ -Atomen und deren Spitze von einem weiteren  $X$ -Atom gebildet wird.

Im Vergleich zu der großen Zahl von Verbindungen mit  $ThCr_2Si_2$ -Struktur sind weniger Verbindungen bekannt, die in anderen Besetzungs- oder Verzerrungsvarianten dieses Typs kristallisieren.



**Abbildung 3.1:** links  $ThCr_2Si_2$ -Typ, rechts  $CaBe_2Ge_2$ -Typ (Ursprung der Zelle um  $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \sim \frac{3}{4}$  verschoben)

Eine häufig auftretenden Besetzungsvariante ist die ebenfalls tetragonale  $CaBe_2Ge_2$ -Struktur<sup>[7]</sup> (Abbildung 3.1). Während beim  $ThCr_2Si_2$ -Typ die Schichten ausschließlich aus  $MX_4$ -Tetraedern gebildet werden, bauen beim  $CaBe_2Ge_2$ -Typ  $MX_4$ - und  $XM_4$ -Tetraeder ein Raumnetz auf, in dem jedes  $M$ -Atom nur von  $X$ -Atomen und umgekehrt umgeben ist. Die Tetraederschichten sind entlang der  $c$ -Achse so angeordnet, daß innerhalb und zwischen den Schichten keine  $X-X$ -, sondern nur  $M-X$ -Bindungen auftreten können. In der  $XM_4$ -Tetraederschicht besteht die Umgebung des koordinierenden  $M$ -Atoms in einer quadratischen Pyramide aus  $X$ -Atomen, die Spitze dieser Pyramide bildet ein  $X$ -Atom der nächsten Schicht. In den  $MX_4$ -Schichten sind die Verhältnisse entsprechend umgekehrt. Da die Schichten also über die Pyramidenspitzen - also durch kovalente  $M-X$ -Bindungen - längs  $[001]$  miteinander verbunden sind, wird ein relativ starres  $MX$ -Gerüst gebildet, in dessen Lücken sich das  $A$ -Element befindet. Die Umgebung des  $A$ -Atoms ist zwar ähnlich wie beim  $ThCr_2Si_2$ -Typ, jedoch werden beide Koordinationspolyeder gemeinsam von  $M$ - und  $X$ -Atomen aufgebaut.

Eine Verzerrungsvariante vom  $CaBe_2Ge_2$ -Typ findet man bei der Verbindung  $Ce_3Pd_6Sb_5$ <sup>[21]</sup>. Obwohl die Zusammensetzung nahe bei  $1 : 2 : 2$  liegt, sind nur Teile der Struktur mit dem  $CaBe_2Ge_2$ -Typ vergleichbar. Eine der  $a$ -Achsen des  $CaBe_2Ge_2$ -Typs ist hier verdreifacht. Dabei bleiben die Anordnung der  $A$ -Atome und die  $MX_4$ -Tetraederschicht – etwas verzerrt – erhalten.

Eine ähnliche Verzerrungsvariante findet man beim  $Dy_3Co_6Sb_5$ <sup>[22,23]</sup>. Sie weist zwar die gleiche Stöchiometrie auf, läßt sich aber eher vom  $ThCr_2Si_2$ -Typ ableiten.

### 3.1 Die Verbindungen $Ln_3Pd_6Sb_5$ ( $Ln = Pr, Nd, Gd$ )

Die Synthese der Verbindungen erfolgte aus Gemengen der Elemente mit der Zusammensetzung  $Ln_3Pd_6Sb_5$  in Korund-Tiegeln (Vorreaktion 15 h bei 600°C, jeweils 60 h bei 900°C und 1100°C, dann 200 h bei 1050°C mit geringer Abkühlrate).

Es entstanden graue, feinkristalline Pulver, die unempfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit sind.

Die Auswahl eines geeigneten Einkristalls erwies sich zunächst als schwierig, da die Kristalle der zu untersuchenden Verbindung meist aufgespaltene Reflexe zeigten. Daher wurde beim letzten Tempern nur langsam abgekühlt (mit 10°C/h).

Schließlich konnten aus den Pulvern für eine Röntgenstrukturbestimmung geeignete Kristalle isoliert werden.

Die Strukturen konnten in der Raumgruppe Pmmn mit den Lageparametern der bereits bekannten isotypen Verbindung  $Ce_3Pd_6Sb_5$  als Startwerte problemlos verfeinert werden. Die Strukturdaten sind in Tabelle 3.1 und die berechneten Atomabstände sowie einige Bindungswinkel in Tabelle 3.2 zusammengestellt.

Die Pulverdiagramme der Pr- und der Gd-Verbindung lassen sich vollständig indizieren, das der Nd-Verbindung zeigt zusätzlich einige schwache Reflexe, die sich bisher noch nicht zuordnen ließen.

**Tabelle 3.1:** Strukturdaten der Verbindungen  $Ln_3Pd_6Sb_5$  mit  $Ln = Pr, Nd, Gd$

	$Pr_3Pd_6Sb_5$	$Nd_3Pd_6Sb_5$	$Gd_3Pd_6Sb_5$
Datensammlung	AED	AED	P3/P2 <sub>1</sub>
Raumgruppe	Pmmn	Pmmn	Pmmn
Formeleinheiten/EZ	2	2	2
Gitterkonstanten			
a [Å]	13,442(3)	13,412(3)	13,293(2)
b [Å]	4,442(1)	4,431(1)	4,397(1)
c [Å]	9,994(2)	9,962(2)	9,881(2)

Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	596,74	592,03	577,54
röntg. Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	9,294	9,424	9,884
Meßbereich	$3^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$	$3^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$	$3^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$
Anzahl der Meßwerte	1859	2800	2920
symmetrieunabhängig	1498	1482	1461
mit $I \geq 2\sigma(I)$	1025	1094	959
$R_{\text{int}}$	0,039	0,052	0,076
$R_1$ ( $R_1$ für alle Reflexe)	0,053 (0,104)	0,035 (0,066)	0,038 (0,067)
$wR_2$ (alle Reflexe)	0,114	0,074	0,079
Absorptionskorrektur	$\Psi$ -Scan in X-Shape verarbeitet	$\Psi$ -Scan Daten	$\Psi$ -Scan Daten
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	31,83	32,89	37,46

Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ]:  $U_{12} = U_{23} = 0$

besetzte Punktlagen		$2a$ ( $1/4, 1/4, z$ )	$2b$ ( $1/4, 3/4, z$ )	$4f$ ( $x, 1/4, z$ )
$2 Ln1$ auf $2a$	$z$	0,7576(1)	0,7574(1)	0,7570(1)
	$U_{11}$	88(5)	75(3)	82(4)
	$U_{22}$	104(8)	106(4)	80(5)
	$U_{33}$	72(5)	88(3)	111(4)
	$U_{13}$	0	0	0
$4 Ln2$ auf $4f$	$x$	0,5767(1)	0,5732(1)	0,5694(1)
	$z$	0,7550(1)	0,7555(1)	0,7563(1)
	$U_{11}$	93(4)	83(2)	91(3)
	$U_{22}$	82(5)	80(3)	51(3)
	$U_{33}$	67(3)	80(2)	100(3)
	$U_{13}$	2(3)	10(2)	8(2)

4 Pd1 auf 4f	x	0,4106(1)	0,4102(1)	0,4085(1)
	z	0,0091(1)	0,0098(1)	0,0132(1)
	U <sub>11</sub>	151(5)	139(4)	141(4)
	U <sub>22</sub>	113(7)	120(4)	88(5)
	U <sub>33</sub>	93(5)	109(3)	135(5)
	U <sub>13</sub>	-8(5)	-13(3)	-4(4)
2 Pd2 auf 2b	z	0,0176(2)	0,0183(1)	0,0243(2)
	U <sub>11</sub>	114(7)	95(5)	86(6)
	U <sub>22</sub>	116(11)	136(6)	106(8)
	U <sub>33</sub>	127(8)	145(5)	202(8)
	U <sub>13</sub>	0	0	0
4 Pd3 auf 4f	x	0,5675(1)	0,5675(1)	0,5697(1)
	z	0,3979(1)	0,3984(1)	0,3977(1)
	U <sub>11</sub>	153(6)	144(4)	219(5)
	U <sub>22</sub>	140(8)	148(4)	122(6)
	U <sub>33</sub>	120(5)	130(4)	154(5)
	U <sub>13</sub>	-47(5)	-52(3)	-57(4)
2 Pd4 auf 2b	z	0,4751(2)	0,4728(1)	0,4599(3)
	U <sub>11</sub>	81(7)	80(5)	69(6)
	U <sub>22</sub>	136(12)	135(7)	143(10)
	U <sub>33</sub>	216(9)	239(6)	624(15)
	U <sub>13</sub>	0	0	0
4 Sb1 auf 4f	x	0,3759(1)	0,3757(1)	0,3765(1)
	z	0,4763(1)	0,4757(1)	0,4748(1)
	U <sub>11</sub>	141(5)	130(3)	156(4)
	U <sub>22</sub>	87(6)	79(3)	65(4)
	U <sub>33</sub>	91(4)	105(3)	126(4)
	U <sub>13</sub>	31(4)	33(2)	23(4)

4 Sb2 auf 4f	x	0,5871(1)	0,5874(1)	0,5892(1)
	z	0,1373(1)	0,1376(1)	0,1371(1)
	U <sub>11</sub>	101(4)	86(3)	96(4)
	U <sub>22</sub>	84(6)	94(3)	59(4)
	U <sub>33</sub>	89(4)	103(3)	139(4)
	U <sub>13</sub>	8(4)	12(2)	16(4)
2 Sb3 auf 2a	z	0,1721(1)	0,1745(1)	0,1835(2)
	U <sub>11</sub>	90(6)	78(4)	77(5)
	U <sub>22</sub>	98(10)	104(5)	99(7)
	U <sub>33</sub>	134(7)	144(4)	165(7)
	U <sub>13</sub>	0	0	0

**Tabelle 3.2:** Atomabstände [Å] und Winkel [°]

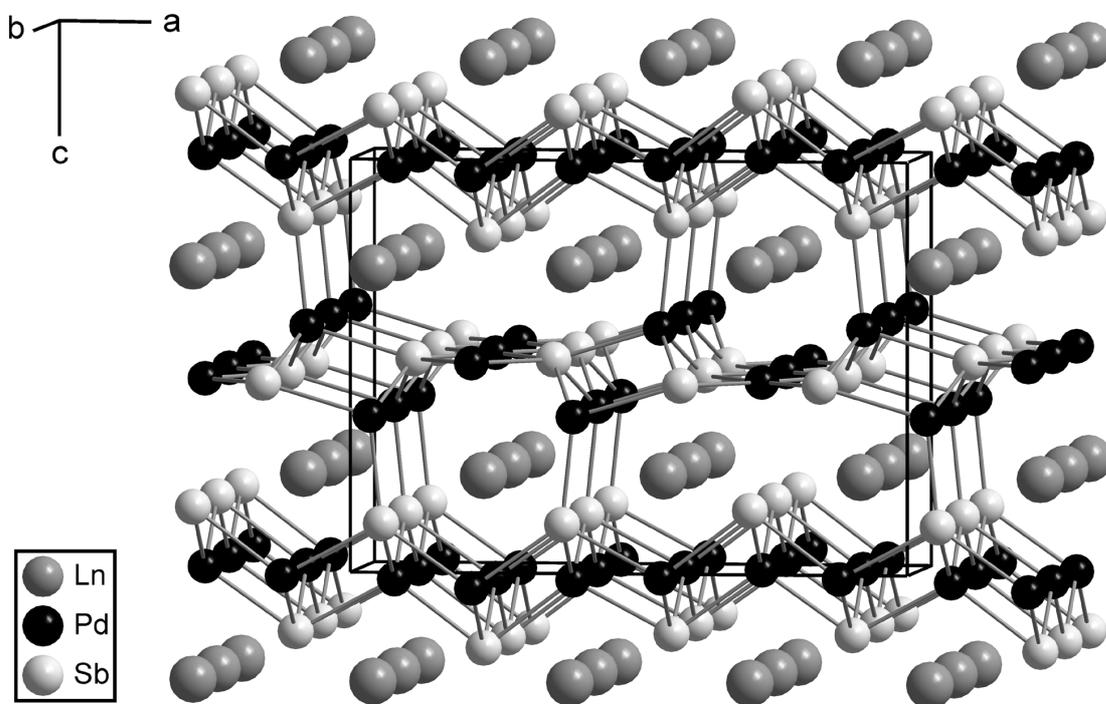
			Pr <sub>3</sub> Pd <sub>6</sub> Sb <sub>5</sub>	Nd <sub>3</sub> Pd <sub>6</sub> Sb <sub>5</sub>	Gd <sub>3</sub> Pd <sub>6</sub> Sb <sub>5</sub>
<b>Ln1</b>	-	2 Sb1	3,281(2)	3,274(1)	3,257(2)
	-	4 Sb2	3,291(1)	3,280(1)	3,240(1)
	-	2 Pd1	3,313(2)	3,307(1)	3,293(1)
	-	2 Pd2	3,418(2)	3,415(1)	3,437(2)
	-	2 Pd4	3,592(2)	3,598(1)	3,668(2)
	-	4 Pd3	3,656(1)	3,648(1)	3,594(1)
<b>Ln2</b>	-	2 Pd1	3,246(1)	3,229(1)	3,180(1)
	-	2 Sb1	3,277(1)	3,269(1)	3,250(1)
	-	2 Sb2	3,281(1)	3,268(1)	3,222(1)
	-	1 Pd2	3,284(2)	3,271(1)	3,235(1)
	-	2 Pd3	3,297(1)	3,290(1)	3,250(1)
	-	1 Pd4	3,303(2)	3,286(1)	3,214(2)
	-	2 Sb3	3,329(1)	3,320(1)	3,310(1)

	-	1 Pd1	3,355(2)	3,345(1)	3,320(1)
	-	1 Pd3	3,570(2)	3,559(1)	3,543(2)
	-	1 Sb2	3,825(2)	3,811(1)	3,773(1)
	-	1 Sb1	3,850(2)	3,845(1)	3,783(1)
<b>Pd1</b>	-	2 Sb2	2,660(1)	2,658(1)	2,653(1)
	-	1 Sb2	2,697(2)	2,696(1)	2,696(1)
	-	1 Sb3	2,704(2)	2,704(1)	2,696(2)
	-	2 Pd2	3,098(1)	3,088(1)	3,047(1)
	-	2 Ln2	3,246(1)	3,223(1)	3,180(1)
	-	2 Pd1	3,278(2)	3,278(1)	3,290(2)
	-	1 Ln1	3,313(2)	3,307(1)	3,293(1)
	-	1 Ln2	3,355(2)	3,345(1)	3,320(1)
		1 $\angle$ Sb2 – Pd1 – Sb2	113,24(6)	112,93(4)	111,90(5)
		2 $\angle$ Sb2 – Pd1 – Sb2	104,55(4)	104,50(3)	104,10(3)
		1 $\angle$ Sb2 – Pd1 – Sb3	114,59(6)	114,43(4)	114,37(5)
		2 $\angle$ Sb2 – Pd1 – Sb3	109,91(4)	110,17(3)	111,02(4)
<b>Pd2</b>	-	2 Sb2	2,681(2)	2,677(1)	2,668(1)
	-	2 Sb3	2,705(2)	2,707(1)	2,703(2)
	-	4 Pd1	3,098(1)	3,088(1)	3,047(1)
	-	2 Ln2	3,284(2)	3,271(1)	3,235(1)
	-	2 Ln1	3,418(2)	3,415(1)	3,437(2)
		1 $\angle$ Sb2 – Pd2 – Sb2	109,49(9)	109,07(5)	106,54(7)
		1 $\angle$ Sb3 – Pd2 – Sb3	110,37(10)	109,84(6)	108,86(8)
		4 $\angle$ Sb2 – Pd2 – Sb3	109,24(2)	109,48(1)	110,36(2)
<b>Pd3</b>	-	1 Sb2	2,618(2)	2,612(1)	2,588(2)
	-	2 Sb1	2,663(1)	2,657(1)	2,633(1)
	-	1 Sb1	2,692(2)	2,685(1)	2,678(2)
	-	1 Pd4	2,762(2)	2,763(1)	2,780(2)
	-	2 Ln2	3,297(1)	3,290(1)	3,250(1)

	-	2 Pd3	3,520(2)	3,505(2)	3,514(2)
	-	1 Ln2	3,570(2)	3,559(1)	3,543(2)
	-	2 Ln1	3,656(1)	3,648(1)	3,594(1)
<b>Pd4</b>	-	2 Pd3	2,762(2)	2,763(1)	2,780(2)
	-	4 Sb1	2,792(1)	2,784(1)	2,772(1)
	-	2 Ln2	3,303(2)	3,286(1)	3,214(2)
	-	2 Ln1	3,592(2)	3,598(1)	3,668(2)
	-	2 Sb3	3,756(2)	3,707(2)	3,507(2)
<b>Sb1</b>	-	2 Pd3	2,663(1)	2,657(1)	2,633(1)
	-	1 Pd3	2,692(2)	2,685(1)	2,678(2)
	-	2 Pd4	2,792(1)	2,784(1)	2,772(1)
	-	2 Ln2	3,277(1)	3,269(1)	3,250(1)
	-	1 Ln1	3,281(2)	3,274(1)	3,257(2)
	-	1 Sb1	3,385(3)	3,372(2)	3,363(2)
	-	1 Sb3	3,480(2)	3,442(1)	3,334(2)
	-	1 Ln2	3,850(2)	3,845(1)	3,783(1)
<b>Sb2</b>	-	1 Pd3	2,618(2)	2,612(1)	2,588(2)
	-	2 Pd1	2,660(1)	2,658(1)	2,653(1)
	-	1 Pd2	2,681(2)	2,677(1)	2,668(1)
	-	1 Pd1	2,697(2)	2,696(1)	2,696(1)
	-	2 Ln2	3,281(1)	3,268(1)	3,222(1)
	-	2 Ln1	3,291(1)	3,280(1)	3,240(1)
	-	1 Ln2	3,825(2)	3,811(1)	3,773(1)
<b>Sb3</b>	-	2 Pd1	2,704(2)	2,704(1)	2,696(2)
	-	2 Pd2	2,705(2)	2,707(1)	2,703(2)
	-	4 Ln2	3,329(1)	3,320(1)	3,310(1)
	-	2 Sb1	3,480(2)	3,442(1)	3,334(2)
	-	2 Pd4	3,756(2)	3,707(2)	3,507(2)

$Pr_3Pd_6Sb_5$ ,  $Nd_3Pd_6Sb_5$  und  $Gd_3Pd_6Sb_5$  sind isotyp und kristallisieren im gleichen Strukturtyp wie  $Ce_3Pd_6Sb_5$ . Obwohl die Zusammensetzung nahe bei 1 : 2 : 2 liegt, sind nur Teile der Struktur mit den schon bekannten und weit verbreiteten Strukturtypen  $ThCr_2Si_2$  und  $CaBe_2Ge_2$  vergleichbar.

Die Struktur wird von drei pseudo-innenzentrierten Subzellen aufgebaut, die von den Lanthanoid-Atomen gebildet werden. Analog zu  $ThCr_2Si_2$  und  $CaBe_2Ge_2$  bilden die Palladium- und Antimon-Atome ein dreidimensional unendliches Netzwerk (siehe Abbildung 3.2).

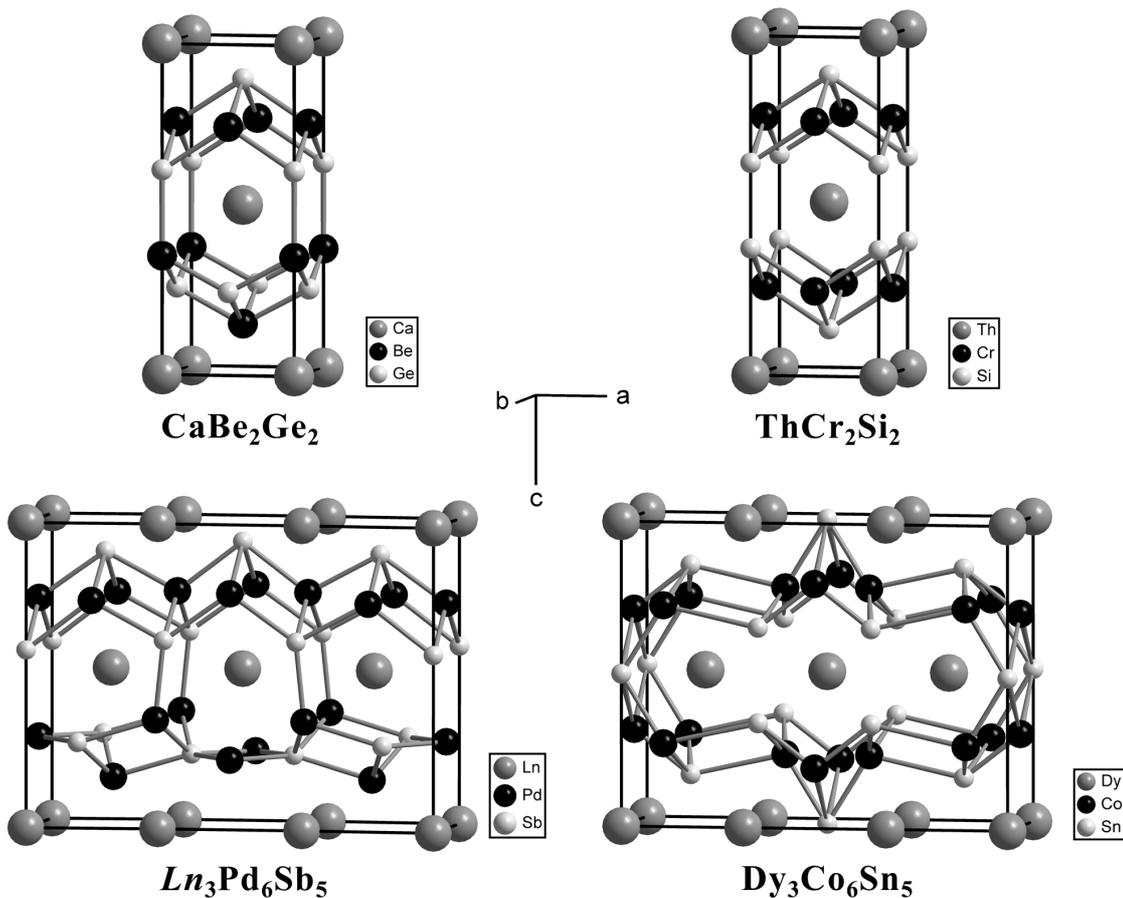


**Abbildung 3.2:**  $Ln_3Pd_6Sb_5$ : Pd-Sb-Netzwerk mit  $Ln$  in den Lücken

Ein Vergleich der beiden Prototypen  $ThCr_2Si_2$  und  $CaBe_2Ge_2$  mit der Struktur von  $Ln_3Pd_6Sb_5$  zeigt Abbildung 3.3. Beim  $CaBe_2Ge_2$  und  $Ln_3Pd_6Sb_5$  wurde für eine bessere Vergleichbarkeit der Strukturen jeweils der Ursprung verschoben.

Im  $ThCr_2Si_2$  und  $CaBe_2Ge_2$  bilden Cr und Si bzw. Be und Ge hochsymmetrische polyanionische Netzwerke, wobei beim  $ThCr_2Si_2$  Si-Si-Bindungen vorhanden sind, aber keine direkten Ge-Ge-Kontakte beim  $CaBe_2Ge_2$ . Die gleiche Beziehung - gepaart / ungepaart - existiert zwischen  $Dy_3Co_6Sn_5$  und  $Ln_3Pd_6Sb_5$ . Der kürzeste Sn-Sn Abstand

beträgt im  $Dy_3Co_6Sn_5$  3,03 Å (beim  $\beta$ -Sn 3,02 Å). Bei den Verbindungen  $Ln_3Pd_6Sb_5$  findet man keine Sb-Sb-Bindungen, der kürzeste Abstand Sb1-Sb1 ist hier 3,33 Å, also größer als der Abstand im Antimon-Metall (3,18 Å). Während sich die Struktur von  $Dy_3Co_6Sn_5$  eher vom  $ThCr_2Si_2$ -Typ ableiten lässt, ist  $Ln_3Pd_6Sb_5$  dem  $CaBe_2Ge_2$ -Typ ähnlicher.

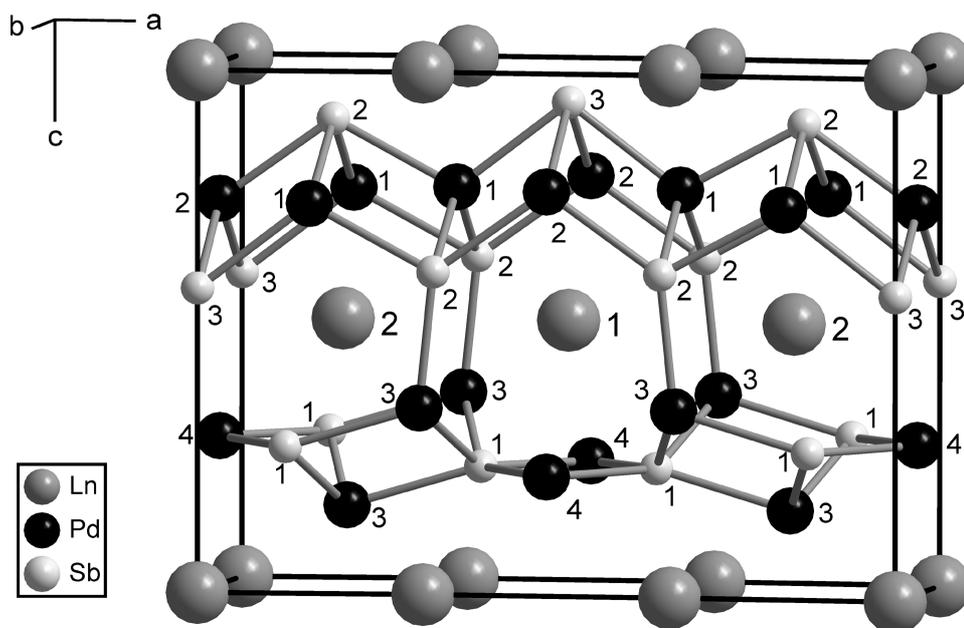


**Abbildung 3.3:** Vergleich der Strukturen von  $CaBe_2Ge_2$ ,  $ThCr_2Si_2$ ,  $Ln_3Pd_6Sb_5$  und  $Dy_3Co_6Sn_5$  (Ursprung bei  $CaBe_2Ge_2$  und  $Ln_3Pd_6Sb_5$  verschoben)

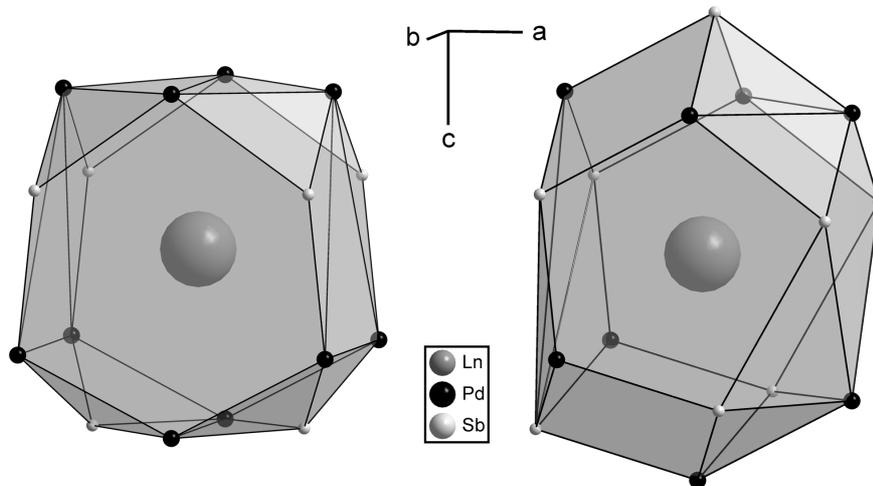
Die Elementarzelle von  $Dy_3Co_6Sn_5$  ( $a = 4,303$  Å,  $b = 12,350$  Å,  $c = 9,676$  Å, Raumgruppe  $Immm$ ) setzt sich aus drei Zellen des  $ThCr_2Si_2$ -Typs zusammen, bei dem zum einen ein Sn-Atom am Rand der Elementarzelle bei  $x = 0$  entfernt wurde und somit an dieser Stelle jeweils zwei X-Atome des  $ThCr_2Si_2$ -Typs bei  $z \sim 0,37$  zu einem Atom auf  $z = \frac{1}{2}$  reduziert wird. Ein weiteres Sn-Atom, bei  $Dy_3Co_6Sn_5$  auf  $y = \frac{1}{2}$  ist von seiner Stelle in

der Elementarzelle des  $ThCr_2Si_2$ -Typs ( $z \sim 0,13$ ) an den Rand der Elementarzelle auf die Lage  $z = 0$  gewandert und verursacht somit den Verlust des zweiten Sn-Atoms (zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle!). Die Elementarzelle von  $Ln_3Pd_6Sb_5$  wird aufgebaut aus drei  $CaBe_2Ge_2$ -Zellen (in Richtung der a-Achse), wobei in der unteren, d.h. der  $XM_4$ -Schicht in der Anordnung von Abb. 3.3, die Sb-Atome am Rand ( $x = 0$ ) und in der Mitte ( $x = 0,5$ ) fehlen.

In der Struktur von  $Ln_3Pd_6Sb_5$  sind zwei kristallographisch verschiedene Lanthanoid-Positionen vorhanden (siehe Abbildung 3.4 und 3.5). Auf beiden Positionen besitzt das Lanthanoid die Koordinationszahl 16. Das Koordinationspolyeder um das  $Ln1$  wird von zwei um  $45^\circ$  gegeneinander gedrehten verzerrten tetragonalen Prismen aufgebaut. Das erste Prisma wird von vier Pd3- und vier Sb2-Atomen gebildet, das zweite von zwei Pd1- und zwei Pd2-Atomen in der oberen und von zwei Sb1- und zwei Pd4-Atomen in der unteren Basisfläche. Die Umgebung ähnelt der des Calciums im  $CaBe_2Ge_2$ -Typ, wobei  $Ln1$  von 10 Pd- und 6 Sb- Atomen umgeben wird, das Ca-Atom im  $CaBe_2Ge_2$ -Typ jedoch von jeweils 8 Be- und Ge-Atomen. Die Umgebung des  $Ln2$  besteht aus 8 Pd- und 8 Sb-Atomen.



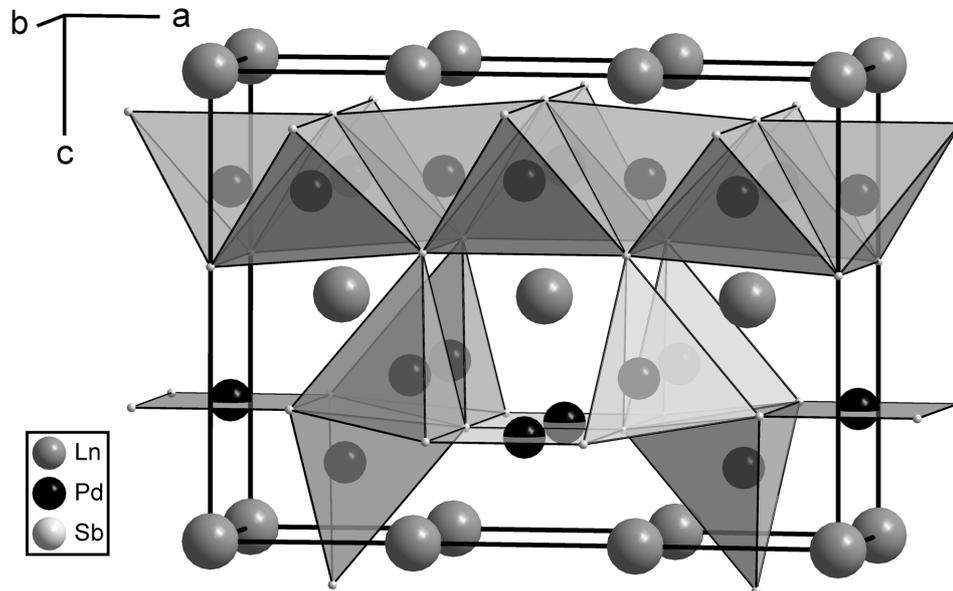
**Abbildung 3.4:** Elementarzelle von  $Ln_3Pd_6Sb_5$  (Numerierung der Atome siehe Tabelle 3.1) (Ursprung der Zelle um  $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \sim \frac{3}{4}$  verschoben)



**Abbildung 3.5:** Koordinationspolyeder um  $Ln1$  (links) und  $Ln2$  (rechts)

Die Atome Pd1 und Pd2 bilden zusammen mit den Antimon-Atomen Sb2 und Sb3 die für den  $CaBe_2Ge_2$ -Typ charakteristische Schicht aus kantenverknüpften, hier etwas verzerrten  $PdSb_4$ -Tetraedern. Die Pd-Sb-Abstände reichen von 2,65 bis 2,71 Å und liegen damit noch im Bereich der Kovalenzradiensumme von 2,69 Å. Weiterhin sind diese beiden Pd-Atome jeweils noch von vier Lanthanoid- und vier weiteren Pd-Atomen umgeben, so daß die Koordinationszahl 12 resultiert. Die Palladium-Nachbarn sind allerdings alle mindestens 3,05 Å entfernt. Sie gehören damit zwar noch zur Koordinationssphäre, Metall-Metall-Wechselwirkungen sind aber kaum zu diskutieren. Dies ist bei den Palladium-Atomen Pd3 und Pd4 deutlich anders, denn die nächsten Palladium-Nachbarn befinden sich hier in einem Abstand von 2,76 Å bzw. 2,78 Å. Dies liegt nahe beim zweifachen Metallradius von Palladium von 2,75 Å.

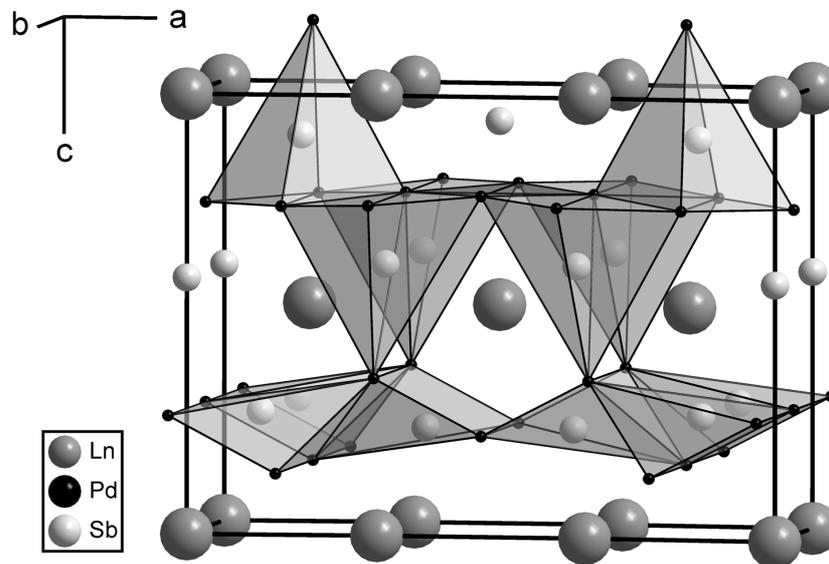
Auch das Pd3 wird von vier Sb-Atomen verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei ein Sb-Atom der darüber- bzw. darunterliegenden  $PdSb_4$ -Tetraederschicht angehört. Beim  $CaBe_2Ge_2$ -Typ lägen hier quadratische Pyramiden vor. Die Pd-Sb-Abstände liegen beim Pd3 zwischen 2,59 und 2,69 Å. Die Tetraeder untereinander sind kantenverknüpft und bilden in Richtung der b-Achse Ketten. Mit den Tetraederschichten darüber bzw. darunter sind sie über das Sb2-Atom eckenverknüpft. In Richtung der a-Achse sind sie nur über das verzerrt quadratisch-planar von Sb umgebene Pd4-Atom verbunden, dessen Abstände zu den vier umgebenden Sb1-Atomen 2,77 – 2,79 Å betragen.



**Abbildung 3.6:**  $Ln_3Pd_6Sb_5$ : Koordination der Pd-Atome

(Ursprung der Zelle zwecks besserer Vergleichbarkeit mit  $CaBe_2Ge_2$   
um  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\sim \frac{3}{4}$  verschoben)

Die Antimon-Atome Sb1 und Sb2 sind zwar beide jeweils von fünf Pd-Atomen in Form einer Pyramide umgeben, jedoch sehen diese Pyramiden ganz verschieden aus. Die quadratische Pyramide um Sb2, das in der  $CaBe_2Ge_2$ -ähnlichen  $PdSb_4$ -Tetraederschicht sitzt, ist leicht verzerrt, die andere um das Sb1 ist dagegen so deformiert, daß sich zum einen das Atom an der Spitze nicht mehr über der Grundfläche befindet und zum anderen das Sb1 ziemlich nah an einer der Seitenflächen sitzt. Dies macht sich auch bei den Sb-Pd-Abständen bemerkbar; beim Sb2 liegen sie im Bereich zwischen 2,59 und 2,70 Å, beim Sb1 findet man drei Pd-Atome im Abstand von 2,63 – 2,69 Å und zwei im Abstand von 2,77 – 2,79 Å. Beim Sb3 wäre zwar die Grundfläche einer Pyramide mit Sb-Pd-Abständen von 2,70-2,71 Å vorhanden, aber das fünfte Pd-Atom, das die Spitze der Pyramide bilden würde, ist mit 3,51 – 3,76 Å viel zu weit entfernt.



**Abbildung 3.7:** Koordination der Sb-Atome (Ursprung zwecks besserer Vergleichbarkeit mit  $CaBe_2Ge_2$  um  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\sim \frac{3}{4}$  verschoben)

Bei Betrachtung der Abstände fällt auf, daß  $Ln$ -Pd-,  $Ln$ -Sb- und Sb-Sb-Wechselwirkungen kaum eine Rolle spielen dürften, wogegen Pd-Pd- und Pd-Sb-Bindungen deutlich vorhanden sind. Die Struktur kann also als ein dreidimensionales kovalent gebundenes Pd-Sb-Netzwerk beschrieben werden (wie auch in Abbildung 3.2 angedeutet), in dessen Lücken sich die  $Ln$ -Atome befinden.

Verbindungen der Zusammensetzung  $LnPd_2Sb_2$  mit  $Ln = La - Eu$  sind von HOFMANN UND JEITSCHKO<sup>[24]</sup> dargestellt und röntgenographisch mit Pulvermethoden untersucht worden. Die Autoren vermuten in allen Fällen den  $CaBe_2Ge_2$ -Typ, weisen aber darauf hin, daß Präparate mit  $Ln = Pr, Nd$  und  $Sm$  nicht frei von Fremdphasen waren. Bei der Auftragung Zellvolumen gegen Ordnungszahl fällt die Verringerung des Volumens von  $223,1 \text{ \AA}^3$  bei  $LaPd_2Sb_2$  auf  $207,6 \text{ \AA}^3$  bei  $CePd_2Sb_2$  ins Auge, die mit 6,9 % ungewöhnlich groß ist. Es wäre denkbar, daß es sich bei  $LnPd_2Sb_2$  mit  $Ln = Ce, Pr, Nd$  und  $Sm$  tatsächlich um  $Ln_3Pd_6Sb_5$  handelt, zumal die angegebenen Zellvolumina etwa ein Drittel von  $Ce_3Pd_6Sb_5$  bzw. der hier beschriebenen Verbindungen betragen.  $Sm_3Pd_6Sb_5$  konnte allerdings im Rahmen dieser Arbeit ebensowenig wie weitere isotype Verbindungen mit anderen Lanthanoid-Metallen dargestellt werden.

### 3.2 Die Verbindungen $LnPdSb$ ( $Ln = Gd, Dy$ )

In Proben der Zusammensetzung  $Gd_3Pd_6Sb_5$  konnte ein Kristall isoliert werden, der hexagonale Symmetrie aufwies mit den Gitterkonstanten  $a = 4,57$  und  $c = 7,44$  Å. Da aufgrund der beobachteten Auslöschungen als höchstsymmetrische Raumgruppe  $P6_3/mmc$  in Betracht kam, lag die Vermutung nahe, daß es sich bei der Verbindung um  $GdPdSb$  handeln könnte. Diese Verbindung wurde bereits von MARAZZA ET AL.<sup>[25]</sup> an Pulvern untersucht und kristallisiert demnach im  $CaIn_2$ -Typ mit einer statistischen Pd/Sb-Verteilung (Raumgruppe  $P6_3/mmc$ ). Rechnungen mit einer entsprechenden Atomverteilung konvergierten jedoch schlecht. Ein deutlich besseres Ergebnis wurde dagegen mit einer geordneten Pd/Sb-Verteilung erzielt, die in der Raumgruppe  $P6_3mc$  zu beschreiben ist.

Aus Proben der Zusammensetzung  $DyPd_2Sb_2$  konnten Kristalle isoliert werden, die ebenfalls hexagonale Symmetrie aufwiesen mit den Gitterkonstanten  $a = 4,55$  und  $c = 7,35$  Å. Rechnungen in der Raumgruppe  $P6_3mc$  mit den Lageparametern von  $GdPdSb$  als Startwerte ergaben das in Tabelle 3.3 angegebene Ergebnis. Demnach handelt es sich um  $DyPdSb$ . MARAZZA ET AL. geben für  $DyPdSb$  allerdings eine Atomverteilung im kubischen  $MgAgAs$ -Typ an mit einer Gitterkonstante von  $a = 6,53$  Å. Die Autoren tragen in dieser Veröffentlichungen unter anderem das mittlere Atomvolumen bei den Verbindungen  $LnPdSb$  gegen die Ordnungszahl der  $Ln$ -Elemente auf. Dieses fällt gemäß der absteigenden Atomradien mit steigender Ordnungszahl; zwischen Tb und Dy findet dort der Übergang vom  $CaIn_2$ -Typ zum  $MgAgAs$ -Typ statt, der mit einem starken Anstieg des mittleren Atomvolumens verbunden ist.  $DyPdSb$ , wie es hier in dieser Arbeit beschrieben ist, setzt die Tendenz absteigender Atomvolumina der leichteren  $Ln$ -Elemente fort.

Die Linien des Pulverdiagramms der Probe  $DyPd_2Sb_2$  können zwar nicht alle zugeordnet werden, jedoch sind - neben  $PdSb$  - Linien beider Phasen von  $DyPdSb$  vorhanden. MALIK und ADROJA<sup>[26]</sup> konnten in Pulverproben ebenfalls beide Phasen finden, jedoch nahmen sie für die hexagonale Phase - wie MARAZZA für  $GdPdSb$  - ebenfalls eine statistische Pd/Sb-Verteilung im  $CaIn_2$ -Typ an.

Die Strukturdaten sind in Tabelle 3.3 und die berechneten Atomabstände in Tabelle 3.4 zusammengestellt.

**Tabelle 3.3:** Strukturdaten der Verbindungen GdPdSb und DyPdSb

	GdPdSb	DyPdSb
Datensammlung	P3/P2 <sub>1</sub>	P3/P2 <sub>1</sub>
Raumgruppe	P6 <sub>3</sub> mc	P6 <sub>3</sub> mc
Formeleinheiten/EZ	2	2
Gitterkonstanten *		
a [Å]	4,566(1)	4,545(1)
c [Å]	7,444(1)	7,354(1)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	134,40	131,56
röntgen. Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	9,523	9,862
Meßbereich	3° ≤ 2θ ≤ 80°	3° ≤ 2θ ≤ 80°
	0 ≤ h ≤ 8, -8 ≤ k ≤ 7	0 ≤ h ≤ 8, -8 ≤ k ≤ 0
	0 ≤ l ≤ 13	-13 ≤ l ≤ 13
Anzahl der Meßwerte	965	1255
symmetrieunabhängig	189	353
mit I ≥ 2σ(I)	173	310
R <sub>int</sub>	0,063	0,055
R <sub>1</sub> (R <sub>1</sub> für alle Reflexe)	0,022 (0,028)	0,031 (0,038)
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0,053	0,073
Absorptionskorrektur	Ψ-Scan	Ψ-Scan
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	40,59	44,66

\* Gitterkonstanten nach <sup>[25,26]</sup>: GdPdSb a = 4,566 Å, c = 7,453 Å,

DyPdSb a = 4,526 Å c = 7,325 Å bzw. a = 6,533 (MgAgAs-Typ)

Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup>]: U<sub>11</sub> = U<sub>23</sub> = 2U<sub>12</sub>

U<sub>13</sub> = U<sub>23</sub> = 0

besetzte Punktlagen      2a (0,0, z)      2b (1/3, 2/3, z)

	GdPdSb	DyPdSb		GdPdSb	DyPdSb
2 Ln auf 2a z	0,0000(0)	0,0000(0)	2 Pd auf 2b z	0,3199(2)	0,3250(2)
U <sub>11</sub>	81(2)	87(2)	U <sub>11</sub>	89(3)	98(4)

	$U_{33}$	29(3)	26(2)	$U_{33}$	163(6)	105(6)
2 Sb auf 2b	z	0,7249(2)	0,7240(2)			
	$U_{11}$	66(2)	78(3)			
	$U_{33}$	38(3)	29(4)			

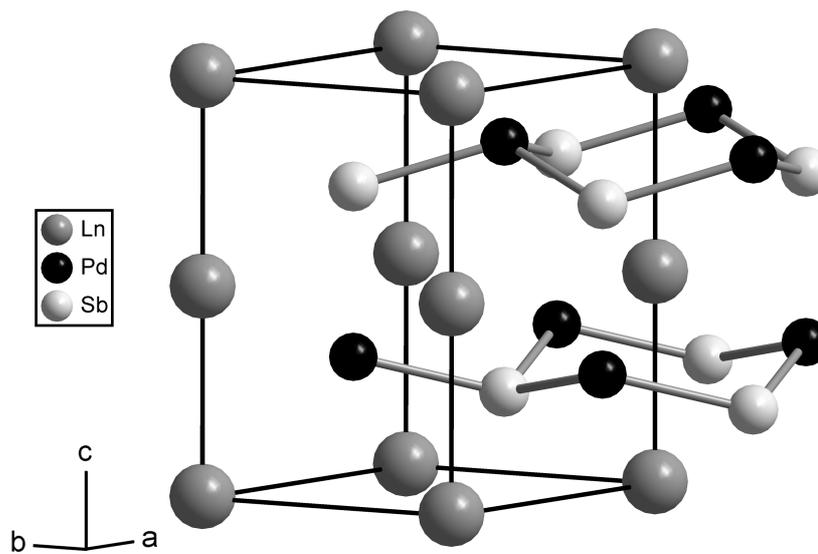
**Tabelle 3.4:** Atomabstände [ $\text{\AA}$ ]

	GdPdSb	DyPdSb		GdPdSb	DyPdSb
<b><i>Ln</i></b> - 3 Pd	2,958(1)	2,923(1)	<b>Pd</b> - 3 Sb	2,729(1)	2,727(1)
- 3 Sb	3,123(1)	3,098(1)	- 3 Gd	2,958(1)	2,923(1)
- 3 Sb	3,338(1)	3,317(1)	- 1 Sb	3,015(2)	2,934(2)
- 3 Pd	3,552(1)	3,549(1)	- 3 Gd	3,552(1)	3,549(1)
<b>Sb</b> - 3 Pd	2,729(1)	2,727(1)			
- 1 Pd	3,015(2)	2,934(2)			
- 3 Gd	3,123(1)	3,098(1)			
- 3 Gd	3,338(1)	3,317(1)			

GdPdSb und DyPdSb kristallisieren in einer Anordnung, die sich als geordnet besetzter  $CaIn_2$ -Typ, der auch als LiGaGe-Typ<sup>[27]</sup> bezeichnet wird, beschreiben läßt und in Abbildung 3.8 dargestellt ist. Sie kann als schwach verzerrte Variante des  $Ni_2In$ -Typs verstanden werden, der bei Verbindungen mit größeren *A*-Elementen wie z.B.  $SrPdAs$ <sup>[28]</sup> gebildet wird.

Beiden Strukturen gemeinsam sind *MX*-Sechsecknetze (hier also Pd-Sb-Sechsecknetze), die längs [001] so gestapelt sind, daß *M*-Atome über *X*-Atomen und umgekehrt liegen. Während aber bei ternären Varianten des  $Ni_2In$ -Typs planare *MX*-Netze vorliegen, sind diese hier bei GdPdSb und DyPdSb etwas gewellt. Die Auslenkung der Atome ist allerdings noch nicht so stark, daß zwischen den Pd- und Sb-Atomen

übereinanderliegender Schichten starke kovalente Bindungen zu diskutieren sind. Hier beträgt der Pd-Sb-Abstand in den Schichten 2,73 Å, ist also nur wenig größer als die Kovalenzradiensumme von 2,69 Å, der Abstand zum Pd- bzw. Sb-Atom der nächsten Schicht liegt dagegen bei 3,02 bzw. 2,93 Å. Er würde bei planaren Netzen - gleiche c-Achse vorausgesetzt - 3,72 bzw. 3,68 Å betragen. Somit sind zumindest merkliche Wechselwirkungen zwischen den Atomen benachbarter Schichten anzunehmen. Das zeigt die Tendenz derartiger Verbindungen, für das Übergangsmetall von einer planaren Dreier- zu einer tetraedrigen Viererkoordination zu gelangen, sofern die Atomgrößen dies zulassen; ein solches Verhalten ist bei den Verbindungsreihen  $APdX$ <sup>[29,30]</sup> sowie  $APtX$ <sup>[31]</sup> gut zu beobachten ( $A$ : unedles Metall,  $X$ : P - Sb).



**Abbildung 3.8:** Struktur von  $GdPdSb$  und  $DyPdSb$

## 4. Verbindungen in den Systemen $Ln - Pt - Ge$

Im Vergleich zu der großen Zahl von Verbindungen mit  $ThCr_2Si_2$ -analogen Strukturen sind weniger Verbindungen bekannt, die im  $CaBe_2Ge_2$ -Typ oder in anderen Besetzungs- und Verzerrungsvarianten des  $BaAl_4$ -Typs kristallisieren, und obwohl sie gemeinsame Bauprinzipien aufweisen, sind nur wenige Phasenumwandlungen bekannt. So kristallisieren z.B. die Verbindungen  $LaIr_2Si_2$ <sup>[32]</sup>,  $YIr_2Si_2$ <sup>[33]</sup>,  $TbIr_2Si_2$ <sup>[33]</sup> und  $CeIr_2Si_2$ <sup>[34]</sup> als Tieftemperaturmodifikationen im  $ThCr_2Si_2$ -Typ, während durch Abschrecken die Hochtemperaturmodifikationen im  $CaBe_2Ge_2$ -Typ erhalten wurden.

Im Gegensatz dazu wurde für  $SrPd_2Sb_2$ <sup>[35]</sup> bei Raumtemperatur die  $CaBe_2Ge_2$ -Struktur und bei höheren Temperaturen die  $ThCr_2Si_2$ -Struktur ermittelt. DTA-Untersuchungen zeigten, daß die Phasenumwandlung bei  $730^\circ C$  mit einer endothermen Umwandlungsenthalpie  $\Delta H = 10,5 \text{ kJ/mol}$  eintritt. Die Hochtemperaturform konnte durch Abschrecken erhalten und durch mehrmaliges Tempern unterhalb der Umwandlungstemperatur wieder in die Tieftemperaturform überführt werden.

$EuCu_{1,75}As_2$  kristallisiert im  $ThCr_2Si_2$ -Typ, während  $EuCu_2Sb_2$  – wohl aufgrund des vergleichsweise großen X-Elementes – in der  $CaBe_2Ge_2$ -Struktur kristallisiert. Mit der Mischkristallreihe  $EuCu_2As_{2-x}Sb_x$  konnte ein Übergang zwischen den beiden Strukturen vollzogen werden<sup>[36]</sup>.

Auch  $BaPd_2As_2$ <sup>[37]</sup> zeigt eine Phasenumwandlung: die im  $CeMg_2Si_2$ -Typ kristallisierende TT-Form wandelt sich bei  $720^\circ C$  in die HT-Form mit  $ThCr_2Si_2$ -Struktur um.

Die Struktur der isotypen Verbindungen  $SrPd_2Bi_2$  und  $BaPd_2Bi_2$  entspricht einer monoklin verzerrten  $CaBe_2Ge_2$ -Struktur<sup>[38]</sup>, die sich bei ca.  $300^\circ C$  reversibel in den tetragonalen  $CaBe_2Ge_2$ -Strukturtyp umwandelt.

### 4.1 Die Verbindung $LaPt_2Ge_2$

Während HULL et al. aus Pulverdaten schlossen, daß  $LaPt_2Ge_2$  isotyp zu  $CaBe_2Ge_2$  tetragonal- primitiv ( $P4/nmm$ ) kristallisieren sollte<sup>[39]</sup>, ermittelten VENTURINI et al. für die Verbindungen  $APt_2Ge_2$  ( $A = Ca, Y, La - Dy$ ) eine monokline  $CaBe_2Ge_2$ -Variante (Raumgruppe  $P2_1$ )<sup>[40]</sup>, wobei eine Strukturbestimmung mit Einkristalldaten nur von  $LaPt_2Ge_2$  durchgeführt wurde.

Aufgrund dieses Widerspruchs sowie der Tatsache, daß die Struktur der isotypen Verbindungen  $SrPd_2Bi_2$  und  $BaPd_2Bi_2$  einer ähnlichen Verzerrungsvariante entspricht ( $P2_1/m$ ) und  $SrPd_2Bi_2$  bei ca.  $300^\circ C$  eine reversible Umwandlung in die Struktur des  $CaBe_2Ge_2$ -Typs zeigt, lag die Vermutung nahe, daß auch die Verbindungen  $APt_2Ge_2$  eine Phasenumwandlung zeigen könnten.

Die Darstellung der Verbindung  $LaPt_2Ge_2$  gelang durch Erhitzen der Elementgemenge in entsprechenden stöchiometrischen Mengen auf  $700^\circ C$  nach der in Kapitel 2 erwähnten Methode. Die Substanz fiel als graumetallisch glänzendes Pulver an, das gegen Luft und Feuchtigkeit beständig war. In Pulverdiagrammen waren immer Fremdreﬂexe zu erkennen, die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden konnten.

Die Auswahl von geeigneten Einkristallen erwies sich als sehr schwierig, weil nahezu alle schwache, teilweise diffuse oder auch aufgespaltene Reflexe zeigten. Daher wurde versucht, einen größeren Kristall zu zerteilen. Ein Bruchstück ergab dann schließlich sehr schwache, aber zumindest meßbare Reflexe. Auf dem IPDS Flächenzähler war im Gegensatz zu den Ergebnissen von VENTURINI et al. keine Verzwilligung zu erkennen. Jedoch waren in Richtung einer der kürzeren Achsen Überstruktureﬂexe vorhanden, so daß diese Achse verdoppelt werden mußte. Da VENTURI et al. nur ein sehr kleiner und schwach streuender Einkristall zur Verfügung stand, könnte es sein, daß die nur schwachen Überstruktureﬂexe übersehen worden sind. Die Ergebnisse der Strukturanalyse dieser Verbindung, die im folgenden RT- $LaPt_2Ge_2$  genannt wird, sind in Tabelle 4.1, einige Atomabstände und die Tetraederwinkel in Tabelle 4.2 zusammengestellt.

**Tabelle 4.1:** Strukturdaten der Verbindung RT-LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>

Datensammlung	Stoe IPDS					
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c					
Formeleinheiten/EZ	4					
Gitterkonstanten						
a [Å]	9,953(3)					
b [Å]	4,439(1)					
c [Å]	8,879(3)					
β [°]	90,62(4)					
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	392,26					
röntg. Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	11,417					
Meßbereich	2θ ≤ 60°					
	-14 ≤ h ≤ 13   -5 ≤ k ≤ 5,   -12 ≤ l ≤ 12					
Anzahl der Meßwerte	4097					
symmetrieunabhängig	1124					
mit I ≥ 2σ(I)	674					
R <sub>int</sub>	0,195					
R <sub>1</sub> (R <sub>1</sub> für alle Reflexe)	0,093 (0,130)					
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0,257					
Absorptionskorrektur	X-Shape mit symmetrieäquivalenten Reflexen					
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	96,63					
Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter [pm <sup>2</sup> ]:						
				U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>
	x	y	z	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
4 La auf 4e	0,2444(2)	0,7453(6)	0,1266(2)	165(10)	175(16)	111(11)
				-1(8)	4(9)	-1(9)
4 Pt1 auf 4e	0,1237(2)	0,2440(4)	0,3765(2)	186(8)	161(10)	116(7)
				-1(6)	24(5)	2(6)

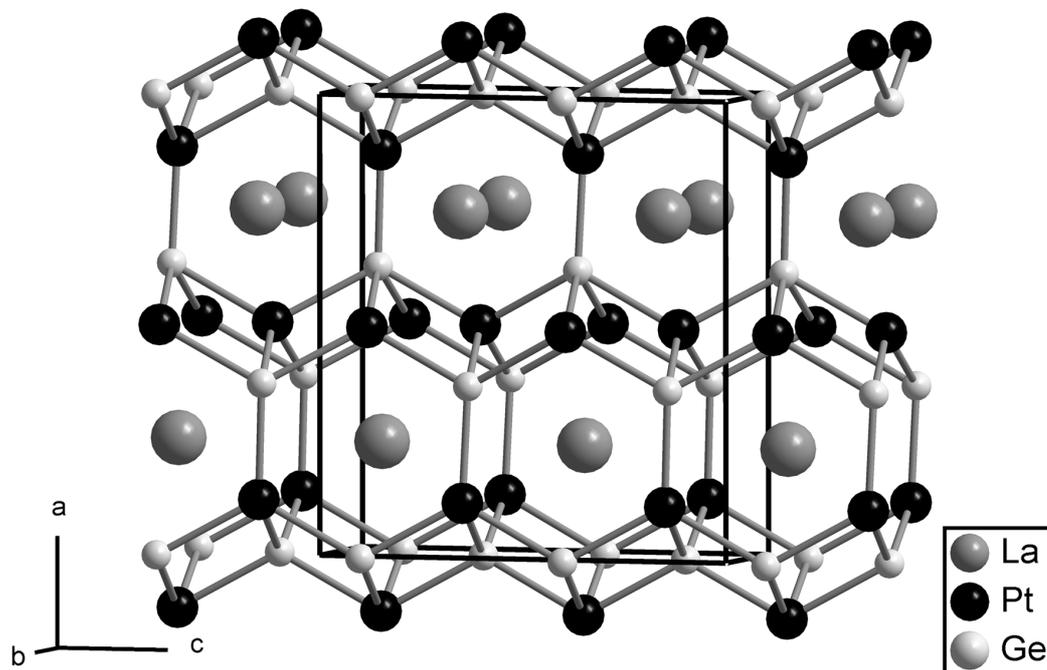
4 Pt2 auf 4e	0,4999(2)	0,1959(5)	0,1368(3)	167(8)	177(10)	317(10)
				12(7)	40(6)	-62(8)
4 Ge1 auf 4e	0,9994(4)	0,2417(10)	0,1244(5)	91(13)	180(24)	38(16)
				7(14)	21(12)	14(16)
4 Ge2 auf 4e	0,3764(5)	0,2119(14)	0,3868(7)	209(22)	250(31)	374(32)
				-21(20)	64(21)	-24(24)

**Tabelle 4.2:** Atomabstände [ $\text{\AA}$ ] und Tetraederwinkel [ $^\circ$ ]

<b>La</b> - 1 Ge2	3,231(7)	<b>La</b> - 1 Ge2	3,359(6)	<b>Pt1</b> - 1 Ge2	2,520(6)
- 1 Pt2	3,236(3)	- 1 Pt1	3,365(3)	- 1 Ge1	2,526(5)
- 1 Ge1	3,278(5)	- 1 Pt1	3,373(3)	- 1 Ge1	2,537(5)
- 1 Ge1	3,287(5)	- 1 Pt1	3,385(3)	- 1 Ge1	2,544(5)
- 1 Pt2	3,289(3)	- 1 Ge2	3,483(6)	- 1 Ge1	2,546(5)
- 1 Ge1	3,300(5)	- 1 Pt2	3,485(3)	- 1 La	3,322(3)
- 1 Ge1	3,308(5)	- 1 Pt2	3,524(3)	- 1 La	3,365(3)
- 1 Pt1	3,322(3)	- 1 Ge2	3,550(7)	- 1 La	3,373(3)
				- 1 La	3,385(3)
<b>Pt2</b> - 1 Ge2	2,486(6)	<b>Ge1</b> - 1 Pt1	2,526(5)	<b>Ge2</b> - 1 Pt2	2,486(6)
- 1 Ge2	2,550(6)	- 1 Pt1	2,537(5)	- 1 Pt1	2,520(6)
- 1 Ge2	2,559(7)	- 1 Pt1	2,544(5)	- 1 Pt2	2,550(6)
- 1 Ge2	2,610(6)	- 1 Pt1	2,546(5)	- 1 Pt2	2,559(7)
- 1 Pt2	2,987(4)	- 1 La	3,278(5)	- 1 Pt2	2,610(6)
- 2 Pt2	2,995(3)	- 1 La	3,287(5)	- 1 La	3,231(6)
- 1 La	3,236(3)	- 1 La	3,300(5)	- 1 La	3,359(6)
- 1 La	3,289(3)	- 1 La	3,308(5)	- 1 La	3,483(6)
- 1 La	3,485(3)			- 1 La	3,550(7)
- 1 La	3,524(3)				
- 1 Pt2	3,632(4)				

$1 \angle \text{Ge2} - \text{Pt2} - \text{Ge2}$	90,7(2)	$1 \angle \text{Pt1} - \text{Ge1} - \text{Pt1}$	102,4(2)
$1 \angle \text{Ge2} - \text{Pt2} - \text{Ge2}$	106,1(2)	$1 \angle \text{Pt1} - \text{Ge1} - \text{Pt1}$	103,2(2)
$1 \angle \text{Ge2} - \text{Pt2} - \text{Ge2}$	107,4(2)	$1 \angle \text{Pt1} - \text{Ge1} - \text{Pt1}$	103,7(2)
$1 \angle \text{Ge2} - \text{Pt2} - \text{Ge2}$	110,0(2)	$1 \angle \text{Pt1} - \text{Ge1} - \text{Pt1}$	105,1(2)
$1 \angle \text{Ge2} - \text{Pt2} - \text{Ge2}$	121,2(2)	$1 \angle \text{Pt1} - \text{Ge1} - \text{Pt1}$	121,7(2)
$1 \angle \text{Ge2} - \text{Pt2} - \text{Ge2}$	121,3(2)	$1 \angle \text{Pt1} - \text{Ge1} - \text{Pt1}$	122,2(2)

Das Ergebnis der Strukturrechnung zeigt, daß  $\text{LaPt}_2\text{Ge}_2$  bei Raumtemperatur eine monokline Verzerrungsvariante des tetragonalen  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ -Typs aufbaut und isotyp zur Raumtemperaturphase von  $\text{EuPt}_2\text{Ge}_2$ <sup>[12]</sup> ist. Die Struktur ist in Abbildung 4.1 dargestellt.



**Abbildung 4.1:** Struktur von RT- $\text{LaPt}_2\text{Ge}_2$

Im  $CaBe_2Ge_2$ -Typ wechseln sich längs  $[001]$   $BeGe_4$ - und  $GeBe_4$ -Tetraederschichten so ab, daß ein Raumnetz aufgebaut wird, in dem jedes Be-Atom nur von Ge-Atomen und umgekehrt umgeben ist. Dadurch können keine Ge-Ge-Abstände auftreten, die im Bereich der Element Einfachbindung liegen, sondern es resultieren lediglich kurze Be-Ge-Abstände innerhalb und zwischen den Tetraederschichten. Durch diese kovalenten Bindungen wird ein starres dreidimensionales Be-Ge-Gerüst aufgebaut, dessen Lücken von Ca besetzt werden.

Das Koordinationspolyeder der Ca-Atome besteht aus zwei quadratischen Antiprismen, so daß sich eine Koordinationszahl von 16 ergibt (Kapitel 3, Abbildung 3.1).

Auch bei  $RT-LaPt_2Ge_2$  wechseln sich – hier durch die andere Aufstellung der Zelle längs  $[100]$  –  $PtGe_4$ - mit  $GePt_4$ -Tetraederschichten ab, wobei alle Pt- und Ge-Atome nur andersnamige Nachbarn besitzen. Die Pt-Ge-Abstände in und zwischen den Tetraederschichten liegen alle im Bereich der kovalenten Radiensumme von  $2,52 \text{ \AA}$ , so daß auch hier ein kovalentes Pt-Ge-Raumnetz gebildet wird, in dessen Lücken sich die La-Atome befinden.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen  $RT-LaPt_2Ge_2$  und  $CaBe_2Ge_2$  besteht in einer Abweichung der Lageparameter der Atome der  $PtGe_4$ -Tetraederschicht,  $Pt_2$  und  $Ge_2$ , von denen der  $CaBe_2Ge_2$ -Struktur. In Tabelle 4.3 sind die Abweichungen der Lageparameter  $y$  und  $z$  der Atome von den „idealen“ Lageparametern der  $CaBe_2Ge_2$ -Struktur aufgeführt und den Abweichungen bei  $RT-EuPt_2Ge_2$  gegenübergestellt. Die „idealen“ Lageparameter geben die Beschreibung der  $CaBe_2Ge_2$ -Struktur in der Raumgruppe  $P2_1/c$  wieder und lassen sich nach Verschiebung des Ursprungs um  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  und durch Transformation zweier Achsen ( $a' = c$ ,  $b' = b$ ,  $c' = 2a$ ) darstellen. Der  $x$ -Parameter ist in beiden Raumgruppen frei, daher ist ein direkter Vergleich nicht sinnvoll.

**Tabelle 4.3:** „Ideale“ und experimentelle Lageparameter bei RT-LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> im Vergleich zu RT-EuPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>

			EuPt <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>				EuPt <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	
	$y_{ideal}$	$y_{exp}$	$\Delta y$	$\Delta y$	$z_{ideal}$	$z_{exp}$	$\Delta z$	$\Delta z$
La	0,75	0,7453	<b>0,0047</b>	<b>0,0086</b>	0,125	0,1266	<b>0,0016</b>	<b>0,0047</b>
Pt1	0,75	0,7440	<b>0,0060</b>	<b>0,0128</b>	0,125	0,1235	<b>0,0015</b>	<b>0,0039</b>
Pt2	0,75	0,6959	<b>0,0541</b>	<b>0,0734</b>	0,375	0,3632	<b>0,0118</b>	<b>0,0158</b>
Ge1	0,75	0,7417	<b>0,0083</b>	<b>0,0149</b>	0,375	0,3756	<b>0,0006</b>	<b>0,0010</b>
Ge2	0,75	0,7119	<b>0,0381</b>	<b>0,0615</b>	0,125	0,1132	<b>0,0118</b>	<b>0,0166</b>

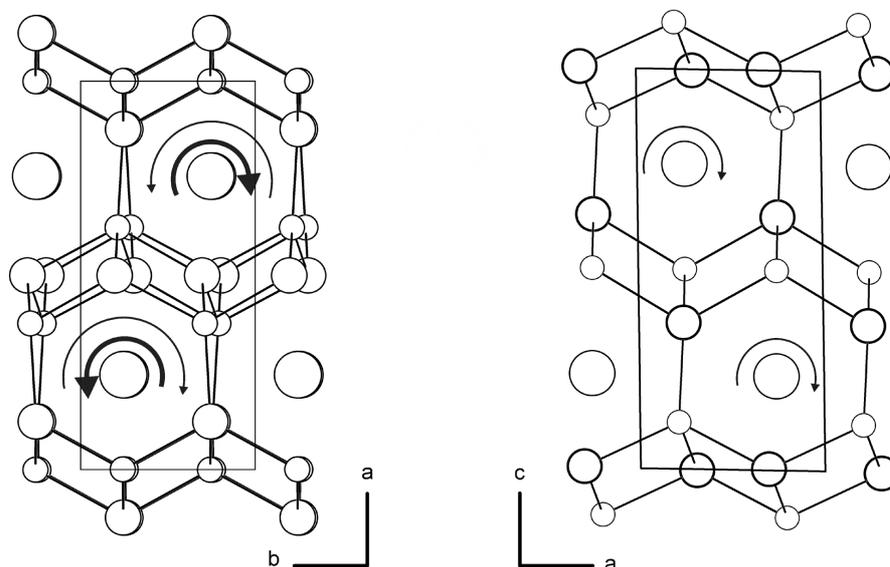
Wie bei RT-EuPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> sind insbesondere die y- und die z-Koordinate von Pt2 und Ge2 von der monoklinen Verzerrung betroffen. Die Spiegelebenen, auf denen sich sämtliche Atome in P4/nmm befinden, gehen verloren. Die Differenzen zwischen den „idealen“ und den experimentellen Werten der Lageparameter sind beim RT-LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> teilweise nur halb so groß wie die vom RT-EuPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>. Die Verzerrung ist bei RT-LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> also nicht ganz so stark wie bei RT-EuPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, was sich auch in dem kleineren monoklinen Winkel von 90,62° gegenüber 91,26° bei RT-EuPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> bemerkbar macht.

Durch die unterschiedliche Auslenkung der Pt2- und Ge2-Atome werden die Tetraederwinkel erheblich verzerrt. Während sie beim RT-EuPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> von 83,7 bis 123,5° betragen, reicht das Intervall beim RT-LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> nur noch von 90,7 bis 121,3°, die Tetraeder sind also etwas weniger gestaucht. Durch diese Verzerrung werden die im CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Typ gleich langen Pt-Ge-Abstände der PtGe<sub>4</sub>-Tetraederschicht in längere und kürzere aufspalten, sie reichen nun von 2,49 bis 2,61 Å, während die Abstände der anderen Schicht, gebildet aus GePt<sub>4</sub>-Tetraedern mit Pt1 und Ge1 2,53 bis 2,55Å betragen.

Diese Verschiebung der Atome der PtGe<sub>4</sub>-Tetraederschicht bewirkt zwar eine Aufspaltung der Abstände der La-Atome zu den Pt2- und Ge2-Atomen in je zwei längere und zwei kürzere, doch auch die kürzeren liegen ausnahmslos über der jeweiligen Radiensumme von 3,17 Å (La-Pt) bzw. 3,09 Å (La-Ge) (La: Atomradius; Pt, Ge: Kovalenzradius). Das von Pt und Ge gebildete Koordinationspolyeder ist zwar für

La offensichtlich zu groß, aber durch die Verzerrung wird offenbar mehr Energie gewonnen, als durch die gleichzeitige Aufweitung der Distanzen verloren geht. Würde  $LaPt_2Ge_2$  bei Raumtemperatur in einer unverzerrten  $CaBe_2Ge_2$ -Struktur kristallisieren, wären alle Abstände zwischen La und seinen nächsten Nachbarn zu lang.

Weiterhin ist die Verschiebung der  $y$ - und  $z$ -Koordinaten gegenüber den idealen Parametern gleichbedeutend mit einer Verschiebung der  $PtGe_4$ - relativ zu den  $GePt_4$ -Schichten, wodurch sich wie bei RT- $EuPt_2Ge_2$  eine Rotation des Koordinationspolyeders der La-Atome um die  $c$ -Achse ergibt (siehe Abbildung 4.2). Da längs  $[100]$  benachbarte und längs  $[001]$  aufeinanderfolgende Polyeder eine gegensinnige Drehung aufweisen, kommt es zu einer Verdopplung der  $c$ -Gitterkonstante gegenüber den von VENTURINI et al. gemachten Angaben. Jedoch auch bei der von VENTURINI beschriebenen Anordnung bewegen sich die Einheiten in entgegengesetzter Richtung. Im Gegensatz dazu bewegen sich beim  $SrPd_2Bi_2$  die entsprechenden Einheiten gleichsinnig, was dort dann auch zu einer größeren Verzerrung der Elementarzelle führt, zu bemerken am größeren Winkel  $\beta$  von  $91,3^\circ$ .



**Abbildung 4.2:** links:  $[001]$ -Projektion von  $LaPt_2Ge_2$

rechts:  $[010]$ -Projektion von  $SrPd_2Bi_2$

(große Kreise: La, Sr; mittlere: Pt; kleine: Ge; dicke Pfeile: Rotation der vorderen Polyeder; dünne Pfeile: Rotation der hinteren Polyeder)

Da bei höheren Temperaturen die Größe der La-Atome durch den höheren Platzbedarf durch thermische Schwingung zunimmt, ist zu erwarten, daß das Koordinationspolyeder um das La-Atom in einer unverzerrten  $CaBe_2Ge_2$ -Struktur günstiger wird, was zu einer Phasenumwandlung führen sollte.

In der Tat konnten durch Umsetzung der Elemente in einer NaCl/KCl-Schmelze (1:1) bei  $1100^\circ C$  nach Weglösen der Salze mit Wasser leicht gelblich metallisch glänzende Kristalle erhalten werden. Die Auswahl von geeigneten Einkristallen für eine Strukturbestimmung erwies sich als nicht so einfach, da die Kristalle meist als runde Kügelchen vorlagen und die meisten entweder aus mehreren Einkristallen bestanden oder diffuse oder stark verbreiterte Reflexe aufwiesen. Schließlich konnte ein recht gut streuender Einkristall isoliert werden. Er kristallisiert tetragonal primitiv mit den in Tabelle 4.4 angegebenen Gitterkonstanten. Die Struktur der Verbindung, im folgenden als HT- $LaPt_2Ge_2$  bezeichnet, konnte in der Raumgruppe  $P4/nmm$  mit den Lageparametern vom  $CaBe_2Ge_2$ -Typ problemlos verfeinert werden. In Tabelle 4.4 sind einige Atomabstände sowie Bindungswinkel angegeben.

**Tabelle 4.4:** Strukturdaten der Verbindung HT- $LaPt_2Ge_2$

Datensammlung	$P3/P2_1$
Raumgruppe	$P4/nmm$
Formeleinheiten/EZ	2
Gitterkonstanten	
a [ $\text{\AA}$ ]	4,383(1)
c [ $\text{\AA}$ ]	9,979(4)
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	191,70
röntg. Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	11,681
Meßbereich	$3^\circ \leq 2\theta \leq 75^\circ$
Anzahl der Meßwerte	1225
	$-7 \leq h \leq 0 \quad -7 \leq k \leq 0, \quad -17 \leq l \leq 17$
symmetrieunabhängig	348
mit $I \geq 2\sigma(I)$	301

$R_{\text{int}}$	0,119
$R_1$ ( $R_1$ für alle Reflexe)	0,041 (0,047)
$wR_2$ (alle Reflexe)	0,089
Absorptionskorrektur	$\Psi$ -Scan
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	98,86

Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ]:

$U_{11} = U_{22}$	$U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0$		
besetzte Punktlagen	2a ( $1/4, 3/4, 0$ )	2b ( $1/4, 3/4, 1/2$ )	2c ( $1/4, 1/4, z$ )
	z	$U_{11}$	$U_{33}$
2 La auf 2c	0,7464(1)	42(4)	61(4)
2 Pt1 auf 2a	0	212(4)	90(3)
2 Pt2 auf 2c	0,3787(1)	27(2)	70(3)
2 Ge1 auf 2b	0,5	37(6)	67(7)
2 Ge2 auf 2c	0,1307(2)	140(8)	78(8)

**Tabelle 4.5:** Atomabstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]

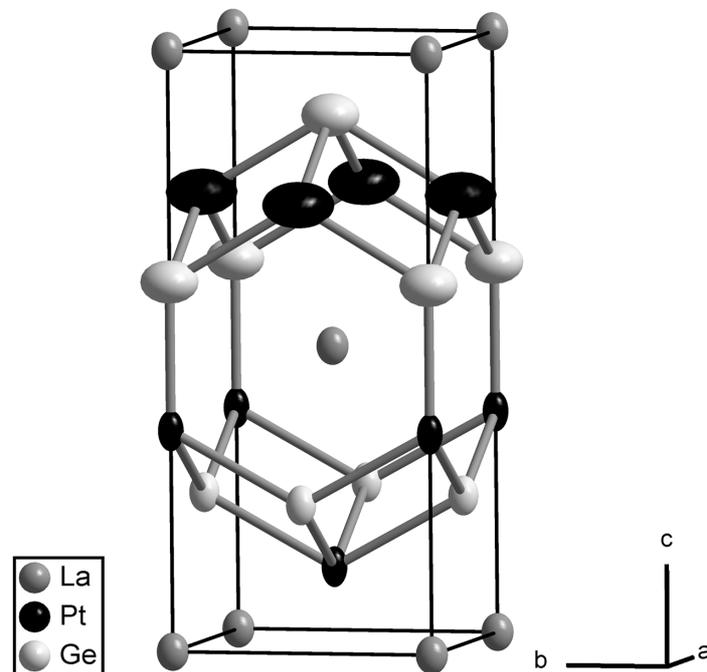
<b>La</b>	-	4 Ge1	3,294(1)			
	-	4 Ge2	3,333(1)			
	-	4 Pt2	3,341(1)			
	-	4 Pt1	3,347(1)			
<b>Pt1</b>	-	4 Ge2	2,550(1)	<b>Ge1</b>	- 4 Pt2	2,504(1)
	-	4 Pt1	3,099(1)		- 4 La	3,294(1)
	-	4 La	3,347(1)			
4 $\angle$	Ge2 - Pt1 - Ge2	105,17(4)		4 $\angle$	Pt2 - Ge1 - Pt2	103,52(2)
2 $\angle$	Ge2 - Pt1 - Ge2	118,47(9)		2 $\angle$	Pt2 - Ge1 - Pt2	122,18(4)

<b>Pt2</b>	-	1 Ge2	2,475(3)	<b>Ge2</b>	-	1 Pt2	2,475(3)
	-	4 Ge1	2,504(1)		-	4 Pt1	2,550(1)
	-	4 La	3,341(1)		-	4 La	3,333(1)
					-	1 La	3,835(3)

HT-LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> kristallisiert in einer CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-analogen Atomanordnung. Die Pt-Ge-Abstände in der PtGe<sub>4</sub>-Tetraederschicht - bei RT-LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> die am meisten von der Verzerrung betroffene Schicht - betragen 2,55 Å, beim RT-LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> liegen sie zwischen 2,49 und 2,61 Å, im Mittel jedoch ebenfalls bei 2,55 Å. Die Tetraederwinkel liegen hier in einem etwas kleineren Intervall, das von 105 bis 118° reicht und nicht mehr von 91 bis 121° wie bei RT-LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>. In der GePt<sub>4</sub>-Tetraederschicht haben sich die Tetraederwinkel kaum geändert, dafür sind die Pt-Ge-Abstände hier mit 2,50 Å etwas kürzer als die der Raumtemperatur-Phase. Die La-Pt- und La-Ge-Abstände sind, verglichen mit denen beim RT-LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, ebenfalls etwas kürzer, jedoch mit einer signifikant geringeren Bandbreite. Während beim RT-LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> die La-Pt- Abstände zwischen 3,24 und 3,52 Å liegen (Mittelwert 3,37 Å), betragen sie bei HT-LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> jetzt alle 3,34 Å. Ähnlich ist es bei den La-Ge-Abständen: an der Stelle eines Intervalls von 3,23 bis 3,55 Å (Mittelwert 3,35 Å), treten zwei Abstände mit 3,29 und 3,33 Å.

Auffallend sind bei beiden LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Strukturen die jeweils recht hohen anisotropen Auslenkungsparameter für die Ge- und Pt-Atome der PtGe<sub>4</sub>-Tetraederschicht, der Schicht, die beim RT-LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> am meisten ausgelenkt ist und maßgeblich die Verzerrung ausmacht.

Abbildung 4.3 zeigt die um  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \sim \frac{3}{4})$  im Ursprung verschobene Elementarzelle von HT-LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> mit den jeweiligen Schwingungsellipsoiden.



**Abbildung 4.3:** Elementarzelle von HT-LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> (Ursprung um  $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \sim \frac{3}{4}$  verschoben) mit Schwingungsellipsoiden (99,9 %)

Angesichts der Ergebnisse stellt sich die Frage nach einer möglichen Phasenumwandlung bei LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>. Zwar konnten VENTURINI et al. bei Temperversuchen bis 923 K keine Umwandlung feststellen, doch nach HELLMANN<sup>[12]</sup> wandeln sich die homologen Verbindungen SmPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, NdPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> und EuPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> bei 118,7 °C, 175,5 °C bzw. 147°C (Aufheizen) reversibel in eine tetragonale Phase um, wobei die Hysterese beträchtlich ist und von 11,2°C (Nd) bis 47,2°C (Eu) reicht. Bei DSC-Untersuchungen an LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> konnte bei 112,6 °C zumindest ein Knick in der Aufheizkurve beobachtet werden. Temperaturabhängige Pulveruntersuchungen bei LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> ergaben jedoch, daß im Temperaturbereich bis 196°C keine Umwandlung in die tetragonale CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-analoge Phase stattfindet.

Geht man von einer reversiblen Umwandlung aus, so ist im vorliegenden Fall die HT-Phase in Form des CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Typs vermutlich durch geringe Verunreinigungen stabilisiert worden. Bereits VENTURINI et al. haben festgestellt, daß bei LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> nur ein geringer Anteil des Platins (<10 At.-%) durch Ru, Rh, Ir, Pd oder Ag ersetzt werden muß, um die CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-analoge Struktur zu erhalten.

## 4.2 Die Verbindungen $Ln_3Pt_4Ge_6$ ( $Ln = Pr, Dy$ )

Die ersten Verbindungen der Zusammensetzung  $Ln_3Pt_4Ge_6$  mit  $Ln = Ce - Dy$  wurden von HELLMANN<sup>[12]</sup> dargestellt. Sie kristallisieren in einem neuen Strukturtyp, der sich als Stapelvariante, bestehend aus  $CaBe_2Ge_2$ -<sup>[7]</sup> und  $ScRhSi_2$ -analogen<sup>[41]</sup> Bauelementen, beschreiben läßt.

Von diesen Verbindungen kristallisiert  $Sm_3Pt_4Ge_6$  in einer geordneten Struktur, während bei  $Ce_3Pt_4Ge_6$  eine Fehlordnung im  $ScRhSi_2$ -Block festgestellt wurde. Mit  $Y_3Pt_4Ge_6$  wird in der Literatur eine weitere analoge Verbindung beschrieben<sup>[42]</sup>, die jedoch in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$  kristallisiert.

Da in dem Iandelli-Plot der Verbindungen zwischen  $Ln = Ce - Nd$  und  $Ln = Sm - Dy$  eine Unstetigkeit auftritt, sollte durch weitere Untersuchungen geklärt werden, ob in dem einen Bereich ( $Sm - Dy$ ) die geordnete Struktur und in dem anderen die fehlgeordnete Struktur gebildet wird.

Pulverpräparate mit  $Ln = Pr, Dy$  konnten aus den stöchiometrischen Elementgemengen nach der in Kapitel 2 beschriebenen Methode dargestellt werden. Nach der Vorreaktion bei  $900^\circ C$  und zweimaligem Tempern bei  $1050^\circ C$  bzw.  $1100^\circ C$  wurden die Proben auf  $700^\circ C$  aufgeheizt und über zwei Monate hinweg ganz langsam abgekühlt, um Fehlordnungen durch zu schnelles Abkühlen zu vermeiden.

Aus der  $Dy_3Pt_4Ge_6$ -Pulverprobe konnte ein Einkristall isoliert werden, dessen Untersuchung analog zu  $Sm_3Pt_4Ge_6$  orthorhombische Symmetrie ergab mit den Gitterparametern  $a = 26,08$ ,  $b = 4,31$  und  $c = 8,73 \text{ \AA}$ ; auch bei dieser Verbindung sind die Reflexe  $hkl$  mit  $l \neq 2n$  von außerordentlich geringer Intensität. Die Lageparameter konnten, ausgehend von denen der  $Sm$ -Verbindung, problemlos in der Raumgruppe  $Pnma$  verfeinert werden. Für die  $Ge_2$ -Atomposition ergibt sich wie bei  $Sm_3Pt_4Ge_6$  ein sehr hoher Parameter  $U_{22}$ . Wie dort wird das Atom wahrscheinlich nicht exakt auf der Position  $4c$  ( $x, \frac{1}{4}, z$ ) liegen, sondern sich etwas ausgelenkt unter- und oberhalb der Spiegelebene befinden. Die Freigabe der Populationsdichte wies nicht auf eine Unterbesetzung hin und auch die Beschreibung in der niedersymmetrischen Raumgruppe  $Pna2_1$  führte zu keiner signifikanten Verbesserung der Ergebnisse.

Aus einer Probe der Zusammensetzung  $Pr_3Pt_4Ge_6$  konnte ein ebenfalls nur schwach streuender Einkristall isoliert werden, der eine ähnliche Metrik wie  $Dy_3Pt_4Ge_6$  besaß.

Die Reflexe, die zu einer Verdopplung der c-Gitterkonstante auf 8,8 Å führten, waren jedoch so schwach, daß sie erst bei einer recht langen Belichtungszeit (25 min) der Bildplatte auf einem Flächenzähler-Diffraktometer zu erkennen waren. Auch bei dieser Verbindung konnten die Lageparameter, ausgehend von denen der Sm-Verbindung, problemlos in der Raumgruppe Pnma verfeinert werden, der  $U_{22}$ -Wert für Ge2 ist ebenfalls im Vergleich zu den anderen erhöht.

Die Strukturdaten sind in Tabelle 4.6 und die berechneten Atomabstände sowie einige Bindungswinkel in Tabelle 4.7 zusammengestellt.

**Tabelle 4.6:** Strukturdaten der Verbindungen  $Dy_3Pt_4Ge_6$  und  $Pr_3Pt_4Ge_6$

	$Dy_3Pt_4Ge_6$	$Pr_3Pt_4Ge_6$
Datensammlung	Stoe IPDS	Stoe IPDS
Raumgruppe	Pnma	Pnma
Formeleinheiten/EZ	4	4
Gitterkonstanten		
a [Å]	26,079(5)	26,131(5)
b [Å]	4,311(1)	4,399(1)
c [Å]	8,729(2)	8,820(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	981,37	1013,86
röntg. Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	11,529	10,735
Meßbereich	$2\theta \leq 61^\circ$	$2\theta \leq 59^\circ$
	$-36 \leq h \leq 36, -5 \leq k \leq 5,$	$-35 \leq h \leq 35, -5 \leq k \leq 5,$
	$-12 \leq l \leq 11$	$-12 \leq l \leq 12$
Anzahl der Meßwerte	11101	15501
symmetrieunabhängig	1587	1525
mit $I \geq 2\sigma(I)$	1047	870
$R_{int}$	0,091	0,095
$R_1$ ( $R_1$ für alle Reflexe)	0,050 (0,065)	0,040 (0,069)
w $R_2$ (alle Reflexe)	0,155	0,125

Absorptionskorrektur X-Shape mit symmetrie- keine  
 äquivalenten Reflexen

Absorptionskoeffizient  $\mu$  [ $\text{mm}^{-1}$ ] 97,28 86,47

Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ]:  $U_{12} = U_{23} = 0$

besetzte Punktlage  $4c$  (x,  $\frac{1}{4}$ , z)

Dy<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub>Ge<sub>6</sub>

	x	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>13</sub>
4 Dy1	0,0940(1)	0,8649(1)	234(5)	204(6)	213(5)	6(4)
4 Dy2	0,0931(1)	0,3863(1)	230(5)	195(6)	223(5)	-4(4)
4 Dy3	0,7196(1)	0,8747(1)	242(4)	160(5)	178(4)	3(3)
4 Pt1	0,9499(1)	0,8789(1)	246(4)	216(5)	217(4)	11(3)
4 Pt2	0,9553(1)	0,3705(1)	218(4)	192(5)	206(4)	10(3)
4 Pt3	0,8126(1)	0,1261(1)	219(4)	164(5)	172(4)	-10(3)
4 Pt4	0,8128(1)	0,6231(1)	221(4)	168(5)	167(4)	-1(3)
4 Ge1	0,8614(1)	0,3735(3)	198(8)	221(13)	166(9)	23(8)
4 Ge2	0,8576(1)	0,8724(3)	225(10)	743(23)	190(10)	-1(11)
4 Ge3	0,9969(1)	0,6292(3)	248(10)	179(12)	190(9)	8(9)
4 Ge4	0,0014(1)	0,1220(3)	277(10)	193(12)	189(8)	9(10)
4 Ge5	0,2162(1)	0,2725(2)	281(9)	153(11)	187(8)	6(7)
4 Ge6	0,2165(1)	0,9777(2)	247(9)	159(11)	191(8)	-8(7)

Pr<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub>Ge<sub>6</sub>

4 Pr1	0,0924(1)	0,8578(3)	67(5)	119(7)	71(6)	-40(7)
4 Pr2	0,0921(1)	0,3826(3)	57(5)	106(7)	72(6)	-41(7)
4 Pr3	0,7209(1)	0,8749(2)	79(5)	105(7)	44(5)	-11(5)
4 Pt1	0,9521(1)	0,8778(2)	84(4)	110(5)	56(4)	-8(5)
4 Pt2	0,9563(1)	0,3720(2)	70(4)	115(5)	57(4)	-8(5)
4 Pt3	0,8129(1)	0,1247(2)	64(4)	90(5)	32(4)	-10(6)
4 Pt4	0,8128(1)	0,6250(2)	65(4)	94(5)	27(4)	-9(5)

4 Ge1	0,8616(1)	0,3721(6)	73(10)	151(14)	35(10)	-34(16)
4 Ge2	0,8585(1)	0,8718(6)	78(11)	378(19)	50(11)	-68(18)
4 Ge3	0,9980(1)	0,6300(6)	90(10)	92(12)	45(10)	-62(14)
4 Ge4	0,0015(1)	0,1243(6)	93(10)	96(13)	62(9)	-56(15)
4 Ge5	0,2144(1)	0,2727(3)	133(12)	125(16)	49(10)	17(9)
4 Ge6	0,2148(1)	0,9765(3)	114(12)	114(16)	75(10)	-32(9)

**Tabelle 4.7:** Atomabstände [Å] und Winkel [°]

		Dy <sub>3</sub> Pt <sub>4</sub> Ge <sub>6</sub>	Pr <sub>3</sub> Pt <sub>4</sub> Ge <sub>6</sub>			Dy <sub>3</sub> Pt <sub>4</sub> Ge <sub>6</sub>	Pr <sub>3</sub> Pt <sub>4</sub> Ge <sub>6</sub>
<b><i>Ln1</i></b>	- 2 Pt1	3,311(1)	3,350(3)	<b><i>Ln2</i></b>	- 2 Pt1	3,355(1)	3,383(3)
	- 2 Pt2	3,244(1)	3,306(2)		- 2 Pt2	3,278(1)	3,336(2)
	- 2 Pt3	3,253(1)	3,312(1)		- 2 Pt4	3,269(1)	3,320(1)
	- 2 Ge1	3,213(2)	3,280(4)		- 2 Ge1	3,233(2)	3,314(4)
	- 2 Ge2	3,391(3)	3,429(4)		- 2 Ge2	3,376(2)	3,397(5)
	- 1 Ge3	3,264(3)	3,237(4)		- 2 Ge3	3,188(2)	3,225(2)
	- 2 Ge4	3,294(2)	3,295(2)		- 1 Ge3	3,285(3)	3,287(5)
	- 1 Ge4	3,298(3)	3,281(5)		- 1 Ge4	3,322(3)	3,286(4)
	- 1 Ge6	3,343(2)	3,339(3)		- 1 Ge5	3,361(2)	3,340(3)
<b><i>Ln3</i></b>	- 2 Pt3	3,172(1)	3,239(2)	<b>Pt1</b>	- 2 <i>Ln1</i>	3,311(1)	3,350(3)
	- 1 Pt3	3,271(1)	3,261(2)		- 2 <i>Ln2</i>	3,355(1)	3,383(3)
	- 2 Pt4	3,172(1)	3,236(2)		- 1 Ge2	2,407(3)	2,445(3)
	- 1 Pt4	3,276(1)	3,260(2)		- 1 Ge3	2,500(3)	2,494(5)
	- 2 Ge1	3,019(2)	3,080(2)		- 2 Ge4	2,502(1)	2,513(1)
	- 2 Ge5	3,017(2)	3,065(2)		- 1 Ge4	2,512(3)	2,529(5)
	- 1 Ge5	3,081(2)	3,112(3)				
	- 2 Ge6	3,014(2)	3,063(2)				
	- 1 Ge6	3,077(2)	3,104(3)				

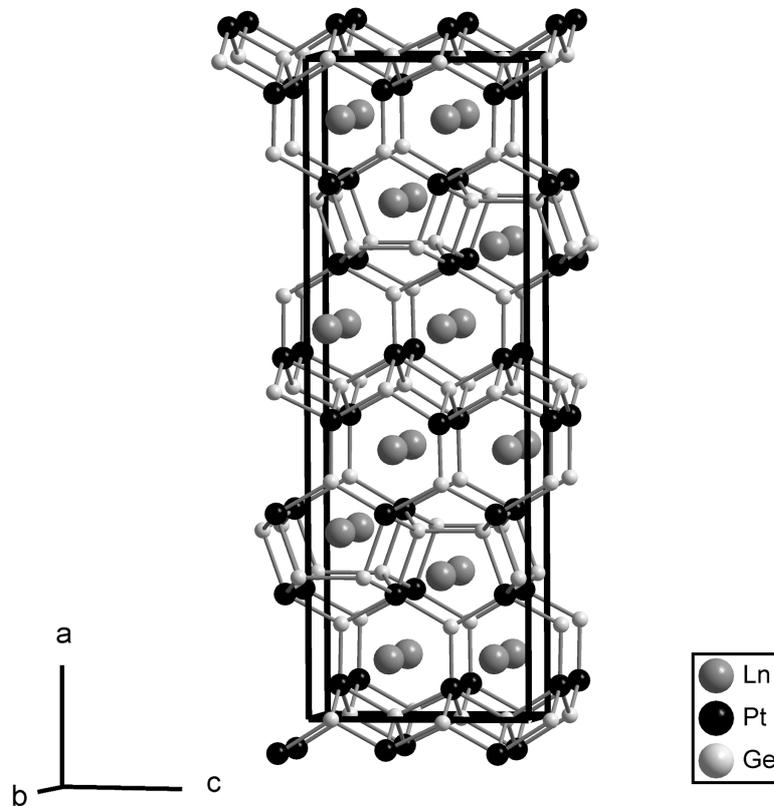
<b>Pt2</b>	- 2 Ln1	3,244(1)	3,306(2)	<b>Pt3</b>	- 2 Ln1	3,253(1)	3,3120(1)
	- 2 Ln2	3,278(1)	3,336(2)		- 2 Ln3	3,172(1)	3,239(2)
	- 1 Ge1	2,447(2)	2,475(3)		- 1 Ln3	3,271(1)	3,261(2)
	- 2 Ge3	2,491(1)	2,502(1)		- 1 Ge1	2,507(3)	2,527(5)
	- 1 Ge3	2,505(3)	2,523(5)		- 1 Ge2	2,507(3)	2,529(5)
	- 1 Ge4	2,481(3)	2,482(5)		- 1 Ge5	2,666(2)	2,727(3)
					- 2 Ge6	2,459(1)	2,481(2)
<b>Pt4</b>	- 2 Ln2	3,269(1)	3,320(1)	<b>Ge1</b>	- 1 Pt2	2,447(2)	2,475(3)
	- 2 Ln3	3,172(1)	3,236(2)		- 1 Pt3	2,507(3)	2,527(5)
	- 1 Ln3	3,276(1)	3,260(2)		- 1 Pt4	2,522(2)	2,570(5)
	- 1 Ge1	2,522(2)	2,570(5)		- 2 Ln1	3,213(2)	3,280(4)
	- 1 Ge2	2,470(3)	2,484(5)		- 2 Ln2	3,233(2)	3,314(4)
	- 2 Ge5	2,459(1)	2,481(1)		- 2 Ln3	3,019(2)	3,080(2)
	- 1 Ge6	2,660(2)	2,712(3)				
<b>Ge2</b>	- 1 Pt1	2,407(3)	2,445(3)	<b>Ge3</b>	- 1 Pt1	2,500(3)	2,494(5)
	- 1 Pt3	2,470(3)	2,529(5)		- 2 Pt2	2,491(1)	2,502(1)
	- 1 Pt4	2,507(3)	2,484(5)		- 1 Pt2	2,505(3)	2,523(5)
	- 2 Ln1	3,391(3)	3,429(4)		- 1 Ln1	3,264(3)	2,237(4)
	- 2 Ln2	3,376(2)	3,397(5)		- 2 Ln2	3,188(2)	3,225(2)
					- 1 Ln2	3,285(3)	2,287(5)
<b>Ge4</b>	- 2 Pt1	2,502(1)	2,513(1)	<b>Ge5</b>	- 1 Pt3	2,666(2)	2,727(3)
	- 1 Pt1	2,512(3)	2,529(5)		- 2 Pt4	2,459(1)	2,481(1)
	- 1 Pt2	2,481(3)	2,482(5)		- 1 Ln2	3,361(2)	3,340(3)
	- 2 Ln1	3,294(2)	3,295(2)		- 2 Ln3	3,017(2)	3,065(2)
	- 1 Ln1	3,298(3)	3,281(5)		- 1 Ln3	3,081(2)	3,112(3)
	- 1 Ln2	3,322(3)	3,286(4)		- 1 Ge6	2,573(3)	2,612(3)

<b>Ge6</b> - 2 Pt3	2,459(1)	2,481(2)
- 1 Pt4	2,660(2)	2,712(3)
- 1 <i>Ln</i> 1	3,343(2)	3,339(3)
- 2 <i>Ln</i> 3	3,014(2)	3,063(2)
- 1 <i>Ln</i> 3	3,077(2)	3,104(3)
- 1 Ge5	2,573(3)	2,612(3)

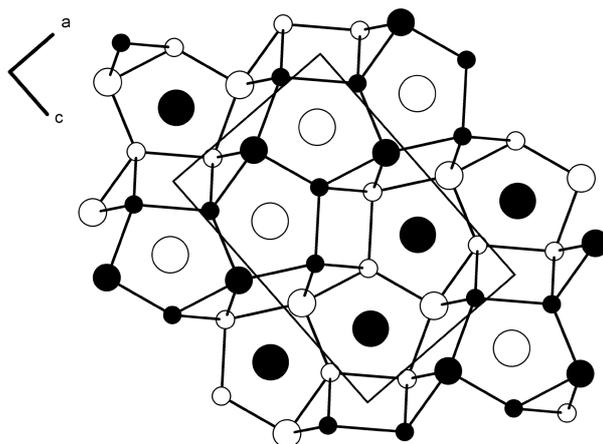
	Dy <sub>3</sub> Pt <sub>4</sub> Ge <sub>6</sub>		Pr <sub>3</sub> Pt <sub>4</sub> Ge <sub>6</sub>			Dy <sub>3</sub> Pt <sub>4</sub> Ge <sub>6</sub>		Pr <sub>3</sub> Pt <sub>4</sub> Ge <sub>6</sub>	
1∠ Pt2 - Ge1 - Pt3	119,9(1)	120,3(3)	1∠ Pt1 - Ge2 - Pt3	116,6(1)	116,9(2)				
1∠ Pt2 - Ge1 - Pt4	120,8(1)	119,8(2)	1∠ Pt1 - Ge2 - Pt4	119,6(1)	120,0(2)				
1∠ Pt3 - Ge1 - Pt4	119,3(1)	119,9(1)	1∠ Pt3 - Ge2 - Pt4	123,8(1)	123,1(1)				
1∠ Pt1 - Ge3 - Pt2	125,0(1)	125,6(1)	1∠ Pt1 - Ge4 - Pt1	118,9(1)	122,2(1)				
1∠ Pt2 - Ge3 - Pt2	119,9(1)	123,1(1)	1∠ Pt1 - Ge4 - Pt2	118,7(1)	120,9(1)				
2∠ Pt1 - Ge3 - Pt2	104,2(1)	103,6(1)	2∠ Pt1 - Ge4 - Pt1	105,6(1)	103,9(1)				
2∠ Pt2 - Ge3 - Pt2	102,6(1)	101,5(1)	2∠ Pt1 - Ge4 - Pt2	104,4(1)	103,7(1)				
1∠ Pt4 - Ge5 - Pt4	122,5(1)	124,9(1)	1∠ Pt3 - Ge6 - Pt3	122,5(1)	124,8(1)				
2∠ Pt3 - Ge5 - Pt4	99,6(1)	98,6(1)	2∠ Pt3 - Ge6 - Pt4	99,8(1)	99,0(1)				
1∠ Ge6 - Ge5 - Pt3	109,2(1)	109,2(1)	1∠ Ge5 - Ge6 - Pt4	109,5(1)	109,5(1)				
2∠ Ge6 - Ge5 - Pt4	111,8(1)	111,4(1)	2∠ Ge5 - Ge6 - Pt3	111,6(1)	111,0(1)				

Die Verbindungen Dy<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub>Ge<sub>6</sub> und Pr<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub>Ge<sub>6</sub> kristallisieren isotyp zu Sm<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub>Ge<sub>6</sub><sup>[12]</sup>. Die Struktur setzt sich zusammen aus CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>- und ScRhSi<sub>2</sub>-analogen Blöcken und ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

Die strukturbestimmenden Merkmale des CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Typs wurden in Kapitel 3 bereits ausführlich beschrieben. Für den ScRhSi<sub>2</sub>-Typ sind von Rh und Si aufgebaute, längs [100] seitenverknüpfte, pentagonale Prismen charakteristisch, in deren Zentren sich die Sc-Atome befinden (siehe Abbildung 4.5). Im Dy<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub>Ge<sub>6</sub> und Pr<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub>Ge<sub>6</sub> sind die diesen Strukturen entsprechenden Baublöcke im Verhältnis 1 : 1 vertreten.



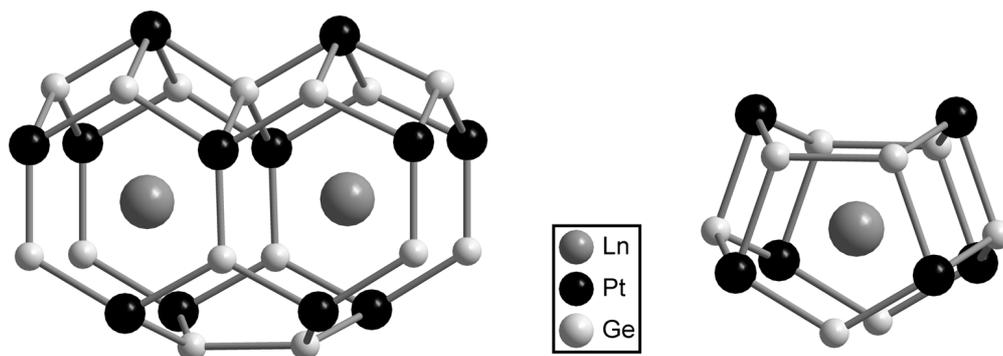
**Abbildung 4.4:** Struktur von  $Ln_3Pt_4Ge_6$  ( $Ln = Dy, Pr$ )



**Abbildung 4.5:**  $ScRhSi_2$ : Projektion längs  $[010]$

(große Kreise Sc, mittlere Rh, kleine Si, schwarze und weiße Kreise sind entlang der Projektionsrichtung um  $b/2$  gegeneinander versetzt)

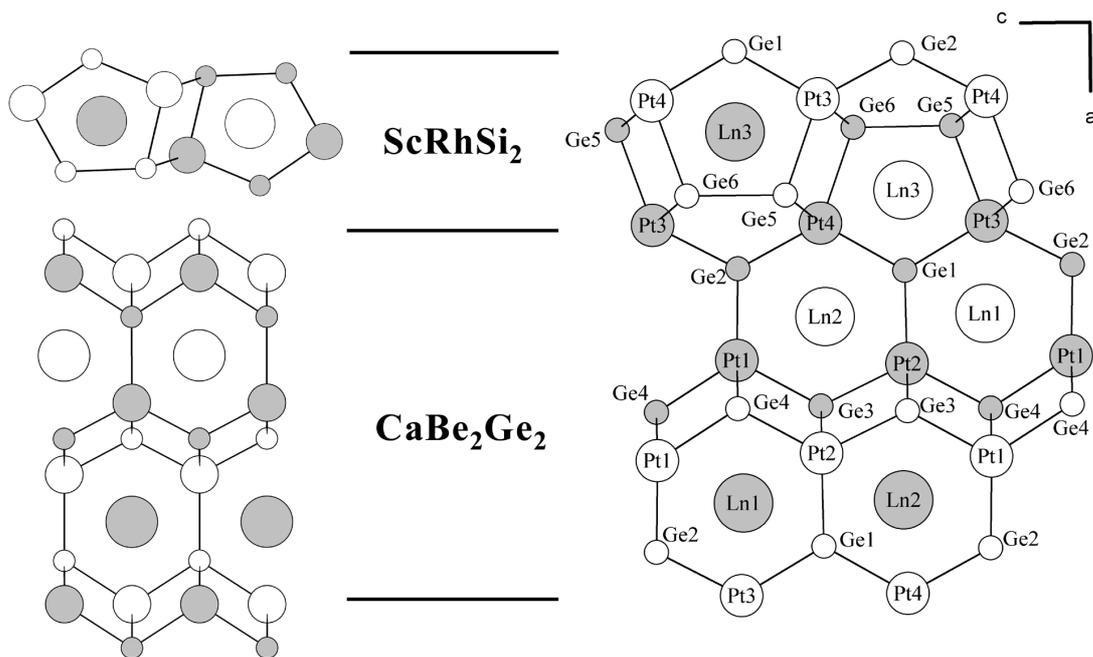
Der  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ -analoge Block wird von  $Ln(1, 2)$ ,  $\text{Pt}(1, 2, 3, 4)$  und  $\text{Ge}(1, 2, 3, 4)$  aufgebaut und entspricht in  $[100]$ -Richtung  $1c$  der  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ -Translationsperiode (Abbildung 4.7). Die  $Ln$ -Atome sind hier aber nicht von 8 Pt- und 8 Ge-Atomen, sondern nur von 6 Pt- und 8 Ge-Atomen umgeben, d.h. einem der beiden um  $45^\circ$  gegeneinander gedrehten tetragonalen Prismen, die im  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  aus je vier Be- und Ge-Atomen in der Basisfläche gebildet werden, fehlen zwei Pt-Atome (Abbildung 4.6). Da zur Koordinationssphäre des Dysprosiums bzw. Praseodyms jedoch noch ein weiteres Pt-Atom gezählt werden muß, resultiert für die  $Ln$ -Atome dieses Baublocks eine Koordinationszahl von 15.



**Abbildung 4.6:** Koordination von  $Ln1 + Ln2$  (links) und  $Ln3$  (rechts) ( $Ln = \text{Dy}, \text{Pr}$ )

Die Atome  $\text{Pt}1$  und  $\text{Pt}2$  befinden sich, wie bei Verbindungen mit  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ -Struktur, in der Mitte einer annähernd quadratischen Pyramide aus Ge-Atomen. Die Atome  $\text{Ge}1$  und  $\text{Ge}2$  in der Spitze der  $\text{PtGe}_5$ -Pyramiden sind hier nun nicht mit der nächsten  $\text{PtGe}_4$ -Tetraederschicht verbunden, sondern bilden den Übergang zum  $\text{ScRhSi}_2$ -Block. Während die im  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ -Block befindlichen Ge-Atome 3 und 4 tetraedrisch von vier Platin-Atomen koordiniert werden, sind die Atome  $\text{Ge}1$  und  $\text{Ge}2$  nur von drei Platin-Atomen ( $\text{Pt}3$  und  $\text{Pt}4$ ) verzerrt trigonal planar umgeben. Die Umgebungen dieser Ge-Atome werden bei  $\text{Ge}1$  durch 6 und bei  $\text{Ge}2$  durch vier weitere  $Ln$ -Atome ergänzt, so daß sich die Koordinationszahl 9 bzw. 7 ergibt. Die Atome  $\text{Pt}3$  und  $\text{Pt}4$  sind von fünf Ge- und fünf  $Ln$ -Atomen jeweils verzerrt tetragonal-pyramidal umgeben, so daß eine Koordinationszahl von 10 resultiert.

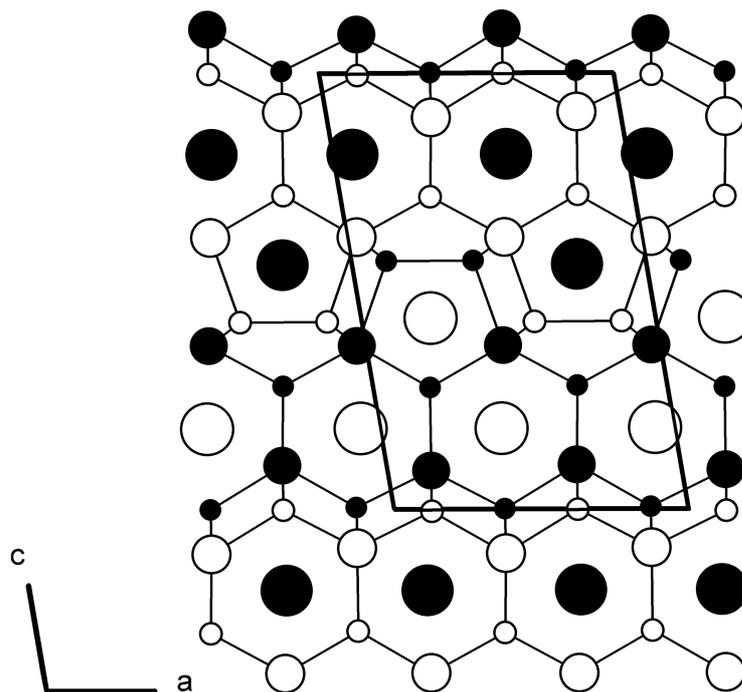
Das  $ScRhSi_2$ -analoge Bauelement wird von  $Ln3$ , Pt(3, 4) und Ge(1, 2, 5, 6) gebildet und besteht aus pentagonalen Prismen, gebildet aus jeweils sechs Ge- und vier Pt-Atomen, die von einem  $Ln3$ -Atom zentriert sind. Diese Prismen sind längs  $[001]$  um  $\frac{1}{2} b$  gegeneinander versetzt und in dieser Richtung entlang  $[010]$  jeweils um  $180^\circ$  verdreht. Das Koordinationspolyeder um  $Ln3$  wird von zwei Ge- und zwei Pt-Atomen aus zwei benachbarten Prismen ergänzt, so daß sich die Koordinationszahl 14 ergibt (Abbildung 4.7 rechts). Die Atomabstände von  $Ln3$  zu seinen Nachbaratomen liegen annähernd im Bereich der jeweiligen Radiensumme und sind damit deutlich kleiner als die von  $Ln1$  und  $Ln2$  in dem  $CaBe_2Ge_2$ -analogen Bauelement. Mit einer verzerrt tetraedrischen Umgebung aus drei Pt- und einem Ge-Atom und jeweils vier weiteren  $Ln$ -Atomen ergibt sich für die Atome Ge5 und Ge6 eine Koordinationszahl von 8.



**Abbildung 4.7:** Projektion der Strukturen von  $Ln_3Pt_4Ge_6$  (rechts),  $ScRhSi_2$  (links oben) und  $CaBe_2Ge_2$  (links unten) längs  $[010]$  (große Kreise:  $A$ , mittlere:  $M$ , kleine:  $X$ ; schwarze und weiße Kreise sind entlang der Projektionsrichtung um  $\frac{1}{2}b$  gegeneinander versetzt)

Insgesamt liegt ein dreidimensionales Gerüst aus kovalent miteinander verknüpften Pt- und Ge-Atomen ( $\Sigma r_{\text{kov}} = 2,52 \text{ \AA}$ ) vor, in dessen Lücken sich die  $Ln$ -Atome befinden. Da die Pr-Atome etwas größer als die Dy-Atome sind, ist dieses Pt-Ge-Gerüst bei der Pr-Verbindung etwas aufgeweitet. Während die Pt-Atome keine gleichnamigen Nachbarn haben, sind die Ge5- und Ge6-Atome über kurze Abstände ( $2,57$  bzw.  $2,61 \text{ \AA}$ ) miteinander zu  $Ge_2$ -Hanteln verbunden.

Mit  $Y_3Pt_4Ge_6$  wird in der Literatur eine Verbindung beschrieben<sup>[42]</sup>, die zwar die gleiche Zusammensetzung wie  $Dy_3Pt_4Ge_6$  und  $Pr_3Pt_4Ge_6$  aufweist, aber monoklin mit nur zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle in der Raumgruppe  $P2_1/m$  kristallisiert (siehe Abbildung 4.8).

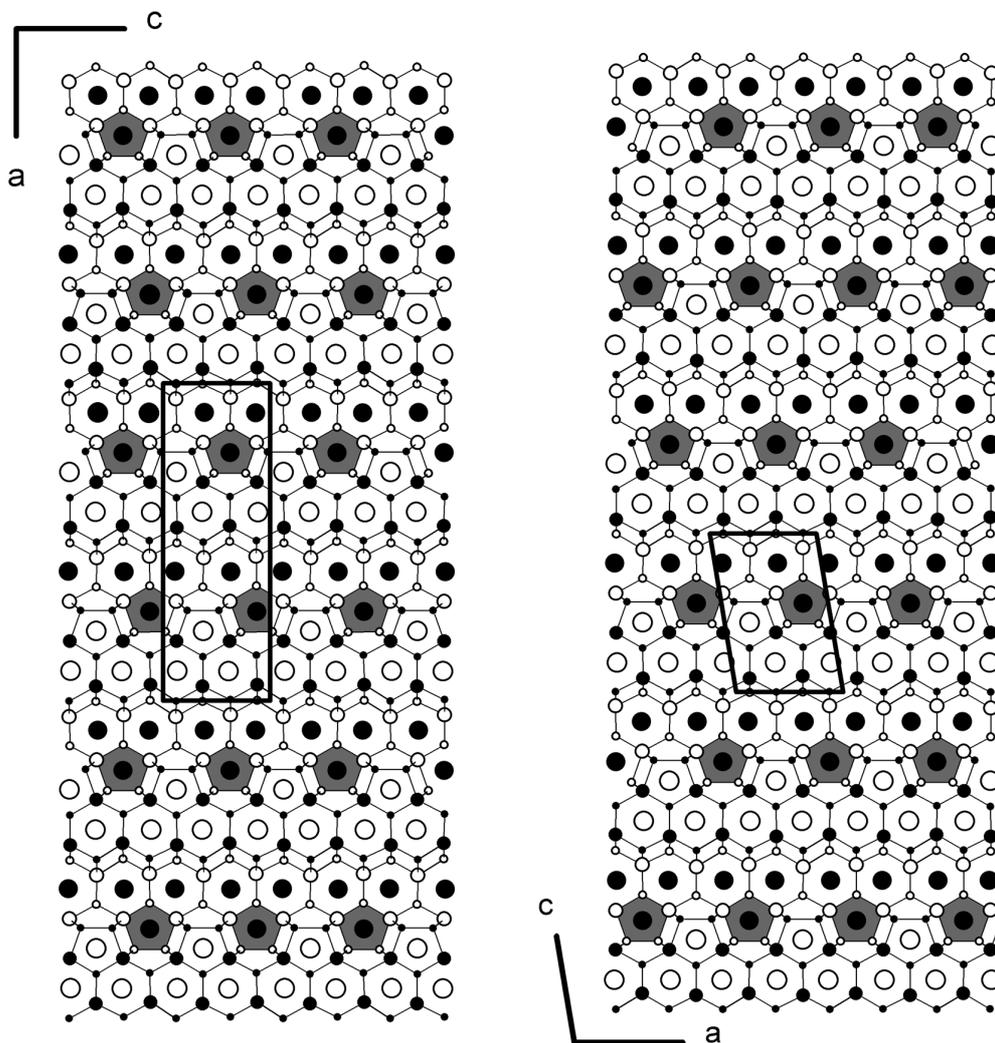


**Abbildung 4.8:**  $Y_3Pt_4Ge_6$ : Projektion längs  $[010]$

(große Kreise Y, mittlere Pt, kleine Ge, schwarze und weiße Kreise sind entlang der Projektionsrichtung um  $\frac{1}{2}$  gegeneinander versetzt)

Die Anordnung der Atome scheint auf den ersten Blick im wesentlichen gleich zu sein. Unterschiede zu der Struktur von  $Dy_3Pt_4Ge_6$  und  $Pr_3Pt_4Ge_6$  sind erst bei Betrachtung eines größeren Ausschnitts festzustellen, den Abbildung 4.9 zeigt.

Auch bei  $Y_3Pt_4Ge_6$  kann zwischen  $CaBe_2Ge_2$ - und  $ScRhSi_2$ -analogen Blöcken unterschieden werden, wobei die Verknüpfung der beiden Struktur motive die gleiche ist. Unterschiede gibt es nur in der Stapelung. Um dies graphisch besser zeigen zu können, wurden einige pentagonale Prismen grau unterlegt.



**Abbildung 4.9:** Vergleich der Strukturen von  $Dy_3Pt_4Ge_6$  (links) und  $Y_3Pt_4Ge_6$  (rechts) (große Kreise Dy/Y, mittlere Pt, kleine Ge, schwarze und weiße Kreise sind entlang der Projektionsrichtung um  $b/2$  gegeneinander versetzt)

Betrachtet man die Struktur von  $Dy_3Pt_4Ge_6$  in Abbildung 4.9 links, so folgt - von oben nach unten betrachtet - dem ersten  $CaBe_2Ge_2$ -Block ein  $ScRhSi_2$ -Block, dann wieder ein  $CaBe_2Ge_2$ -Block. Der nun folgende  $ScRhSi_2$ -Block ist gegenüber dem vorherigen um  $\frac{1}{4}c$  verschoben. Der auf den nächsten  $CaBe_2Ge_2$ -Block folgende  $ScRhSi_2$ -Block ist wieder um den gleichen Betrag in die entgegengesetzte Richtung verschoben ( $-\frac{1}{4}c$ ), so daß er wie der erste angeordnet ist. Die Verschiebung der  $ScRhSi_2$ -Blöcke erfolgt alternierend.

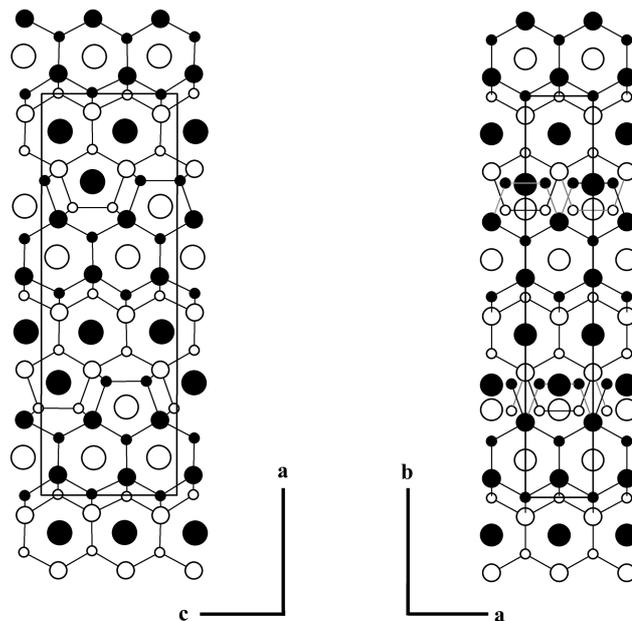
Verfährt man bei der Struktur von  $Y_3Pt_4Ge_6$  ebenso und betrachtet die Abfolge der  $ScRhSi_2$ -Blöcke von oben nach unten, so ist der zweite Block von oben noch wie bei  $Dy_3Pt_4Ge_6$  verschoben, hier nun bedingt durch die andere Zellaufstellung um  $\frac{1}{4}a$ . Der dritte Block jedoch, der bei  $Dy_3Pt_4Ge_6$  wieder wie der erste angeordnet ist, wird hier nicht zurückgeschoben, sondern ist wieder um  $\frac{1}{4}a$  weitergeschoben. Somit sind die Verschiebungen fortlaufend und erzeugen dadurch die monokline Symmetrie.

Aufgrund sehr schwacher Reflexe  $hkl$  mit  $l \neq 2n$  beträgt bei  $Dy_3Pt_4Ge_6$  die  $c$ -Gitterkonstante  $2 \times 4,3645 = 8,729 \text{ \AA}$  (s. Tabelle 4.5). Diese treten bei  $Ce_3Pt_4Ge_6$  von HELLMANN mit so geringer Intensität auf, daß sie nicht mit der erforderlichen Genauigkeit vermessen werden konnten. Werden diese Interferenzen ignoriert, so ergibt sich die in Abbildung 4.10 dargestellte Subzelle.

Während hierbei die Anordnung in dem  $CaBe_2Ge_2$ -analogen Block praktisch unverändert bleibt, fallen die in  $Dy_3Pt_4Ge_6$  um  $b/2$  gegeneinander versetzten pentagonalen Prismen nun zusammen, bei vollständiger Besetzung der betreffenden Positionen würden sich die Atome durchdringen. Daher mußte die Struktur mit zum Teil halbbesetzten Punktlagen beschrieben werden.

Bei  $Dy_3Pt_4Ge_6$  und  $Pr_3Pt_4Ge_6$  liegt die streng periodische Anordnung vor. Die Intensität der Reflexe, die zur Verdopplung einer Achse führen, ist deutlich geringer als die der Reflexe  $hkl$  mit  $l = 2n$ . Dies ist verständlich, da die Lagen der meisten Atome in einer halb so großen basisflächen-zentrierten Subzelle ( $Cmcm$ ) beschrieben werden können. Außerdem tauchen diese Reflexe erst ab einem Index 3 sichtbar auf, so daß sie bei ersten Messungen bei  $Pr_3Pt_4Ge_6$  zunächst auch nicht mit der erforderlichen Genauigkeit bestimmt wurden. Vielleicht könnte auch bei der Ce-Verbindung von HELLMANN eine Messung auf einem Flächenzähler-Diffraktometer mit längeren Belichtungszeiten zu

einem Datensatz führen, der in der doppelt so großen Zelle mit geordneter Struktur zu rechnen ist.



**Abbildung 4.10:**  $Ln_3Pt_4Ge_6$ : Projektion der Struktur längs  $[010]$  (links) und der Subzelle längs  $[001]$  (rechts) (große Kreise:  $Ln$ , mittlere:  $Pt$ , kleine:  $Ge$ , schwarze und weiße Kreise sind entlang der Projektionsrichtung um  $b/2$  bzw.  $c/2$  gegeneinander verschoben)

Die Strukturrechnung zeigt bei  $Dy_3Pt_4Ge_6$  und  $Pr_3Pt_4Ge_6$  hohe Auslenkungsparameter  $U_{22}$  für  $Ge_2$ . Bei der in der Literatur <sup>[42]</sup> beschriebenen monoklinen Verbindung von  $Y_3Pt_4Ge_6$  betrifft dies das Atom  $Ge_4$ , wobei hier nur isotrope Parameter angegeben sind. Diese Erhöhung relativ zu den übrigen Auslenkungsparametern der betreffenden  $Ge$ -Atomen ist bei der  $Dy$ -Verbindung am größten. Bemerkenswert ist ferner, daß diese  $Ge$ -Atome den jeweils kürzesten  $Ge$ - $Pt$ -Abstand ausbilden, der die Kovalenzradiensumme merklich unterschreitet. Die Folge davon könnte eine geringe Auslenkung der  $Ge_2$ -Atome aus der idealen Lage sein, wobei die Verschiebungsrichtung statistisch verteilt ist oder einen so geringen Streubeitrag leistet, daß Überstrukturreflexe nicht beobachtet werden.

## 5. Die Verbindung $\text{SrPt}_2\text{As}_2$

### 5.1 Die Raumtemperaturstruktur von $\text{SrPt}_2\text{As}_2$

#### 5.1.1 Modulierte Strukturen - Begriffe und Definitionen

Ein Kristall ist ein anisotroper, homogener Festkörper mit dreidimensionaler Fernordnung, die durch die dreidimensionale periodische Anordnung der Bausteine (Atome, Ionen, Moleküle) realisiert wird<sup>[43,44]</sup>. Das Kristallgitter kann mit drei linear unabhängigen Basisvektoren, den sogenannten Gitterkonstanten beschrieben werden, die die Translationsperioden des Gitters in den drei Raumrichtungen wiedergeben und die Elementarzelle aufspannen. Ist die Anordnung der Atome in dieser einen Elementarzelle bekannt, kennt man aufgrund der Translationssymmetrie die gesamte Kristallstruktur. Im Beugungsexperiment treten scharfe Intensitätsmaxima auf, die ein dreidimensionales Gitter, das sogenannten reziproke Gitter, bilden.

Es können jedoch auch aperiodische Atomanordnungen ohne dreidimensionale Translationssymmetrie zu geordneten Festkörpern führen<sup>[45]</sup>. Diese aperiodischen oder quasiperiodischen Festkörperstrukturen haben perfekt geordnete Strukturen, nur ohne dreidimensionale Translationssymmetrie. Die Klasse der aperiodischen Kristalle unterteilt man in inkommensurabel modulierte Kristalle, inkommensurable Kompositkristalle und Quasikristalle<sup>[46,47]</sup>.

Nach de Wolff entsteht eine modulierte Kristallstruktur formal aus einer dreidimensional translationssymmetrischen Basisstruktur, deren Elektronendichte von einer periodischen Störung überlagert ist<sup>[48]</sup>. Je nachdem ob sich die Störung in eine oder mehrere Richtungen im Raum fortsetzt, spricht man von einer ein-, zwei- oder dreidimensional modulierten Struktur. Das Basiskristallgitter wird durch die periodische, aber nicht notwendigerweise harmonische Modulation bestimmter Strukturparameter verändert, wobei die Symmetrie dabei durch die Modulationswelle häufig erniedrigt wird.

Ganz allgemein kann man zwischen Auslenkungsmodulation (oder displazive Modulation) und Besetzungsmodulation (Dichtemodulation) unterscheiden. Eine

Auslenkungsmodulation entsteht durch eine periodische Auslenkung der Atome aus ihren mittleren Lagen. Die Dichtemodulation ist eine periodische Modulation des Besetzungsfaktors einer Atomlage. Es können auch die thermischen Auslenkungsparameter periodisch moduliert sein oder in magnetischen Strukturen die Orientierung der magnetischen Momente<sup>[49,46,50]</sup>.

Die periodischen Funktionen, die die Modulation der Strukturparameter beschreiben, sind für jedes kristallographisch unabhängige Atom verschieden. Es können auch mehrere Parameter einer Atomlage gleichzeitig moduliert sein, aber der Wellenvektor  $\mathbf{q}$  der Modulation ist für die Modulationsfunktionen aller Atomlagen in der Struktur gleich.

Im Beugungsbild einer modulierten Struktur macht sich die periodische Störung durch das Auftreten von schwachen Reflexen, den sogenannten Satelliten, bemerkbar, die um die starken Hauptreflexe der Basisstruktur angeordnet sind. Dies zeigt, daß eine modulierte Struktur völlig geordnet ist, sie besitzt nur keine Translationssymmetrie. Werden die Satellitenreflexe bei der Strukturrechnung vernachlässigt, erhält man die translationssymmetrische gemittelte Struktur, in der die Modulation über alle Elementarzellen gemittelt ist und daher nur eine fiktive Struktur darstellt. Die Mittelung macht sich dabei durch ungewöhnlich hohe anisotrope Auslenkungsparameter und in der Regel kurze Abstände bemerkbar. Die nicht modulierte Struktur nennt man dagegen Basisstruktur.

Kompositstrukturen entstehen durch kohärente Verwachsung von wenigstens zwei unterschiedlichen Substrukturen, von denen jede ein eigenes periodisches Basisgitter besitzt<sup>[46]</sup> und diese Periodizitäten entlang wenigstens einer Richtung verschieden sind<sup>[51]</sup>. Es treten damit keine schwachen Satellitenreflexe, sondern zwei oder mehrere Sets von Hauptreflexen auf.

Quasikristalle, die erstmals 1984 in abgeschreckten Al-Mn-Legierungen entdeckt wurden<sup>[52]</sup>, besitzen Strukturen, die dreidimensionale Fernordnung aufweisen, deren Beugungsmuster jedoch eine nicht-kristallographische Punktsymmetrie (5-, 7-, 8- und höherzählige Drehachsen) zeigen<sup>[46,47]</sup>.

Ist nun der Quotient aus der Periode der Modulation und der Translationsperiode des Basisgitters in Modulationsrichtung rational, spricht man von einer kommensurabel

modulierten Struktur. Eine kommensurabel modulierte Struktur kann generell als Überstruktur unter einer überschaubaren Vervielfachung der Elementarzelle der Basisstruktur beschrieben werden. Ist das Verhältnis aber irrational, spricht man von einer inkommensurabel modulierten Struktur. Da jede irrationale Größe durch rationale Zahlen angenähert werden kann, könnten solche Strukturen näherungsweise als Überstrukturen gedeutet werden, jedoch mit riesigen Elementarzellen, die wegen der hohen Anzahl an benötigten Parametern und der viel zu geringen Anzahl an beobachteten Reflexen aber nicht mehr zu verfeinern sind. Daher kann die Symmetrie der modulierten Struktur nicht mehr mit einer der 230 dreidimensionalen Raumgruppen beschrieben werden. Zur Lösung dieses Problems entwickelten De Wolff, Janssen und Janner das Konzept der höherdimensionalen Überraumgruppen, das auf einer Erweiterung des natürlichen dreidimensionalen Raumes um weitere Dimensionen beruht<sup>[48,53]</sup>. Die Translationssymmetrie einer modulierten Kristallstruktur kann wiederhergestellt werden, wenn man die Struktur in einen höherdimensionalen, translationsperiodischen Überraum einbettet<sup>[48,54,55]</sup>. Eine d-dimensional modulierte Struktur ist daher in einem (3+d)-dimensionalen Raum zu beschreiben, um wieder Translationssymmetrie zu erhalten.

In einer eindimensional modulierten Kristallstruktur setzt sich die Modulationswelle in Form von Ebenenwellen durch den Kristall fort und Translationssymmetrie ist nur noch senkrecht zur Modulationsrichtung vorhanden. Der Wellenvektor  $\mathbf{q}$  der Modulation steht senkrecht auf den Wellenfronten der Ebenenwellen. Der Kehrwert seines Betrags entspricht der Wellenlänge  $\lambda$  der Modulation  $\lambda = 1/|\mathbf{q}|$ .  $\mathbf{q}$  repräsentiert außerdem, wie jeder Vektor des reziproken Raumes, eine Schar paralleler Ebenen im direkten Raum, wobei  $\mathbf{q}$  senkrecht auf diesen Ebenen steht und  $|\mathbf{q}|^{-1}$  den Abstand der Ebenen angibt. Diese Ebenen entsprechen den Wellenfronten der Modulationswellen mit gleicher Phase.

Der entscheidende Unterschied zwischen einer inkommensurabel modulierten Struktur und einer Überstruktur ist der irrationale Wert wenigstens einer der Komponenten des Modulationswellenvektors  $\mathbf{q}$ . Da dieser Wert aber nicht gemessen werden kann, ist eine scharfe Trennung in kommensurabel und inkommensurabel moduliert nicht möglich<sup>[56]</sup>. Die Inkommensurabilität gilt als nachgewiesen, wenn der Quotient aus der Periode der

Modulationswelle und der Gittertranslationsperiode keine kleine rationale Zahl ist und sich  $\mathbf{q}$  stetig als Funktion einer Zustandsvariablen wie Druck, Temperatur oder chemischer Zusammensetzung ändert<sup>[48,50]</sup>.

Durch die Fernordnung der inkommensurabel modulierten Strukturen treten in ihren Beugungsbildern scharfe Reflexe auf, die jedoch wegen der irrationalen Komponente des  $\mathbf{q}$ -Vektors in einer  $d$ -dimensional modulierten Struktur eindeutig nur mit  $3+d$  ganzzahligen Indizes indiziert werden können<sup>[46,57]</sup>. Die Position eines jeden Reflexes im Beugungsbild ist durch einen Streuvektor  $\mathbf{H}$  gegeben zu

$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^* + \sum_{i=1}^d m_i \mathbf{q}_i \quad \mathbf{q}_i = \alpha_i \mathbf{a}_1^* + \beta_i \mathbf{a}_2^* + \gamma_i \mathbf{a}_3^*$$

mit  $-1 < \alpha_i, \beta_i, \gamma_i < 1$

und  $h, k, l, m_i = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$

Dabei spannen die Vektoren  $\mathbf{a}_1^*$ ,  $\mathbf{a}_2^*$  und  $\mathbf{a}_3^*$  das reziproke Gitter der gemittelten Struktur auf.  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$  und  $\gamma_i$  sind die Komponenten des  $\mathbf{q}$ -Vektors. Die intensitätsstärksten Reflexe mit  $m = 0$  sind die sogenannten Hauptreflexe, da sie an den Stellen des reziproken Gitters der translationsperiodischen gemittelten Struktur auftreten. Reflexe mit  $m \neq 0$  sind die Satellitenreflexe und enthalten die Information über die periodische Störung des Kristallgitters. Ist die Modulation eindimensional, so liegen die Satelliten auf Linien im reziproken Raum und es reicht zur vollständigen Beschreibung des Beugungsbildes ein  $\mathbf{q}$ -Vektor aus. Bei einer zweidimensionalen Modulation liegen die Satelliten in Ebenen und im dreidimensionalen Fall in allen Richtungen um die Hauptreflexe angeordnet. Eine  $d$ -dimensionale Modulation benötigt allgemein  $d$   $\mathbf{q}$ -Vektoren und  $d$  zusätzliche Indizes  $m_i$  zur Beschreibung. Die Intensität der Satelliten fällt in der Regel sehr schnell mit steigendem Index  $m$  ab. Daher werden selten Satellitenreflexe höherer Ordnung als  $|m| = 3$  beobachtet<sup>[46]</sup>.

Inkommensurabel modulierte Phasen liegen oft innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls vor. Innerhalb dieses Intervalls ändert sich die irrationale Komponente des  $\mathbf{q}$ -Vektors kontinuierlich und kann dabei auch rationale Werte

annehmen. Diese Temperaturabhängigkeit kann als Folge kontinuierlich verlaufender struktureller Phasenumwandlungen verstanden werden. Oberhalb dieses Intervalls findet man dann häufig eine unmodulierte Phase, die der Basisstruktur der modulierten Phase entspricht, während bei tiefen Temperaturen die Koeffizienten der q-Vektoren einen rationalen Wert annehmen und die Struktur als Überstruktur „einrastet“ (lock-in transition). Voraussetzung für ein solches Verhalten ist jedoch, daß sich die physikalische Größe, die durch die Modulation periodisch gestört wird, leicht mit der Temperatur verändern läßt. Dies ist insbesondere bei displaziven Modulationen der Fall, bei denen die Atome nur wenig aus der Ideallage verschoben sind. Beispiele hierfür sind die inkommensurabel modulierten Strukturen von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [58] oder γ-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [59]. Es sind auch einige inkommensurabel modulierte Strukturen bekannt, in denen der q-Vektor keine Temperaturabhängigkeit zeigt [60,61].

Die Modulationsfunktion läßt sich durch eine Fourier-Reihe darstellen. Neben den üblichen Strukturparametern wie Atomkoordinaten, Besetzungswahrscheinlichkeiten und thermischen Auslenkungsparametern gehören zur Beschreibung einer modulierten Struktur auch die Fourier-Koeffizienten der Modulationsfunktion. Werden alle Fourier-Koeffizienten mit einer höheren Ordnung als Null auf den Wert Null gesetzt, so verschwindet die Modulation und man erhält die Basisstruktur. Diese läßt sich im Gegensatz zur gemittelten Struktur nur aus allen Reflexen gewinnen. Die gemittelte Struktur wird nur aus den Hauptreflexen allein abgeleitet und ist physikalisch sinnlos. Im Extremfall geraten somit Atome in enge Nachbarschaft, die in der realen Struktur einige Elementarzellen voneinander entfernt sind. Sie dient jedoch als Startmodell für die Verfeinerung der modulierten Struktur. Während ungewöhnlich deformierte Schwingungsellipsoide auf eine displazive Modulation hinweisen und daraus die Amplitude abgeschätzt werden kann, geben Abweichungen in der Besetzungsdichte einen ersten Hinweis auf eine Besetzungsmodulation.

### 5.1.2 Darstellung von $\text{SrPt}_2\text{As}_2$ und Untersuchungen des Beugungsbildes

Die Verbindungen  $\text{SrPt}_2\text{As}_2$  und  $\text{EuPt}_2\text{As}_2$  wurden erstmals von Wenski dargestellt und kristallisieren in einer orthorhombisch verzerrten  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ -Struktur<sup>[11,62]</sup>. Im Gegensatz dazu wurde für  $\text{BaPt}_2\text{As}_2$  der unverzerrte  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ -Typ gefunden, so daß die Vermutung nahe lag, daß sich  $\text{SrPt}_2\text{As}_2$  und  $\text{EuPt}_2\text{As}_2$  bei höherer Temperatur in die unverzerrte  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ -Struktur umwandeln.

Die Synthese von  $\text{SrPt}_2\text{As}_2$  erfolgte durch Erhitzen der Elementgemenge in entsprechenden Molverhältnissen nach der in Kapitel 2 beschriebenen Methode (Vorreaktion 72 h bei 900 °C, Tempern 7 d bei 1050 °C). Die Verbindung fiel als goldfarbendes Pulver an, das plättchenförmige Einkristalle enthielt.

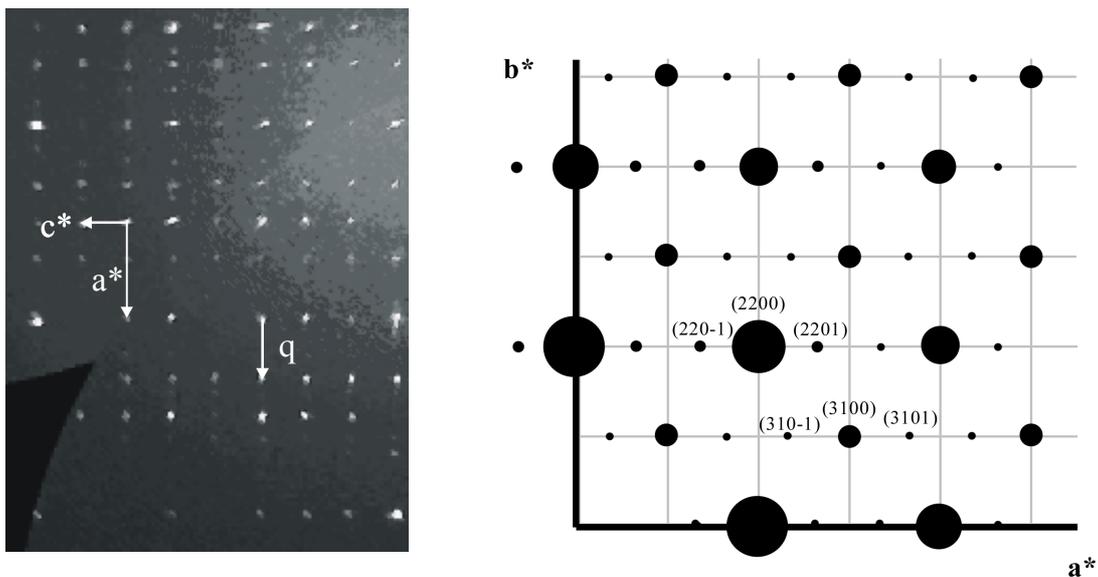
Guinier-Untersuchungen von Hellmann<sup>[12]</sup> ergaben, daß die durch die orthorhombische Symmetrie bedingte Aufspaltung der Reflexe bei  $\text{EuPt}_2\text{As}_2$  ab einer Temperatur von 250 °C, bei  $\text{SrPt}_2\text{As}_2$  ab 160 °C nicht mehr festgestellt werden konnte und die Aufnahmen tetragonal indiziert werden konnten.

Einkristallaufnahmen von  $\text{SrPt}_2\text{As}_2$  zeigten wie beim  $\text{EuPt}_2\text{As}_2$  in den Ebenen senkrecht zur c-Achse in der Nähe der entsprechenden Gitterpunkte schwache Reflexe, die in keiner rationalen Relation zu den Gitterkonstanten standen, so daß auf das Vorliegen einer inkommensurabel modulierten Struktur geschlossen werden konnte. Die Satelliten treten nur entlang der beiden reziproken Achsen  $a^*$  und  $b^*$  auf. Satelliten mit gemischten Indizes in der Ebene, wie sie bei einer zweidimensional modulierten Struktur zu erwarten gewesen wären, sind nicht vorhanden. Die Pulverdiagramme konnten orthorhombisch indiziert werden, die Einkristallaufnahme zeigte tetragonale Symmetrie. Eine Erklärung dafür ist wie bei  $\text{EuPt}_2\text{As}_2$  Verzwilligung. Die Satelliten in der zweiten Richtung werden durch einen pseudomeroedrischen Zwilling erzeugt mit der verlorengegangenen vierzähligen Drehachse als Zwillingselement. Sind die Anteile beider Individuen ungefähr gleich, erscheinen die Achsen gleich lang. Dies konnte durch Untersuchung eines weiteren Kristalls auf dem Vierkreisdiffraktometer bewiesen werden, der deutlich eine orthorhombische Symmetrie zeigte und dessen Satelliten nur in einer Richtung beobachtet werden konnten.  $\text{SrPt}_2\text{As}_2$  ist demnach nur eindimensional moduliert. Eine Messung auf einem Diffraktometer mit Flächenzähler zeigt nach einer

Belichtungszeit von einer halben Stunde, daß auch Satelliten in der zweiten Richtung vorhanden sind, jedoch nur sehr schwach.

Bei einer eindimensional modulierten Struktur müssen zur vollständigen Indizierung des Beugungsbildes (3+1) Indizes verwendet werden. Drei Vektoren sind nötig, das Gitter der Basisstruktur zu erzeugen und ein weiterer, um von diesem Gitter aus die Satelliten zu erreichen.

Auf dem Vierkreis-Diffraktometer wurden die Gitterkonstanten bestimmt zu  $a = 4,475(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,498(1) \text{ \AA}$  und  $c = 9,828(2) \text{ \AA}$ . Die Satelliten sind entlang  $a^*$  zu beobachten. Der Koeffizient konnte aus Q-Scans (Scans im reziproken Raum) bestimmt werden zu  $\alpha = 0,62$ . Die Messung auf dem Flächenzähler-Diffraktometer bestätigte diesen Wert.



**Abbildung 5.1:**

links: Ausschnitt aus der  $hk_2$ -Schicht des reziproken Gitters von  $\text{SrPt}_2\text{As}_2$

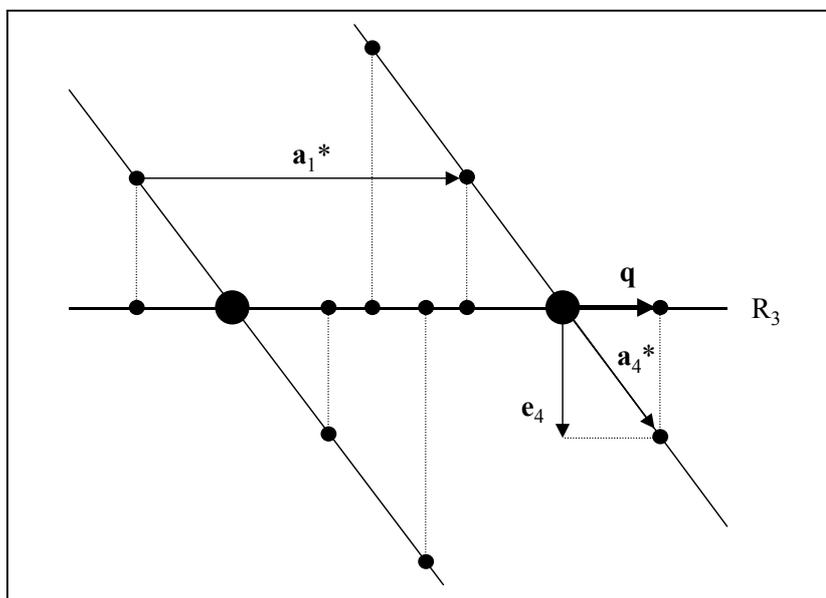
rechts: Indizierung der Haupt- und Satellitenreflexe am Beispiel der Schicht  $hk_0$

### 5.1.3. Beschreibung einer Struktur im vierdimensionalen Überraum

Da  $\text{SrPt}_2\text{As}_2$  eine eindimensional modulierte Struktur ausbildet, muß sie in einer vierdimensionalen Überraumgruppe, einer sogenannten (3+1)-dimensionalen Überraumgruppe beschrieben werden, die in den International Tables für Crystallography tabelliert sind<sup>[57]</sup>.

Die Satelliten können nur mit einem vierten Vektor, dem Modulationswellenvektor  $q$  ganzzahlig indiziert werden. Da das Beugungsbild jedoch nur dreidimensional ist, kann man es als Projektion eines hypothetischen vierdimensionalen reziproken Gitters entlang eines Vektors  $e_4$  verstehen<sup>[48]</sup>.  $e_4$  ist ein Einheitsvektor und steht senkrecht auf dem physikalischen Raum  $R_3$ . Das vierdimensionale Gitter wird durch die Basisvektoren  $a_i^*$  ( $i = 1 - 4$ ) aufgespannt, wobei  $a_1^*$  bis  $a_3^*$  im  $R_3$  liegen

$$a_1^* = a^* \quad a_2^* = b^* \quad a_3^* = c^* \quad a_4^* = q + e_4$$



**Abbildung 5.2:** Projektion der Punkte des vierdimensionalen reziproken Gitters in den dreidimensionalen Beugungsraum,  $R_3$  ist als Gerade dargestellt und wird durch  $a_1^*$  repräsentiert (größere Punkte: Hauptreflexe, kleinere: Satelliten)

Im Kristallraum entspricht einer solchen Projektion ein Schnitt durch die vierdimensionale Elektronendichte senkrecht zu  $e_4$ .

Aus den Basisvektoren des reziproken Gitters können die vier Basisvektoren des direkten Gitters  $a_i$  ( $i = 1-4$ ) abgeleitet werden, wobei reziproke und direkte Größen senkrecht zueinander stehen<sup>[44]</sup>.

$$a_1 = a - \alpha e_4 \quad a_2 = b - \beta e_4 \quad a_3 = c - \gamma e_4 \quad a_4 = e_4$$

Die Vektoren  $a$ ,  $b$  und  $c$  sind die Basisvektoren der gemittelten Struktur und werden als externe Dimensionen bezeichnet. Der vierte Vektor  $a_4$  repräsentiert die interne Dimension und definiert den sogenannten Eigenschaftsraum<sup>[57]</sup>. In dieser Richtung werden die modulierten Eigenschaften der Atome berücksichtigt.

Die Position eines Atoms  $v$  wird im allgemeinen mit fraktionalem Koordinaten  $x_i$  ( $i = 1-4$ ) beschrieben. In einer modulierten Struktur stellt man sie mit Hilfe der  $\bar{x}_{i,v}$ -Koordinaten in der gemittelten Struktur und der Modulationsfunktion  $u_v(\bar{x}_{4,v})$  dar<sup>[46]</sup>

$$x_{i,v} = \bar{x}_{i,v} + u_v(\bar{x}_{4,v}) \quad \text{mit } i = 1, 2, 3$$

$$x_{4,v} = \bar{x}_{4,v} + \mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_v(\bar{x}_{4,v})$$

Jede periodische Funktion kann durch eine Fourier-Reihe dargestellt werden. Daher wird die Modulationsfunktion wie folgt ausgedrückt

$$\mathbf{u}_v(\bar{x}_{4,v}) = \sum_{m=1}^{m_{\max}} \mathbf{u}_{v,m}^s \sin[2\pi \cdot m\mathbf{q} \cdot (\bar{\mathbf{r}}_v + \mathbf{n})] + \sum_{m=1}^{m_{\max}} \mathbf{u}_{v,m}^c \cos[2\pi \cdot m\mathbf{q} \cdot (\bar{\mathbf{r}}_v + \mathbf{n})]$$

$\mathbf{u}_{v,m}^s, \mathbf{u}_{v,m}^c$       Fourier-Koeffizienten

$\bar{\mathbf{r}}_v$                       Ortsvektor eines Atoms in der gemittelten Struktur

$\mathbf{n}$                          Gittervektor

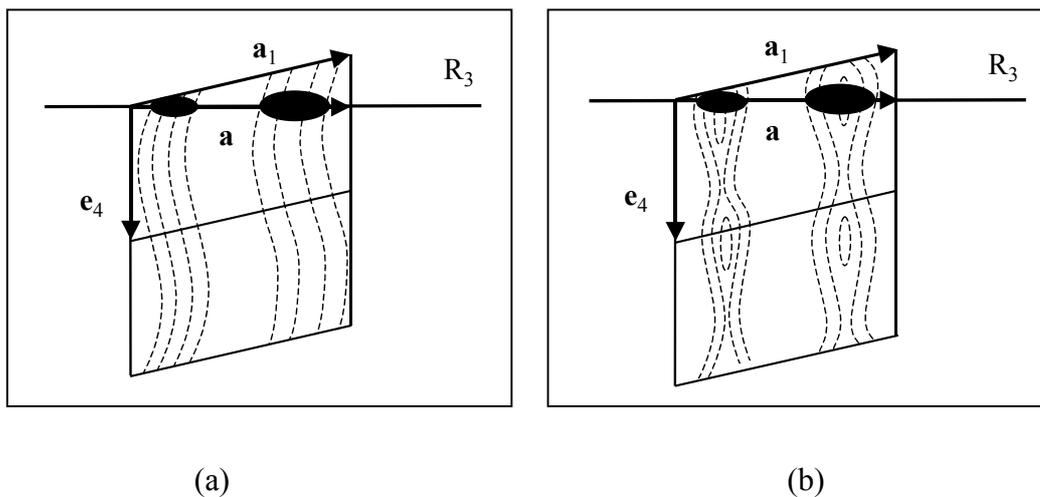
Im vierdimensionalen Kristallraum sind die Atome keine Punkte mehr, sondern eindimensional kontinuierliche Stränge, die sich entlang  $e_4$  durch den hypothetischen

Überkristall ziehen<sup>[48]</sup>. Im Falle einer harmonischen Auslenkungsmodulation ist dieser Strang sinusförmig ausgelenkt, bei einer Besetzungsmodulation zeigen sich alternierend Verdichtungen und Ausdünnungen der Elektronendichte.

Da beliebig viele Schnitte durch die Elektronendichte senkrecht zu  $a_4$  möglich sind und die Koordinate  $x_4$  von der Wahl des Ursprungs auf der  $a_4$ -Achse abhängig ist, führt man die Variable  $t$  ein und fixiert somit den Ursprung entlang  $e_4$ . Ein Ortsvektor in der vierdimensionalen Elementarzelle  $\mathbf{r}$  wird dadurch definiert zu

$$\mathbf{r} = x_1\mathbf{a} + x_2\mathbf{b} + x_3\mathbf{c} + t\mathbf{e}_4$$

$$\text{und } t = -\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} + x_4$$



**Abbildung 5.3:** Schematische Darstellung der Elektronendichte einer modulierten Struktur mit (a) Auslenkungsmodulation und (b) Dichtemodulation

Eine Modulationsfunktion ist periodisch in  $x_4$  und durchläuft entlang  $a_4$  genau eine Periode in der vierdimensionalen Elementarzelle.  $t$  kann daher auf den Bereich 0 bis 1 begrenzt und als Koordinate für die Phase der Modulationswelle betrachtet werden.

Eine modulierte Struktur kann als Schnitt durch eine translationssymmetrische vierdimensionale Struktur senkrecht zu  $e_4$  verstanden werden. Jedem Schnitt durch die vierdimensionale Elektronendichte bei einem festen Wert  $t$  entspricht eine dreidimensionale modulierte Struktur. Betrachtet man eine dreidimensionale

Elementarzelle im Koordinatenursprung, so treten, in Abhängigkeit von  $t$ , unterschiedliche lokale Symmetrien für die Atomanordnung auf. Durch Variation von  $t$  erhält man alle unterschiedlichen lokalen Symmetrien als Projektion in diese Zelle.

Da es bei einer inkommensurabel modulierten Struktur unendlich viele lokale Symmetrien in den Pseudoelementarzellen gibt, kann man, bezogen auf den ganzen Kristall, davon ausgehen, daß nirgendwo im Kristall die gleiche Situation noch ein zweites Mal auftritt. Der gesamte Kristall stellt also eine einzige Elementarzelle dar.

Alle Größen wie z.B. Atomkoordinaten oder Atomabstände werden als Funktion von  $t$  berechnet. Man weiß jedoch nicht, wo sich der Ursprung mit  $t = 0$  im Kristall befindet.

### 5.1.4 Die gemittelte Struktur von SrPt<sub>2</sub>As<sub>2</sub>

Um einen Anhaltspunkt für die Ursache der Modulation und damit das Auftreten der Satellitenreflexe zu erhalten, wird im allgemeinen zunächst die gemittelte Struktur berechnet. Diese stellt eine Projektion der Modulationsfunktionen der Atome aus dem gesamten Kristall auf eine dreidimensionale Elementarzelle dar. Die Ortskoordinaten, Besetzungsfaktoren und anisotropen thermischen Auslenkungsparameter in der gemittelten Struktur sind daher als Mittelwerte über den ganzen Kristall zu verstehen. Als Folge dieser Projektion können bei einer displaziven Modulation die Atome als anomal deformierte Schwingungsellipsoide dargestellt werden. Es können auch Atome in enge Nachbarschaft geraten und somit unrealistisch kurze Abstände haben, die in der realen Struktur einige Elementarzellen voneinander entfernt sind. Da in den Satellitenreflexen die Information über die Modulation der Elektronendichte enthalten ist, kann durch die Vernachlässigung der Satellitenreflexe eine geordnete Struktur mit periodischer Modulation nicht mehr von einer rein statistisch fehlgeordneten Struktur unterschieden werden. Die Modulation kann deshalb in der gemittelten Struktur häufig nur näherungsweise mit Splitlagenmodellen beschrieben werden.

Zur Berechnung der gemittelten Struktur wurden die Satellitenreflexe in dem auf dem IPDS bestimmten Datensatz weggelassen. Die Verfeinerung erfolgte mit den von Wenski bestimmten Lageparametern von SrPt<sub>2</sub>As<sub>2</sub><sup>[62]</sup>. Da die lang belichteten Bilder der IPDS-Messung ergeben hatten, daß der vermessene Kristall verzwillingt ist, auch wenn das zweite Individuum nur sehr klein ist, wurde eine Zwillingsverfeinerung durchgeführt mit der beim Übergang vom tetragonalen ins orthorhombische Kristallsystem verlorengegangenen vierzähligen Achse als Zwillingsselement (Zwillingsmatrix 0 1 0 -1 0 0 0 0 1). Nach anisotroper Behandlung der thermischen Auslenkungsparameter konvergierte der konventionelle R-Wert R<sub>1</sub> bei 6,65 % , der gewichtete R-Wert wR<sub>2</sub> jedoch bei 14,72 %. Es ergaben sich wie bei dem von Hellmann beschriebenen EuPt<sub>2</sub>As<sub>2</sub> recht hohe Auslenkungsparameter für die Pt1- und As2-Atomlagen: U<sub>11</sub>=487, U<sub>22</sub>=1526 pm<sup>2</sup> für Pt1 und U<sub>11</sub>= 286 und U<sub>22</sub>=690 pm<sup>2</sup>. In der Nähe der Pt1-Lage ergab sich aus der Rechnung weiterhin ein erhöhtes Restmaximum der Elektronendichte. Daher wurde auch hier für Pt1 eine Splitlage 4e

( $1/4, y, z$ ) mit halber Besetzung eingeführt. Der  $R_1$ -Wert konnte auf 3,17 %,  $wR_2$  auf 7,80 verbessert werden, die  $U_{11}$ -Werte blieben bei beiden Atomen nahezu unverändert, beim Pt1 sank jedoch der  $U_{22}$ -Wert auf 251 pm<sup>2</sup>. Die Einführung einer Splitlage für As2 ergab nur eine kleine Verbesserung des  $R_1$  und  $wR_2$ , jedoch verminderte sich der  $U_{22}$ -Wert auf 188 pm<sup>2</sup>. Der Anteil des zweiten Individuums liegt bei ca. 5%. Das Ergebnis ist in den Tabellen 5.1 und 5.2 aufgeführt.

**Tabelle 5.1:** Strukturdaten der gemittelten Struktur von SrPt<sub>2</sub>As<sub>2</sub>

Datensammlung	Stoe IPDS
Raumgruppe	Pmmn
Formeleinheiten/EZ	2
Gitterkonstanten	
a [Å]	4,482(1)
b [Å]	4,525(1)
c [Å]	9,869(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	200,15
röntg. Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	10,414
Meßbereich	2θ ≤ 56°
	-5 ≤ h ≤ 5   -5 ≤ k ≤ 5,   -12 ≤ l ≤ 12
Anzahl der Meßwerte	2875
symmetrieunabhängig	300
mit I ≥ 2σ(I)	291
R <sub>int</sub>	0,0656
R <sub>1</sub> (R <sub>1</sub> für alle Reflexe)	0,031 (0,032)
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0,076
Absorptionskorrektur	X-Shape mit symmetrieäquivalenten Reflexen
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	99,16

Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup>]:  $U_{12} = U_{13} = 0$

besetzte Punktlagen	2a ( <sup>1</sup> / <sub>4</sub> , <sup>1</sup> / <sub>4</sub> , z)		2b ( <sup>1</sup> / <sub>4</sub> , <sup>3</sup> / <sub>4</sub> , z)		4e ( <sup>1</sup> / <sub>4</sub> , y, z)	
	y	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>
2 Sr auf 2a	0,25	0,7469(2)	165(10)	182(10)	145(8)	0
2 Pt1 auf 4e	0,8163(3)	-0,0012(1)	449(9)	251(14)	209(5)	63(4)
2 Pt2 auf 2a	0,25	0,3817(1)	146(5)	167(5)	182(4)	0
2 As1 auf 2b	0,75	0,4997(2)	144(10)	161(12)	142(9)	0
2 As2 auf 4e	0,2938(21)	0,1263(3)	256(14)	188(62)	158(10)	22(12)

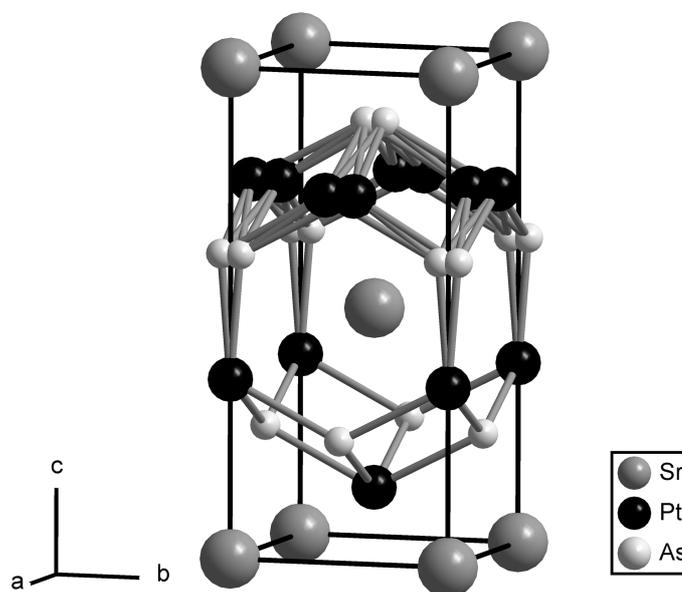
**Tabelle 5.2:** Atomabstände [Å]

<b>Sr</b> - 2 Pt1	3,167(2)*	<b>Pt1</b> - 1 As2	2,167(8)*	<b>Pt2</b> - 2 As2	2,528(3)*
- 4 As2	3,294(6)*	- 1 As2	2,500(8)*	- 2 As1	2,529(1)
- 2 As1	3,308(2)	- 2 As2	2,561(2)*	- 2 As1	2,545(1)
- 2 As1	3,328(2)	- 2 As2	2,607(2)*	- 4 Sr	3,428(1)
- 4 Pt1	3,377(2)*	- 1 As2	2,678(8)*		
- 4 Pt2	3,428(1)	- 2 Pt1	2,790(2)*		
		- 1 As2	3,034(9)*		
		- 1 Sr	3,167(2)*		
		- 4 Pt1	3,185(1)*		
		- 2 Sr	3,377(2)*		
<b>As1</b> - 2 Pt2	2,529(1)*	<b>As2</b> - 1 Pt1	2,167(8)*	<b>As2</b> - 2 Pt1	2,607(2)*
- 2 Pt2	2,545(1)*	- 1 Pt1	2,500(8)*	- 1 Pt1	2,678(8)*
- 2 Sr	3,308(2)	- 1 Pt2	2,528(3)*	- 1 Pt1	3,034(9)*
- 2 Sr	3,328(2)	- 2 Pt1	2,561(2)*	- 2 Sr	3,294(6)*

\* Abstände ergeben sich bei Vollbesetzung der betreffenden Punktlagen

Nach den Ergebnissen der Strukturbestimmung liegt SrPt<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, wie auch EuPt<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, in einer eindimensional modulierten Struktur vor, bei der die Satelliten in der zweiten Richtung durch einen pseudomeroedrischen Zwilling erzeugt werden.

Die Anordnung der Atome entspricht im wesentlichen dem CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Typ. Dabei wechseln sich längs [001] kantenverknüpfte PtAs<sub>4</sub>- mit AsPt<sub>4</sub>-Tetraederschichten ab, die über kovalente Pt-As-Bindungen miteinander zu einem relativ starren Gerüst verbunden sind. In den Lücken befinden sich die Sr-Atome. Merkbliche Abweichungen von der CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Struktur treten nur bei den PtAs<sub>4</sub>-Tetraedern in Form der beschriebenen Anomalie auf, die in Abbildung 5.4 dargestellt ist.



**Abbildung 5.4:** gemittelte Struktur von SrPt<sub>2</sub>As<sub>2</sub> bei Raumtemperatur (die Splitlagen sind nur zur Hälfte besetzt, Ursprung der Zelle um  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\sim \frac{3}{4}$  verschoben)

Oberhalb 160°C liegt eine zum tetragonalen CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Typ analoge Phase vor. Beim Abkühlen tritt eine orthorhombische Verzerrung auf unter Verlust der vierzähligen Drehachse. Bei diesem Übergang von der tetragonalen Raumgruppe P4/nmm zur orthorhombischen Untergruppe Pmmn treten daher Zwillinge auf.

Das Atom Pt1 wird am besten durch Splitlagen beschrieben, für As2 bringt die Beschreibung über Splitlagen zwar eine Verminderung des U<sub>22</sub>-Werts, verbessert den R-Wert für die gesamte Struktur jedoch kaum.

Die gemittelte Struktur ist eine Projektion der Modulationsfunktionen der Atome aus dem ganzen Kristall auf eine dreidimensionale Elementarzelle und kann einen Hinweis

auf die Art der Modulation geben. Die Atomparameter der gemittelten Struktur dienen dann als Startmodell bei der Einführung der Modulationsparameter.

Anomal deformierte Schwingungsellipsoide weisen auf eine Auslenkungsmodulation hin, eine statistisch besetzte Punktlage auf eine Besetzungsmodulation.

Für SrPt<sub>2</sub>As<sub>2</sub> ist für das Pt1 demnach eine Besetzungsmodulation wahrscheinlich, die außerdem eine displazive Modulation nach sich ziehen kann, da besetzte Plätze ihre Umgebung in anderer Weise beeinflussen als unbesetzte. Daher ist für SrPt<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, ähnlich wie bei NaNO<sub>2</sub> <sup>[63,64]</sup>, eine kombinierte Beschreibung aus Auslenkungs- und Besetzungsmodulation anzunehmen.

Als Ursache für die Modulation kommt sicherlich einmal die Größe des *A*-Atoms in Frage. Bei höheren Temperaturen nimmt das *A*-Atom durch thermische Schwingung einen größeren Platz ein als bei Raumtemperatur, die Modulation verschwindet. Ba ist bereits bei Raumtemperatur so groß, daß sich zwischen den Untergittern keine langreichweitige Ordnung aufbauen kann und somit keine Satelliten auftreten. Jedoch ergeben sich auch hier recht hohe thermische Auslenkungsparameter.

Andererseits kann die Größe des *A*-Atoms nicht die einzige Ursache sein, denn die Verbindungen EuPd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> <sup>[24]</sup> und EuCu<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> <sup>[36]</sup> kristallisieren ohne Anomalie in der CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Struktur, so daß sicherlich auch elektronische Einflüsse eine Rolle spielen werden.

### 5.1.5 Die modulierte Struktur von SrPt<sub>2</sub>As<sub>2</sub>

Zur Lösung der modulierten Struktur wird der gesamte Datensatz, Haupt- und Satellitenreflexe, der Messung auf dem IPDS aus Kapitel 5.1.4 benötigt. Der Kristall wurde zusätzlich auf einem Vierkreis-Diffraktometer mit Zählrohr (Stoe AED) vermessen.

Auf dem IPDS wurden zwei Messungen durchgeführt: die erste mit einer etwas kürzeren Belichtungszeit (8 min) pro Bild zur Bestimmung der Hauptreflexe, die zweite mit einer längeren Belichtungszeit (30 min) zur Bestimmung der Satelliten. Beide Datensätze mußten anschließend aufeinander skaliert und zu einem einzigen zusammengesetzt werden. Es konnten auch Satelliten zweiter Ordnung detektiert werden.

Auf dem AED wurden die Hauptreflexe mit der Zelle der gemittelten Struktur vermessen. Die Positionen der Satelliten im reziproken Raum wurden berechnet nach

$$\mathbf{H} = (h + m \cdot |\mathbf{q}|) \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^*$$

Im Anschluß an die Messung müssen die Satelliten mit diesen nur drei Indizes ( $h + m \cdot |\mathbf{q}|$ ,  $k$ ,  $l$ ) umindiziert werden zu einem Datensatz mit vier Indizes ( $h$ ,  $k$ ,  $l$ ,  $m$ ). Da die sehr schwachen Satelliten zweiter Ordnung auf dem Vierkreisdiffraktometer nicht detektiert werden konnten, wurden nur Satelliten erster Ordnung gemessen.

Für die Beschreibung im (3+1)-dimensionalen Überraum muß zunächst die vierdimensionale Überraumgruppe bestimmt werden. Da der IPDS-Datensatz auch Satelliten mit  $|m| = 2$  enthält, die zur Bestimmung von systematischen Auslöschungen hilfreich sein können, wurde dazu dieser herangezogen. Die Bestimmung erfolgte nach den in den International Tables for Crystallography publizierten Regeln<sup>[57]</sup>.

Da es in der Überraumgruppe keinen Symmetrieoperator geben darf, der externe und interne Dimension ineinander überführt, wird die Anzahl der 4895 möglichen Überraumgruppen auf nur 371 reduziert<sup>[65,46]</sup>. Diese werden als (3+1)-Überraumgruppen bezeichnet. Das Überraumgruppensymbol setzt sich im allgemeinen zusammen aus dem Raumgruppensymbol der gemittelten Struktur, gefolgt vom Modulationswellenvektor und den intrinsischen Translationen der Symmetrieoperatoren entlang  $\mathbf{e}_4$ . Diese

Translationen  $\tau_4$  werden wie folgt angegeben: z.B. 0 für 0, s für  $1/2$ , t für  $1/3$  etc., und zwar in der Reihenfolge der Symmetrieelemente, auf die sie sich beziehen <sup>[47,57]</sup>.

Die dreidimensionale Raumgruppe der gemittelten Struktur ist Pmmn. Der Modulationswellenvektor hat nur eine Komponente  $\alpha$  entlang der a-Achse. Demnach kommen folgende (3+1)-Überraumgruppen in Frage:

Pmmn ( $\alpha$ 0 0) 0 0 0	Pmmn ( $\alpha$ 0 0) 0 s 0
$h$ 0 0 $m$ : $h = 2n$	$h$ 0 0 $m$ : $h = 2n$
0 $k$ 0 0 : $k = 2n$	0 $k$ 0 0 : $k = 2n$
$h$ $k$ 0 $m$ : $h + k = 2n$	$h$ $k$ 0 $m$ : $h + k = 2n$
	$h$ 0 $l$ $m$ : $m = 2n$

Da auch für die zweite Überraumgruppe, die eine Translation entlang  $e_4$  enthält, alle Bedingungen erfüllt werden, wurde diese verwendet. Es kann jedoch auch passieren, daß durch die Modulationswelle ein Symmetrieabbau derart stattfindet, daß ein Symmetrieelement des Raumgruppensymbols völlig verschwindet. Daher können unter Umständen auch Untergruppen dieser Überraumgruppen in Betracht kommen.

Die Modulationsfunktion wird im allgemeinen als Fourier-Reihe entwickelt

$$\mathbf{u}_{i,v}(\bar{x}_4) = \sum_{m=1}^{m_{\max}} \mathbf{u}_{i,v,m}^s \sin[2\pi \cdot m \cdot \bar{x}_4] + \mathbf{u}_{i,v,m}^c \cos[2\pi \cdot m \cdot \bar{x}_4].$$

Die fraktionalen Koordinaten  $x_{i,v}$  mit  $i = 1 - 3$  werden dargestellt durch die Koordinaten der gemittelten Struktur und der Modulationsfunktion

$$x_{i,v} = \bar{x}_{i,v} + \sum_{m=1}^{m_{\max}} \mathbf{u}_{i,v,m}^s \sin[2\pi \cdot m \cdot \bar{x}_4] + \mathbf{u}_{i,v,m}^c \cos[2\pi \cdot m \cdot \bar{x}_4].$$

Im Verlauf der Verfeinerung werden für jedes Atom die Fourier-Koeffizienten bestimmt und an die Haupt- und Satellitenreflexe angepaßt. Die Anzahl der zu verfeinernden Koeffizienten wird begrenzt durch die maximale Ordnung  $m_{\max}$  der Satelliten, da die Fourier-Amplituden  $m$ -ter Ordnung überwiegend zu den Intensitäten der Satelliten  $m$ -ter Ordnung beitragen <sup>[46,47]</sup>.

Auch ein bänderförmiges Atom in der vierdimensionalen Struktur auf einer speziellen Lage muß invariant unter der Punktsymmetrie dieser Lage sein. Somit unterliegt auch die Modulationsfunktion dieser Symmetrierestriktion, und nicht alle Fourier-Koeffizienten dürfen verfeinert werden. Vergleichbar ist dies mit den anisotropen thermischen Auslenkungsparametern, die bei Atomen auf speziellen Lagen auch bestimmten Symmetriebedingungen unterworfen sind.

Auch die Besetzungswahrscheinlichkeit  $p_v$  eines Atoms kann periodisch variieren, wobei die Modulationsfunktion sich auch hier wieder durch eine Fourier-Reihe darstellen läßt.  $\bar{p}_v$  entspricht der Besetzungswahrscheinlichkeit der Lage  $v$  in der gemittelten Struktur:

$$p_v = \bar{p}_v + \sum_{m=1}^{m_{\max}} p_{v,m}^s \sin[2\pi \cdot m \cdot \bar{x}_4] + p_{v,m}^c \cos[2\pi \cdot m \cdot \bar{x}_4]$$

Häufig erreicht man ein sinnvolleres Ergebnis, indem man den Verlauf von  $p_v$  durch eine Rechteckfunktion annähert. Mit der sogenannten Crenel-Funktion

$$p_v(\bar{x}_4) = \begin{cases} 1 & \text{für } \bar{x}_4 \in \langle \bar{x}_4^0 - \Delta/2, \bar{x}_4^0 + \Delta/2 \rangle \\ 0 & \text{für } \bar{x}_4 \notin \langle \bar{x}_4^0 - \Delta/2, \bar{x}_4^0 + \Delta/2 \rangle \end{cases}$$

wird die Besetzung einer Lage  $v$  auf die Werte 0 und 1 beschränkt, wodurch eine statistische Unterbesetzung ausgeschlossen wird.

Die Lösung einer modulierten Struktur erfolgt in zwei Schritten. Zunächst muß die gemittelte Struktur bestimmt werden. Dieser Schritt ist bereits erfolgt und wird in Kapitel 5.1.4 beschrieben.

Zur Lösung des Phasenproblems für die Satelliten sind die Patterson-Funktion für modulierte Schweratom-Strukturen als auch Direkte Methoden auf den vierdimensionalen Überraum erweitert worden<sup>[66,67,68]</sup>. Da SrPt<sub>2</sub>As<sub>2</sub> nur aus Schweratomen besteht und das am meisten von der Modulation betroffene Atom Pt1 das schwerste ist, bietet sich die Patterson-Methode an.

Die Ergebnisse der Patterson-Synthese sind Abstandsvektoren zwischen Maxima der Elektronendichte (interpretierbar als Atome im Kristallraum).

Für eindimensional modulierte Strukturen erweiterte Steurer<sup>[66]</sup> erstmals 1987 die Patterson-Funktion auf den vierdimensionalen Überraum. Die modulierten Atome werden in der vierdimensionalen Struktur als Bänder entlang  $e_4$  dargestellt. Die Patterson-Funktion gibt den modulierten Abstandsvektor zwischen zwei modulierten Bändern an. Sie ist zentrosymmetrisch und selbst kontinuierlich entlang  $e_4$  in Form eines modulierten Bandes. Aus den Eigenschaften der (3+1)-dimensionalen Patterson-Funktion können die Art der Modulation, Modulationsamplitude sowie Phasendifferenz für die am jeweiligen Maximum beteiligten Atome ermittelt werden.

Aus dem Verlauf des Harker-Maximums kann in Abhängigkeit von  $t$  die Art der Modulation der entsprechenden Atomlage erkannt werden. Im Falle einer Auslenkungsmodulation spaltet sich das Maximum mit zunehmendem Wert für  $t$  auf, durchläuft bei  $t = 1/2$  ein Doppelmaximum und läuft anschließend wieder zu einem Einzelmaximum zusammen. Bei einer Modulation der Besetzungsdichte beobachtet man keine Aufspaltung des Maximums, nur eine Schwankung der Intensität des Maximums.

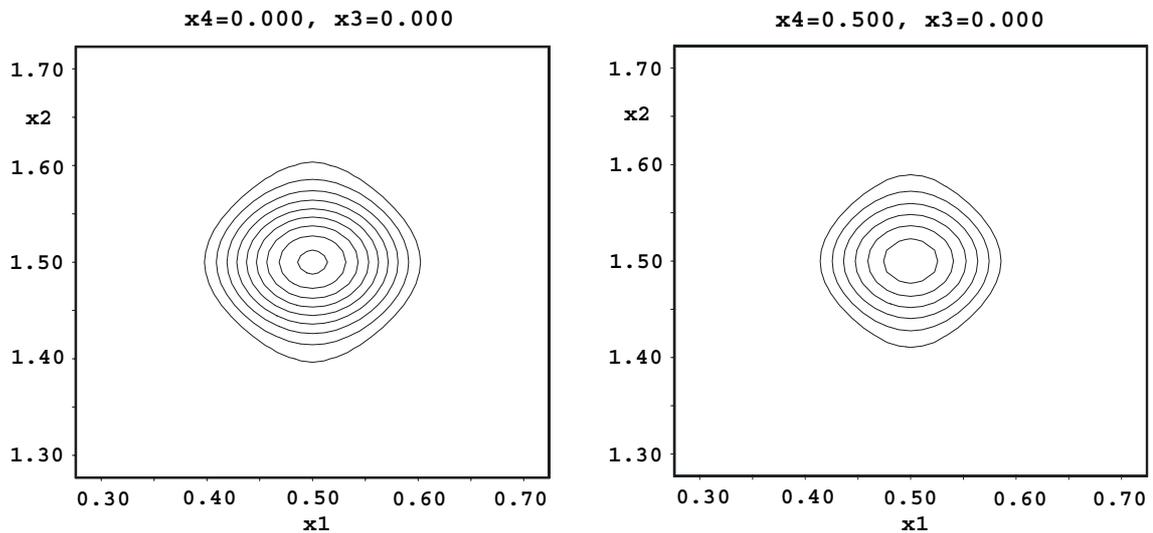
Die weiteren Rechnungen sowie Visualisierungen wurden mit dem Programm JANA2000<sup>[69]</sup> durchgeführt. Die Verfeinerungen erfolgen gegen F-Werte, die Gewichtung der aus den Intensitäten abgeleiteten Strukturformfaktoren ist  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ .

Da das zweite Zwillingsindividuum nur einen geringen Beitrag (ca. 5 %, ermittelt aus Rechnung der gemittelten Struktur) leistet, wurde dieses nicht mitberücksichtigt.

Es wurde mit dem auf dem Vierkreis-Diffraktometer (Stoe AED) gemessenen Datensatz gearbeitet. Der auf dem Diffraktometer mit Flächenzähler IPDS vermessene Datensatz hat den Vorteil, daß auch Satelliten zweiter Ordnung vorhanden sind, beim AED-Datensatz sind die Intensitäten jedoch durch einen von der Intensität abhängigen Scan-Modus genauer bestimmt.

Die Verfeinerung der gemittelten Struktur konvergierte beim JANA 2000 bei  $R = 4,8$  % und  $R_w = 5,2$  %. Ausgehend von dieser Struktur als Startwert wurde eine Patterson-Synthese mit Haupt- und Satelliten-Reflexen durchgeführt und anschließend die Harker-Peaks bei  $(2x, 2y, 2z)$  der beiden Atome As<sub>2</sub> und Pt<sub>1</sub> betrachtet. Für das As<sub>2</sub> ist nichts

zu erkennen, was auf eine Modulation hinweisen könnte, das Maximum für Pt1 ist in Abbildung 5.5 dargestellt



**Abbildung 5.5:**  $x_1$ - $x_2$ -Schnitt durch das Harker-Maximum von Pt1 bei  $(2x, 2y, 2z)$  links bei  $t = 0$ , rechts  $t = 0,5$ , berechnet über Patterson-Synthese mit  $F_o^2$ -Werten

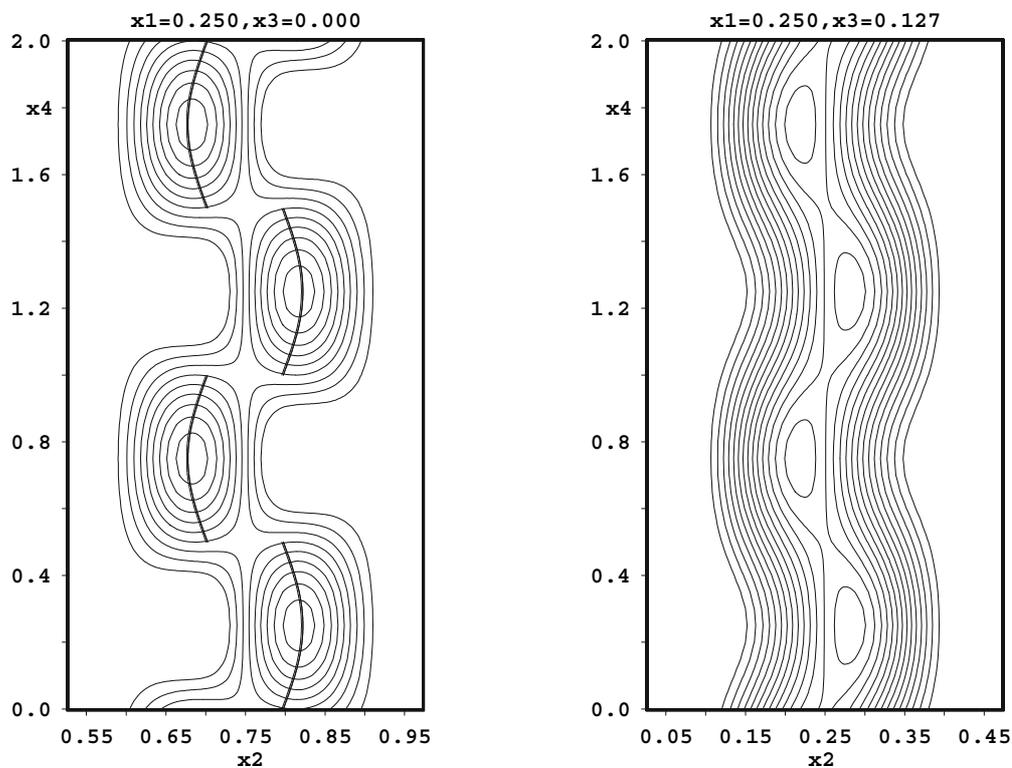
In den Abbildungen ist keine Aufspaltung des Maximums zu einem Doppelmaximum zu erkennen. Daher ist eine reine Auslenkungsmodulation eher unwahrscheinlich, vielmehr wird eine Besetzungsmodulation vorliegen, die meist gekoppelt mit einer geringen Auslenkungsmodulation auftritt. Dies ging auch aus den Überlegungen in Kapitel 5.1.4 hervor.

Da beim As<sub>2</sub> keine Hinweise auf eine Modulation gefunden wurden, wurde dieses zunächst ungesplittet behandelt.

Wäre die Pt1-Position vollständig besetzt, so wären bei  $z \sim 0$  die beiden Positionen bei  $y = 0,68$  und  $y = 0,82$  besetzt und der Abstand zwischen beiden Atomen würde nur  $0,6 \text{ \AA}$  betragen. Daher erschien es sinnvoll, für diese Lage eine Crenel-Funktion für die Besetzungsmodulation einzuführen, so daß jeweils nur eine Position besetzt sein kann, es wechseln sich damit vollbesetzte Pt1-Lagen ab. Für die Auslenkungsmodulation wurde eine harmonische Modulationswelle eingeführt.

Als Startwerte für die Fourier-Koeffizienten wurden jeweils die vom Programm standardmäßig vorgegebenen verwendet ( $0,01$  für Besetzungsmodulation), die dann im

Zuge der Verfeinerungszyklen dem Datensatz angepaßt werden mußten. Die Verfeinerung konvergierte bei  $R = 17,15$  und  $R_w = 18,81$  % für die beobachteten Satelliten erster Ordnung und  $R = 7,50$  und  $R_w = 8,77$  % für alle beobachteten Reflexe. Eine Fourier-Synthese am Ort des Pt1 ist in Abbildung 5.6 links dargestellt und zeigt eine recht gute Anpassung des Modells an den Datensatz. Eine Fourier-Synthese von der Lage des As2 ergab nun den in Abbildung 5.6 rechts dargestellten Verlauf der Elektronendichte entlang  $x_4$ , der dem des Pt1 sehr ähnelt.



**Abbildung 5.6:**  $x_2$ - $x_4$ -Schnitte durch den vierdimensionalen Fourier-Raum

links: im Bereich von Pt1 mit harmonischer Modulationsfunktion für die Pt1-Lagen

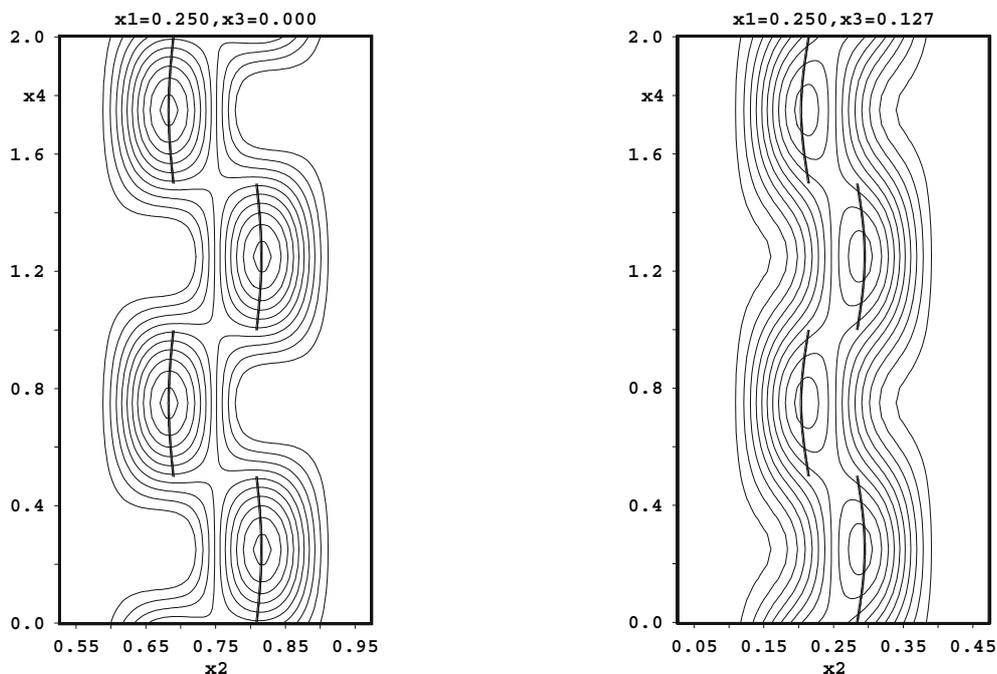
rechts: im Bereich von As2

Daher wurde für As2 ebenfalls eine Crenel-Funktion (die gleiche wie bei Pt1) für eine Besetzungsmodulation und für die Auslenkungsmodulation eine harmonische Modulationswelle eingeführt. Die Verfeinerung ergab folgende Werte: für die beobachteten Satelliten  $R = 9,64$  %,  $R_w = 9,06$  %, für alle beobachteten Reflexe  $R = 5,67$  % und  $R_w = 5,67$  %.

Da die Modulation der PtAs<sub>4</sub>-Tetraederschicht mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit auch Auswirkungen auf die restlichen Atome der Struktur haben wird, insbesondere auf die an die Tetraederschicht angrenzenden Sr-Atome, wurde für Sr, Pt<sub>2</sub> und As<sub>1</sub> ebenfalls eine harmonische Auslenkungsmodulationswelle eingeführt. Die Verfeinerung konvergierte bei den in Tabelle 5.3 angegebenen Werten für die Anpassung des Strukturmodells an den Datensatz. Wie erwartet, sind die Auswirkungen der modulierten Tetraederschicht auf das Sr am größten, aber auch die Atome der AsPt<sub>4</sub>-Tetraederschicht zeigen eine geringe Auslenkungsmodulation.

Der R-Werte für alle Satellitenreflexe ist mit 35,0 % im Vergleich zu allen anderen außergewöhnlich hoch. Dies liegt daran, daß bei der Messung auf dem Vierkreisdiffraktometer alle Reflexe vermessen wurden und keine  $I/\sigma(I)$ -Grenze gesetzt wurde, unterhalb derer ein Reflex als unbeobachtet gilt. Dies führt auch zu dem Verhältnis von 241 beobachteten Satelliten ( $I > 3 \sigma(I)$ ) zu 786 vermessenen.

Die Ergebnisse der Verfeinerung sowie einige ausgewählte Abstände sind den Tabellen 5.3 und 5.4 zu entnehmen. Der Verlauf der Elektronendichten entlang  $x_4$  der Atome Pt1 und As2 ist in Abbildung 5.7 dargestellt.



**Abbildung 5.7:**  $x_2$ - $x_4$ -Schnitte durch den vierdimensionalen Fourier-Raum mit harmonischer Modulationsfunktion für die Pt1- (links) bzw. As2-Lagen (rechts)

**Tabelle 5.3:** Strukturdaten der modulierten Struktur von SrPt<sub>2</sub>As<sub>2</sub>

Datensammlung	Stoe AED
Raumgruppe	Pmmn ( $\alpha$ 0 0) 0 s 0
Formeleinheiten/EZ	2
Gitterkonstanten	
a [Å]	4,475(2)
b [Å]	4,498(1)
c [Å]	9,828(2)
q-Vektor	$\mathbf{q} = 0,62 \mathbf{a}^*$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	200,15
röntg. Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	10,533
Meßbereich	$3^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ $-7 \leq h \leq 7 \quad -7 \leq k \leq 7,$ $-15 \leq l \leq 15 \quad -1 \leq m \leq 1$
Anzahl der Meßwerte	4800
Zahl der unabhängigen / beobachteten Reflexe	insgesamt 1317 / 665 $m = 0 \quad 531 / 424$ $ m  = 1 \quad 786 / 241$
R <sub>int</sub> beobachtet / alle	0,119 / 0,163
R (beobachtete Reflexe) / R (alle Reflexe)	0,053 / 0,150
$m = 0$	0,045 / 0,068
$ m  = 1$	0,080 / 0,350
R <sub>w</sub> (beobachtete Reflexe) / R <sub>w</sub> (alle Reflexe)	0,052 / 0,058
$m = 0$	0,048 / 0,049
$ m  = 1$	0,072 / 0,092
I / $\sigma(I)$ - Kriterium	$I > 3 \sigma(I)$
Absorptionskorrektur	$\Psi$ -Scan
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	100,33

Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup>]:  $U_{12} = U_{13} = 0$ 

besetzte Punktlagen	2a ( <sup>1</sup> / <sub>4</sub> , <sup>1</sup> / <sub>4</sub> , z)		2b ( <sup>1</sup> / <sub>4</sub> , <sup>3</sup> / <sub>4</sub> , z)		4e ( <sup>1</sup> / <sub>4</sub> , y, z)	
	y	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>
2 Sr auf 2a	0,25	0,7469(2)	119(6)	46(7)	65(6)	0
2 Pt1 auf 4e	0,8140(3)	-0,0004(1)	160(5)	154(5)	54(9)	-52(6)
2 Pt2 auf 2a	0,25	0,3815(1)	94(2)	13(3)	88(3)	0
2 As1 auf 2b	0,75	0,4994(2)	96(6)	17(7)	45(7)	0
2 As2 auf 4e	0,2917(7)	0,1266(2)	142(22)	81(20)	72(9)	-21(10)

Fourier-Koeffizienten der Auslenkungsmodulationsfunktion

	u <sub>x</sub> <sup>s</sup>	u <sub>y</sub> <sup>s</sup>	u <sub>z</sub> <sup>s</sup>	u <sub>x</sub> <sup>c</sup>	u <sub>y</sub> <sup>c</sup>	u <sub>z</sub> <sup>c</sup>
Sr	0	0,0075(8)	0	0	0	0
Pt1	0	0,0021(11)	-0,0084(5)	0,0348(4)	0	0
Pt2	0	0,0025(3)	0	0	0	0
As1	0	0,0028(6)	0	0	0	0
As2	0	0,0033(33)	-0,0020(13)	-0,0231(19)	0	0

**Tabelle 5.4:** Atomabstände [Å]

		Mittelwert	Minimum	Maximum	Δ	Basis- struktur	gemittelte Struktur
<b>Sr</b>	- 2 As1	3,296(2)	3,296(2)	3,296(2)	0	3,296(2)	3,296(2)
	- 2 As1	3,313(3)	3,299(4)	3,327(4)	0,028	3,313(2)	3,312(2)
	- 2 As2	3,28(3)	3,17(2)	3,41(2)	0,24	3,29(2)	3,284(4)
	- 2 As2	3,54(3)	3,43(3)	3,60(3)	0,17	3,53(2)	3,537(4)
	- 1 Pt1	3,18(2)	3,10(2)	3,31(1)	0,21	3,16(1)	3,154(2)
	- 2 Pt1	3,36(1)	3,09(8)	3,49(1)	0,40	3,36(1)	3,368(2)
	- 1 Pt1	3,54(2)	3,47(2)	3,66(1)	0,19	3,55(1)	3,551(2)
	- 4 Pt2	3,415(2)	3,389(2)	3,440(2)	0,051	3,414(1)	3,415(1)
	- 1 Pt2	3,591(2)	3,591(2)	3,591(2)	0	3,591(2)	3,589(2)

<b>Pt1</b>	- 1 As2	2,50(4)	2,44(3)	2,53(6)	0,09	2,48(3)	2,486(6)
	- 1 As2	2,53(2)	2,50(2)	2,60(2)	0,10	2,56(1)	2,557(2)
	- 1 As2	2,62(2)	2,39(2)	2,90(2)	0,51	2,60(2)	2,601(2)
	- 1 As2	2,67(4)	2,64(3)	2,69(6)	0,05	2,66(3)	2,668(6)
	- 2 Pt1	2,94(1)	2,92(1)	2,99(1)	0,07	3,17(1)	3,173(1)
	- 2 Pt1	2,96(1)	2,92(1)	2,99(1)	0,07	2,79(1)	2,784(2)
	- 1 Sr	3,18(2)	3,10(2)	3,31(1)	0,21	3,16(1)	3,154(2)
	- 2 Sr	3,36(1)	3,09(1)	3,49(1)	0,40	3,36(1)	3,368(2)
	- 1 Sr	3,54(2)	3,47(2)	3,66(1)	0,19	3,55(1)	3,551(2)
<b>Pt2</b>	- 1 As2	2,51(4)	2,48(3)	2,54(5)	0,06	2,51(3)	2,514(3)
	- 2 As1	2,525(1)	2,525(1)	2,525(1)	0	2,525(1)	2,524(1)
	- 2 As1	2,530(2)	2,528(3)	2,531(3)	0,003	2,530(1)	2,529(1)
	- 4 Sr	3,415(2)	3,389(2)	3,440(2)	0,051	3,414(1)	3,415(1)
	- 1 Sr	3,591(2)	3,591(2)	3,591(2)	0	3,591(2)	3,589(2)
<b>As1</b>	- 2 Pt2	2,525(8)	2,525(8)	2,525(8)	0	2,525(8)	2,524(1)
	- 2 Pt2	2,530(2)	2,528(3)	2,531(3)	0,003	2,530(1)	2,529(1)
	- 2 Sr	3,296(2)	3,296(2)	3,296(2)	0	3,296(2)	3,296(2)
	- 2 Sr	3,313(3)	3,299(4)	3,327(4)	0,028	3,313(2)	3,312(2)
<b>As2</b>	- 1 Pt1	2,50(4)	2,44(3)	2,53(6)	0,09	2,48(3)	2,486(6)
	- 1 Pt1	2,53(2)	2,50(2)	2,60(2)	0,10	2,56(1)	2,557(2)
	- 1 Pt1	2,62(2)	2,39(2)	2,90(2)	0,51	2,60(2)	2,601(2)
	- 1 Pt1	2,67(4)	2,64(3)	2,69(6)	0,05	2,66(3)	2,668(6)
	- 1 Pt2	2,51(4)	2,48(3)	2,54(5)	0,06	2,51(3)	2,514(3)
	- 2 Sr	3,28(3)	3,17(2)	3,41(2)	0,24	3,29(2)	3,284(4)
	- 2 Sr	3,54(3)	3,43(3)	3,60(3)	0,17	3,53(2)	3,537(4)

Die Raumtemperaturphase von SrPt<sub>2</sub>As<sub>2</sub> kristallisiert in einer orthorhombisch verzerrten CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-analogen Anordnung, der eine inkommensurable Modulation überlagert ist. Von der Modulation ist insbesondere die PtAs<sub>4</sub>-Tetraederschicht betroffen. Deren Atome Pt1 und As2 liegen auch weiterhin auf Splitlagen, die Besetzung wechselt jedoch periodisch mit der Wellenlänge der Modulation in Richtung der a-Achse und nicht, wie in der gemittelten Struktur, statistisch. Weiterhin ist diese Besetzungsmodulation von einer Auslenkungsmodulation überlagert, die mit Hilfe einer harmonischen Modulationswelle beschrieben werden kann. Die Modulation der PtAs<sub>4</sub>-Tetraederschicht hat Auswirkungen auf alle anderen Atome, die im geringen Maße auch eine Auslenkungsmodulation erfahren.

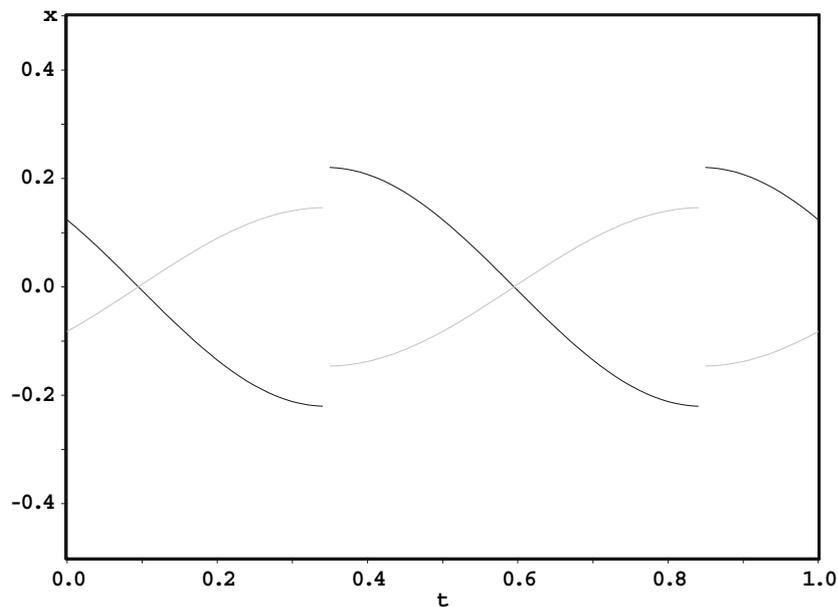
Die Darstellung der modulierten Struktur basiert auf den Koordinaten der gemittelten Struktur. Zusammen mit den Modulationsfunktionen können die Positionen der Atome in der modulierten Struktur ermittelt werden. Die Auslenkung eines Atoms  $v$  aus seiner mittleren Lage hängt von dem Argument  $\bar{x}_{4,v}$  der Modulationsfunktion  $u_v(\bar{x}_{4,v})$  ab und ist somit eine Funktion der Variablen  $t$ . Die Strukturparameter der modulierten Struktur und daraus abgeleitete Größen, wie z.B. Atomabstände, werden daher in einem Diagramm gegen  $t$  aufgetragen.

Sr, Pt2 und As1 sind nur in y-Richtung ausgelenkt. Die maximale Auslenkung beträgt beim Sr 0,04 Å, bei den beiden anderen Atomen 0,013 und 0,014 Å.

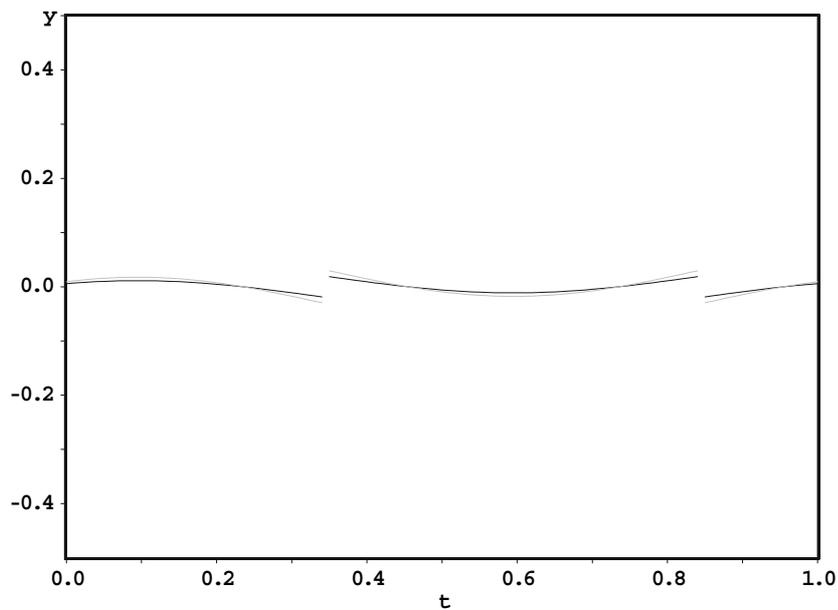
Die Auslenkungen von Pt1 und As2 in y-Richtung ist nur minimal verglichen mit denen in x- und z-Richtung. Die Abbildungen 5.8 bis 5.10 zeigen die  $t$ -Abhängigkeit der einzelnen Koordinaten jeweils für die Atome Pt1 und As2.

Die Auslenkung in y-Richtung ist nur minimal, in x-Richtung verläuft die Auslenkung gegenphasig und ist für Pt1 nur etwas größer. In z-Richtung ist sie wieder gleichphasig und ist beim Pt1 deutlich größer als beim As2.

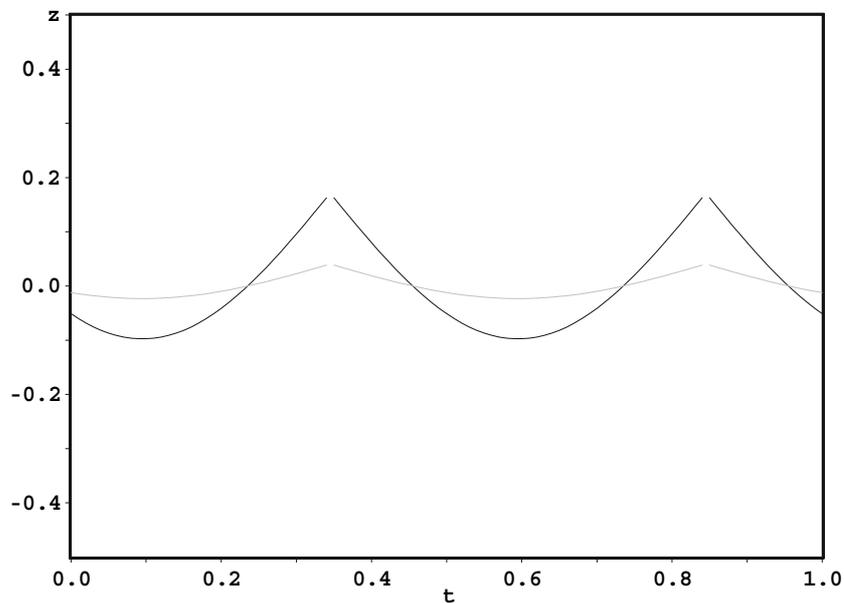
Vergleicht man die thermischen Auslenkungsparameter der Atome in der modulierten Struktur mit denen der gemittelten Struktur, so sind die  $U_{11}$ - und  $U_{22}$ -Werte von Pt1 und As2 zwar immer noch etwas erhöht, aber nicht mehr so extrem wie in der gemittelten Struktur.



**Abbildung 5.8:** Abhängigkeit der x-Koordinate von Pt1 (schwarz) und As2 (grau) von der Variablen  $t$ ; die Angabe der Auslenkung erfolgt in absoluten Koordinaten (in Å); an der Sprungstelle wechselt die Besetzung der Pt1- bzw. As2-Splitlage



**Abbildung 5.9:** Abhängigkeit der y-Koordinate von Pt1 und As2 von der Variablen  $t$ ; die Angabe der Auslenkung erfolgt in absoluten Koordinaten (in Å); an der Sprungstelle wechselt die Besetzung der Pt1- bzw. As2-Splitlage

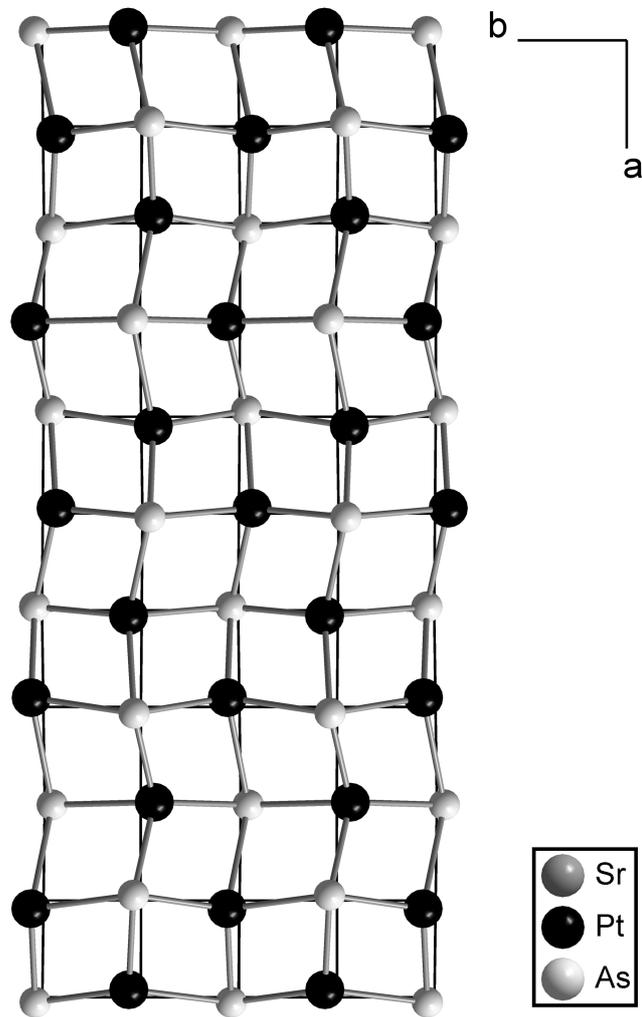


**Abbildung 5.10:** Abhängigkeit der z-Koordinate von Pt1 (schwarz) und As2 (grau) von der Variablen  $t$ ; die Angabe der Auslenkung erfolgt in absoluten Koordinaten (in Å); an der Sprungstelle wechselt die Besetzung der Pt1- bzw. As2-Splitlage

Die Differenz zwischen dem maximalen und minimalen Abstand ist ein Maß dafür, inwieweit ein Abstand von der Modulation betroffen ist.

Da die Atome der AsPt<sub>4</sub>-Tetraederschicht kaum moduliert sind, ist die Differenz zwischen maximalem und minimalem Abstand nur sehr gering. Die Sr-Pt1- und Sr-As2-Abstände zeigen wesentlich größere Differenzen. Am meisten unterscheiden sich die Pt1-As2-Abstände. Die Differenzen betragen hier 0,09 und 0,05 Å bei Pt1-As2-Abständen in y-Richtung und 0,1 und 0,51 Å in x-Richtung, die wesentlich stärker von der Modulation betroffen ist. Dabei beträgt der kürzeste Pt-As-Abstand 2,39 Å, er ist damit kürzer als die Summe der Kovalenzradien (2,51 Å). Jedoch wurden z.B. beim CaPtAs Pt-As-Abstände von 2,40 Å gefunden <sup>[94]</sup>.

Abbildung 5.11 zeigt einen Ausschnitt aus der PtAs<sub>4</sub>-Tetraederschicht der modulierten Struktur. Es ist die abwechselnde Besetzung der in Richtung der b-Achse aufgesplitteten Pt1- und As2-Atomlagen zu erkennen, sowie die Auslenkung der Atome in [100]-Richtung.



**Abbildung 5.11:** Ausschnitt aus der modulierten Struktur von  $\text{SrPt}_2\text{As}_2$ , Blick entlang  $[001]$ , Abbildung der modulierten  $\text{PtAs}_4$ -Tetraederschicht

## 5.2 Die Druckabhängigkeit der Modulation von SrPt<sub>2</sub>As<sub>2</sub>

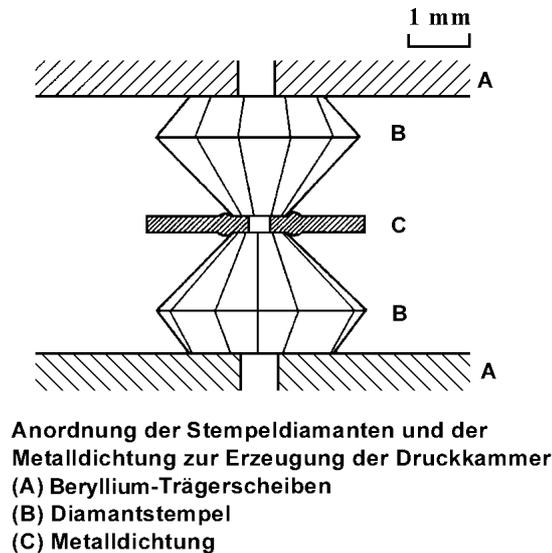
### 5.2.1 Die Diamantstempel-Hochdruckzelle

Diamant besitzt außergewöhnliche physikalische Eigenschaften. Seine elastischen Eigenschaften und die daraus resultierende enorm hohe mechanische Belastbarkeit, die hohe Wärmeleitfähigkeit bei gleichzeitig extrem niedriger thermischer Ausdehnung und sein chemisch inertes Verhalten sind ideale Voraussetzungen für seine vielseitige Anwendung als extrem belastbare Komponente zur Druckerzeugung <sup>[70,71,72]</sup>. Die Diamanten übernehmen jedoch nicht nur die Funktion der Kraftübertragung, sondern sind durch ihre Transparenz bezüglich eines weiten Bereiches des Spektrums elektromagnetischer Strahlung gleichzeitig auch als „Fenster“ zu verstehen.

Trotz der allgemeinen Kenntnis dieser einzigartigen Eigenschaften wurden erstmals 1950 Diamanten zur Druckerzeugung verwendet <sup>[73]</sup>. Die Geschichte und Entwicklung des damit entstandenen Konzepts der Diamantstempel-Zelle ist ausführlich in verschiedenen Übersichtsartikeln dargestellt <sup>[74,75,76]</sup>.

Die eigentliche Druckerzeugung in der Diamantstempel-Zelle erfolgt durch Kompression einer zylindrischen Druckkammer, die aus einem Bohrloch in einer Metalldichtung („gasket“) und den beiden Diamantoberflächen gebildet wird (Abbildung 5.11). Diese Druckkammer, die in der Regel 0,2 bis 0,4 mm im Durchmesser mißt, ist mit einem druckübertragenden Medium gefüllt, z.B. Ethanol-Methanol-Wasser-Gemisch für Drücke bis 100 kbar, für höhere Drücke verflüssigte Gase wie Stickstoff oder besser Edelgase <sup>[77,78]</sup>. Dieses komprimierte Medium bewirkt die eigentliche Druckübertragung auf die Probe im Innern der Druckkammer. Die Metalldichtung wird durch den Druck der Diamanten derart verformt, daß die Größe der Druckkammer abnimmt. Diese Volumenverkleinerung bei gleichzeitiger Kompression des Druckmediums bewirken die Druckerhöhung.

Die Kraftausübung auf die Diamanten erfolgt durch die Rahmenteile der Zelle mit unterschiedlichen Mechaniken zur Druckgenerierung bzw. Justiermöglichkeiten. Die Kraftübertragung auf die Diamanten erfolgt durch auch für Röntgenstrahlung transparente Beryllium-Trägerscheiben.



**Abbildung 5.12:** Anordnung der Diamanten in der Hochdruck-Zelle

Die Messung des Druckes erfolgt zumeist durch die Methode der laser-induzierten Fluoreszenz an Rubin <sup>[79,80]</sup>. Dabei wird die Verschiebung der roten Fluoreszenz-Linie unter Druck in Richtung höherer Wellenlängen ausgenutzt. Diese Verschiebung ist fast linear bis über 1 Mbar <sup>[81]</sup>. Es genügt dafür schon ein Kristall der Größenordnung von 10  $\mu\text{m}$ . Er beansprucht also nur wenig Platz und auch seine Wechselwirkung mit dem Röntgenstrahl kann vernachlässigt werden. Erforderlich für die Anregung der Fluoreszenz ist ein Laser, der im grünen oder blauen Bereich des sichtbaren Lichtes emittiert.

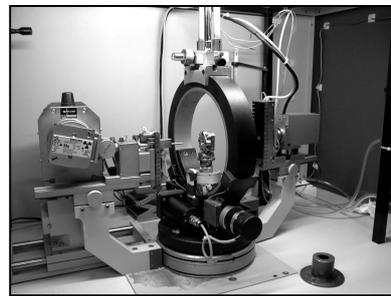
Eine weitere Methode zur Druckmessung ist die Verwendung eines inneren Standards. Dabei wird zusätzlich ein Einkristall einer Substanz mit in die Druckkammer eingebracht, dessen Druckabhängigkeit der Gitterkonstanten bekannt ist. Diese müssen allerdings bei jeder Messung zusätzlich bestimmt werden.

Bei der Messung eines Kristalls auf einem Vierkreisdiffraktometer müssen einige Punkte beachtet werden:

- Durch den nur etwa  $90^\circ$  großen Öffnungswinkel auf beiden Seiten der Druckzelle für den eintretenden Röntgenstrahl bzw. den gebeugten Sekundärstrahl können nur etwa 30 - 40 % des reziproken Raumes bei der Datensammlung gemessen werden.
- Die Reflexe können unter Umständen von Diamantreflexen überlagert werden, sie müssen dann manuell aus dem Datensatz gelöscht werden.

- Die Beryllium-Trägerscheiben erzeugen einen erhöhten Untergrund bei entsprechenden Winkeln (Pulverringe).
- Die gemessenen Reflexintensitäten müssen empirisch um die Absorption der Druckzelle korrigiert werden.

Bei der hier verwendeten Druckzelle vom Typ Mao-Bell-Druckzelle<sup>[82]</sup> - in etwas modifizierter Form - werden die zur Druckerzeugung notwendigen Kräfte mechanisch durch vier Schrauben erzeugt, welche die beiden Trägerplatten aus Stahl verbinden. Die Trägerplatten sind hier nicht rund wie bei der ursprünglichen Mao-Bell-Zelle, sondern beide quadratisch und um  $90^\circ$  gegeneinander gedreht angeordnet. Anstelle von Führungsstiften, die beide Platten zueinander ausrichten sollen, sitzen hier auf jeder Ecke der unteren Platte kleine Metallblöcke, die die obere Platte in die richtige Position bringen (siehe Abbildung 5.13).



**Abbildung 5.13:**

links: modifizierte Mao-Bell-Druckzelle (konstruiert von H. Ahsbals, Marburg)

rechts: Druckzelle auf dem Diffraktometer

Damit die Diamanten beim Aufbau des Druckes stets parallel zueinander geführt werden, werden die vier Schrauben durch einen Schraubmechanismus immer gleichzeitig und gleichmäßig angezogen.

Der Druck in der Zelle wurde durch die im vorherigen Abschnitt beschriebene Methode der laserinduzierten Fluoreszenz an Rubin gemessen. Dafür stand ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser mit einer Emission bei 532 nm zur Verfügung.

### 5.2.2 Messung der Druckabhängigkeit

Eine charakteristische Eigenschaft von inkommensurabel modulierten Strukturen ist die Temperatur- und Druckabhängigkeit des  $q$ -Vektors. Durch Temperaturänderung änderte sich bei SrPt<sub>2</sub>As<sub>2</sub> zwar der Wert des Koeffizienten  $\alpha$  des  $q$ -Vektors, ein „lock-in“-Übergang konnte aber nicht beobachtet werden <sup>[12]</sup>. Eine andere Möglichkeit zur Beeinflussung der Modulation ist eine Druckänderung. HELLMANN vermutete unter anderem einen Grund für die Modulation auch in der Größe des  $A$ -Atoms, hier Sr. Bei höheren Drücken ist eine Verkleinerung der Elementarzelle von SrPt<sub>2</sub>As<sub>2</sub> zu erwarten, so daß die Lücken, die die Sr-Atome in der CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Struktur einnehmen, kleiner werden sollten und damit auch günstiger.

Daher wurde ein kleiner Einkristall mit den Kantenlängen 0,09 x 0,06 x 0,02 mm ausgesucht, bei dem Satelliten-Reflexe zumindest auf dem verwendeten Vierkreisdiffraktometer nur in einer Richtung und zwar die der kürzesten Achse zu beobachten waren. Eine eventuell dennoch vorhandene Verzwilligung ist dann schon so gering, daß sie vernachlässigt werden kann. Dieser Kristall wurde zusammen mit einem kleinen kugelförmigen Rubin-Kristall zur Druckmessung in die Druckzelle gebracht.

Als druckübertragendes Medium wurde ein Gemisch aus Methanol, Ethanol und Wasser im Verhältnis 16 : 4 : 1 verwendet, was bis zu einem Druck von 100 - 110 kbar verwendet werden kann. Auf dem Vierkreisdiffraktometer wurden - anfangend bei 9,6 kbar - im Abstand von 5-10 kbar (siehe auch Abbildung 5.13) jeweils zunächst die Gitterkonstanten ermittelt. Die Komponente  $\alpha$  des  $q$ -Vektors konnte danach bestimmt werden, indem die Satelliten-Reflexe vom Diffraktometer zentriert und dann mit ungeradzahligen  $hkl$  indiziert wurden. Der druckabhängige Verlauf von  $\alpha$  ist in Abbildung 5.14 dargestellt, die Druckabhängigkeit der Gitterkonstanten in Abbildung 5.15

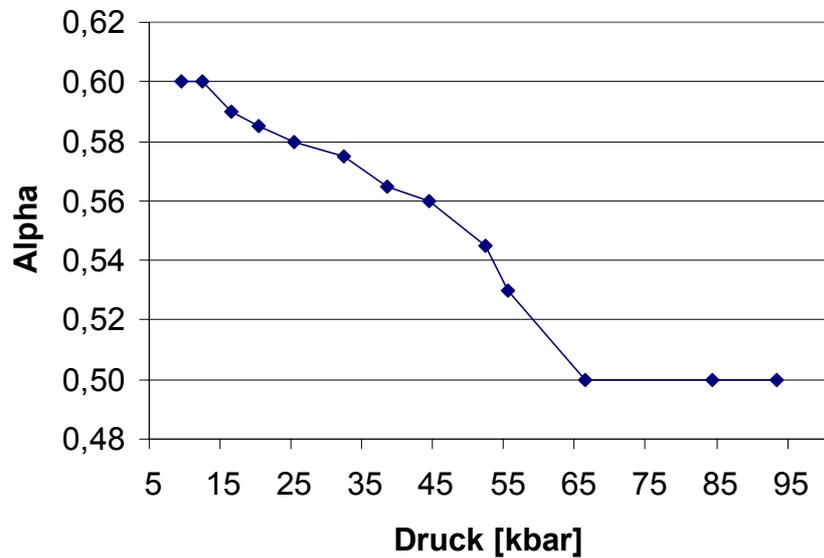


Abbildung 5.14: Druckabhängigkeit des Koeffizienten  $\alpha$  des  $q$ -Vektors

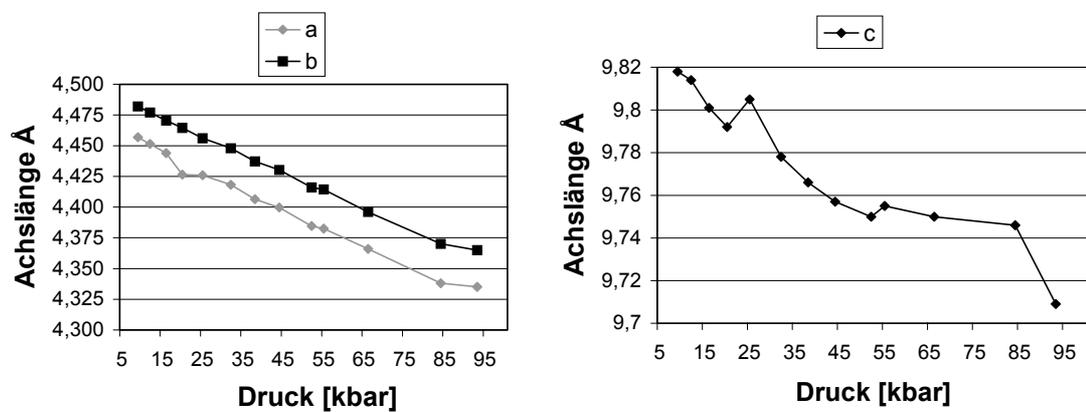


Abbildung 5.15: SrPt<sub>2</sub>As<sub>2</sub>

rechts: Druckabhängiger Verlauf der Länge der a- und b-Achse

(wegen Verdopplung von a ist ab ca. 66 kbar a/2 aufgetragen)

links: Druckabhängiger Verlauf der c-Achse

Mit steigendem Druck nahm mit dem Volumen der Elementarzelle auch der Wert für den Koeffizienten  $\alpha$  ab. Ab einem Druck von ca. 66 kbar veränderte sich  $\alpha$  nicht mehr, sondern blieb bei genau 0,5. Die Struktur hatte „eingelockt“, was zu einer Verdopplung

der a-Achse führte. Es fiel auf bei der Bestimmung der Elementarzelle, daß mit dem Übergang in die Lock-in-Phase die Gitterkonstanten nicht mehr so gut orthorhombisch verfeinert werden konnten; der Winkel  $\beta$  wich etwas mehr als die anderen von  $90^\circ$  ab, was auf das monokline Kristallsystem hinwies. Datensammlungen wurden bei ca. 66 und bei ca. 93 kbar durchgeführt. Nach der Absorptionskorrektur für die Druckzelle und der Datenreduktion kam im orthorhombischen Kristallsystem nur die Raumgruppe Pmmn in Frage, im monoklinen P2<sub>1</sub>/c. Der Versuch einer Strukturlösung in Pmmn mißlang. In der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c kristallisiert mit einer verdoppelten Achse auch die Raumtemperaturphase von LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> (siehe Kapitel 4). Daher wurde eine Verfeinerung mit diesen Lageparametern durchgeführt, dessen Ergebnisse in den Tabellen 5.5 und 5.6 aufgeführt sind. Da nur etwa 30 - 40 % des reziproken Raumes mit der Hochdruck-Zelle meßbar sind und dies maximal bis zu einem Winkel von  $2\theta = 50^\circ$ , standen zur Verfeinerung nur wenige Daten zur Verfügung. Schon bei der isotropen Behandlung der thermischen Auslenkungsparameter waren insgesamt 22 Parameter zu verfeinern. Aus diesem Grund konnten die Lageparameter nicht mit der gewünschten Genauigkeit bestimmt werden. Die angegebenen Gitterkonstanten resultieren aus einer Messung, bei der die für eine Verfeinerung ausgewählten Reflexe in acht äquivalenten Positionen auf dem Vierkreisdiffraktometer vermessen und diese dann gemittelt werden.

**Tabelle 5.5:** Strukturdaten der Hochdruck-Messungen von SrPt<sub>2</sub>As<sub>2</sub>

	66(5) kbar	93(5) kbar
Datensammlung	Stoe AED	Stoe AED
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c
Formeleinheiten/EZ	4	4
Gitterkonstanten		
a [Å]	9,750(12)	9,709(13)
b [Å]	4,396(4)	4,365(5)
c [Å]	8,732(32)	8,669(6)
$\beta$ [°]	90,35(18)	90,16(10)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	374,29	367,39

Dichte	11,138	11,347
Meßbereich	$3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$	$3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$
	$0 \leq h \leq 6, -5 \leq k \leq 5$	$-6 \leq h \leq 6, -5 \leq k \leq 5$
	$-5 \leq l \leq 5$	$-5 \leq l \leq 5$
Anzahl der Meßwerte	447	836
symmetrieunabhängig	202	203
mit $I \geq 2\sigma(I)$	115	118
R <sub>int</sub>	0,108	0,157
R <sub>1</sub> (R <sub>1</sub> für alle Reflexe)	0,132 (0,228)	0,125 (0,253)
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0,250	0,355
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	106,06	108,05

Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup>]:

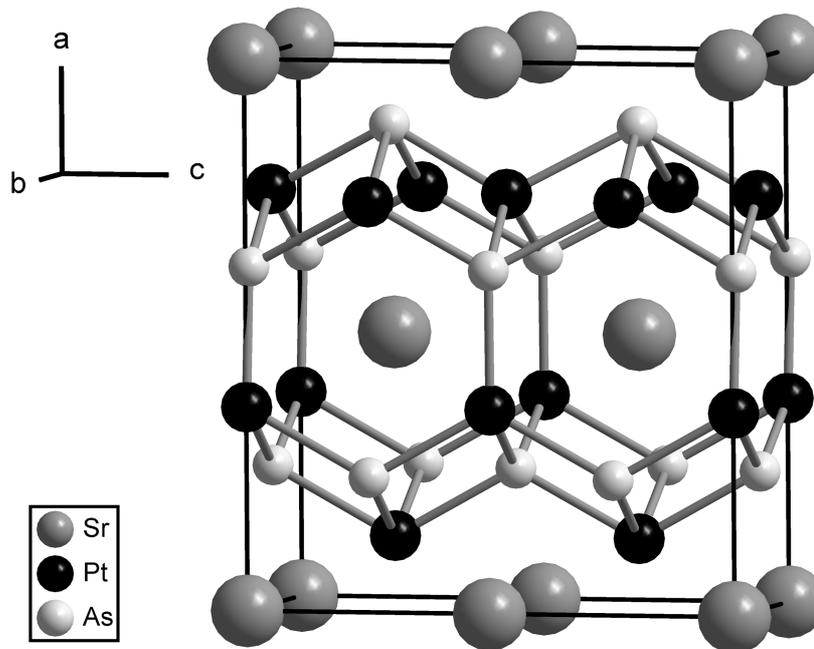
		66 kbar	93 kbar			66 kbar	93 kbar
4 Sr auf 4e	x	0,248(4)	0,250(5)	4 Pt1 auf 4e	x	0,122(2)	0,125(2)
	y	0,737(3)	0,743(3)		y	0,248(1)	0,248(1)
	z	0,126(3)	0,122(3)		z	0,376(1)	0,376(1)
	U <sub>iso</sub>	12(48)	23(54)		U <sub>iso</sub>	6(25)	34(28)
4 Pt2 auf 4e	x	0,499(2)	0,496(2)	4 As1 auf 4e	x	0,997(4)	0,995(4)
	y	0,182(2)	0,180(2)		y	0,244(3)	0,248(3)
	z	0,136(1)	0,136(1)		z	0,127(4)	0,131(3)
	U <sub>iso</sub>	108(29)	79(28)		U <sub>iso</sub>	17(52)	0 (59)
4 As2 auf 4e	x	0,376(6)	0,375(6)	4 As2 auf 4e	x	0,376(6)	0,375(6)
	y	0,212(4)	0,220(4)		y	0,212(4)	0,220(4)
	z	0,379(4)	0,373(4)		z	0,379(4)	0,373(4)
	U <sub>iso</sub>	233(7)	255(72)		U <sub>iso</sub>	233(7)	255(72)

**Tabelle 5.6:** Atomabstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]

	66 kbar	93 kbar		66 kbar	93 kbar
<b>Sr</b> - 1 As2	3,19(5)	3,20(4)	<b>Sr</b> - 1 Pt2	3,13(4)	3,06(4)
- 1 As2	3,28(3)	3,25(3)	- 1 Pt2	3,23(3)	3,24(3)
- 1 As2	3,42(3)	3,38(3)	- 1 Pt2	3,40(4)	3,35(5)
- 1 As2	3,49(5)	3,41(4)	- 1 Pt2	3,46(3)	3,43(3)
- 1 As1	3,22(6)	3,21(6)	- 1 Pt1	3,29(2)	3,26(2)
- 1 As1	3,24(4)	3,23(4)	- 1 Pt1	3,30(3)	3,32(3)
- 1 As1	3,27(5)	3,29(5)	- 1 Pt1	3,37(3)	3,35(3)
- 1 As1	3,31(5)	3,31(5)	- 1 Pt1	3,37(2)	3,31(2)
<b>Pt1</b> - 1 As2	2,48(6)	2,44(6)	<b>Pt2</b> - 1 As2	2,41(4)	2,36(4)
- 1 As1	2,47(2)	2,47(3)	- 1 As2	2,45(5)	2,38(5)
- 1 As1	2,48(3)	2,46(3)	- 1 As2	2,58(3)	2,59(3)
- 1 As1	2,50(2)	2,48(3)	- 1 As2	2,64(3)	2,67(3)
- 1 As1	2,51(5)	2,55(4)	- 1 Pt2	2,86(2)	2,83(2)
- 1 Sr	3,29(2)	3,26(2)	- 2 Pt2	2,97(2)	2,95(1)
- 1 Sr	3,30(3)	3,32(3)	- 1 Sr	3,13(4)	3,06(4)
- 1 Sr	3,37(3)	3,35(3)	- 1 Sr	3,23(3)	3,24(3)
- 1 Sr	3,37(2)	3,31(2)	- 1 Sr	3,40(4)	3,35(5)
			- 1 Sr	3,46(3)	3,43(3)
			$\delta_{11}$	121(2)	122(2)
			$\delta_{12}$	121(2)	120(2)
			$\varepsilon_1$	91(1)	92(1)
				- 110(1)	- 111(1)
<b>As1</b> - 1 Pt1	2,48(3)	2,46(3)	<b>As2</b> - 1 Pt2	2,41(4)	2,36(4)
- 1 Pt1	2,47(2)	2,47(3)	- 1 Pt2	2,45(5)	2,38(5)
- 1 Pt1	2,50(2)	2,48(3)	- 1 Pt1	2,48(6)	2,44(6)
- 1 Pt1	2,51(5)	2,55(4)	- 1 Pt2	2,58(3)	2,59(3)

- 1 Sr	3,22(6)	3,21(6)	- 1 Pt2	2,64(3)	2,67(3)
- 1 Sr	3,24(4)	3,23(4)	- 1 Sr	3,19(5)	3,20(5)
- 1 Sr	3,27(5)	3,29(5)	- 1 Sr	3,28(3)	3,25(3)
- 1 Sr	3,31(5)	3,31(5)	- 1 Sr	3,42(3)	3,38(3)
$\delta_{21}$	122(2)	120(2)	- 1 Sr	3,49(5)	3,41(4)
$\delta_{22}$	124(2)	124(2)			
$\varepsilon_2$	102(1)	102(1)			
	- 104(1)	- 105(1)			

SrPt<sub>2</sub>As<sub>2</sub> zeigt zwischen 55 und 66 kbar eine Phasenumwandlung und kristallisiert im Druckbereich von 66 bis 93 kbar isotyp zu RT-EuPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> und RT-LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> in einer monoklinen Verzerrungsvariante des CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Typs (siehe Kapitel 4.1). Der genaue Druck, bei dem die Umwandlung in die monokline Phase stattfindet, ist nicht bekannt, liegt jedoch im Bereich zwischen 55 und 66 kbar. Die Struktur ist in Abbildung 5.16 dargestellt.



**Abbildung 5.16:** Struktur der Hochdruckphase von SrPt<sub>2</sub>As<sub>2</sub>

Die Elementarzelle ist - bezogen auf die modulierte Raumtemperaturphase - verdoppelt, gleich geblieben sind die sich längs [100] abwechselnden PtAs<sub>4</sub>- und AsPt<sub>4</sub>-Tetraederschichten. Jedes Atom ist auch hier nur von andersnamigen Atomen umgeben. Somit wird ein dreidimensionales starres kovalentes Pt-As-Gerüst aufgebaut, in dessen Lücken die Sr-Atome sitzen. Die Umgebung des Sr besteht aus zwei verzerrten quadratischen Antiprismen und ergibt wieder die Koordinationszahl 16.

Die gesplitteten Atomlagen der PtAs<sub>4</sub>-Tetraederschicht werden hier streng abwechselnd besetzt. Nach zwei CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Zellen erreicht man wieder Identität. Bezogen auf die Elementarzelle der modulierten Struktur entspricht dies einer Modulationswellenlänge von 2.

Die monokline Verzerrung entsteht durch eine Auslenkung der Lageparameter der PtAs<sub>4</sub>-Tetraederschicht senkrecht zur Aufsplittungsrichtung, also hier entlang der c-Achse.

In Tabelle 5.7 sind die Abweichungen der Lageparameter y und z der Atome von den „idealen“ Lageparametern der CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Struktur aufgeführt und den Abweichungen bei RT-EuPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> und RT-LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> gegenübergestellt. Die „idealen“ Lageparameter geben die Beschreibung der CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Struktur in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c wieder und lassen sich nach Verschiebung des Ursprungs um (0, 1/2, 1/2) und durch Transformation zweier Achsen (a' = c, b' = b, c' = 2a) darstellen. Der x-Parameter ist in beiden Raumgruppen frei, daher ist ein direkter Vergleich nicht sinnvoll.

**Tabelle 5.7:** „Ideale“ und experimentelle Lageparameter bei SrPt<sub>2</sub>As<sub>2</sub> im Vergleich zu RT- EuPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> und RT-LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>

	66 kbar			93 kbar		EuPt <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> *	LaPt <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> *
	y <sub>ideal</sub>	y <sub>exp</sub>	Δy	y <sub>exp</sub>	Δy	Δy	Δy
Sr	0,75	0,737	<b>0,013</b>	0,743	<b>0,007</b>	<b>0,009</b>	<b>0,005</b>
Pt1	0,75	0,748	<b>0,002</b>	0,748	<b>0,002</b>	<b>0,013</b>	<b>0,006</b>
Pt2	0,75	0,682	<b>0,068</b>	0,680	<b>0,070</b>	<b>0,073</b>	<b>0,054</b>
As1	0,75	0,744	<b>0,006</b>	0,748	<b>0,002</b>	<b>0,015</b>	<b>0,008</b>
As2	0,75	0,712	<b>0,038</b>	0,720	<b>0,030</b>	<b>0,062</b>	<b>0,038</b>

	66 kbar			93 kbar		EuPt <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> *	LaPt <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> *
	Z <sub>ideal</sub>	Z <sub>exp</sub>	$\Delta z$	Z <sub>exp</sub>	$\Delta z$	$\Delta z$	$\Delta z$
Sr	0,125	0,126	<b>0,001</b>	0,122	<b>0,003</b>	<b>0,005</b>	<b>0,002</b>
Pt1	0,125	0,124	<b>0,001</b>	0,124	<b>0,001</b>	<b>0,004</b>	<b>0,002</b>
Pt2	0,375	0,364	<b>0,011</b>	0,364	<b>0,011</b>	<b>0,016</b>	<b>0,012</b>
As1	0,375	0,373	<b>0,002</b>	0,369	<b>0,006</b>	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>
As2	0,125	0,121	<b>0,004</b>	0,127	<b>0,002</b>	<b>0,017</b>	<b>0,012</b>

\* bei EuPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> und LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> beziehen sich die Werte auf die Abweichungen für Eu/La und Ge

Auch bei der Hochdruckphase von SrPt<sub>2</sub>As<sub>2</sub> sind insbesondere die y- Koordinaten von Pt2 und As2 von der monoklinen Verzerrung betroffen, wobei die Werte der Abweichungen für Pt2 mit denen bei RT-EuPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, für As2 eher mit den Werten für das Ge2 bei RT-LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> vergleichbar sind . Die Abweichungen der z-Koordinaten sind nur beim Pt2 signifikant und etwas geringer als die bei den beiden Germaniden.

Bei Normaldruck und im Bereich bis 55 kbar sind bei SrPt<sub>2</sub>As<sub>2</sub> diese beiden Atome der PtAs<sub>4</sub>-Tetraederschicht von der Modulation betroffen. Das macht sich in der Hochdruckphase noch bei den gegenüber den anderen Atomen erhöhten thermischen Auslenkungsparametern bemerkbar. Insbesondere diese Schicht ist für die monokline Verzerrung verantwortlich.

Durch die unterschiedliche Auslenkung der Pt2- und As2-Atome werden die Tetraederwinkel erheblich verzerrt, so daß die im CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Typ gleich langen Pt-As-Abstände der PtAs<sub>4</sub>-Tetraederschicht in längere und kürzere aufspalten. Bei 66 kbar ist die Differenz zwischen den beiden kürzeren Pt-As-Abstände mit 2,41 und 2,45 Å und die beiden längeren mit 2,58 und 2,64 Å schon sehr viel größer als die Aufspaltung der Pt-Ge-Abstände bei RT-EuPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> und RT-LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, bei 93 kbar ist dies mit 2,36/2,38 Å und 2,59/2,67Å noch erheblich stärker der Fall.

Die Pt-As-Abstände in der AsPt<sub>4</sub>-Tetraederschicht, gebildet aus Pt1- und As1-Atomen, liegen mit 2,47 bis 2,51Å bei 66 kbar und 2,46 bis 2,55 Å bei 93 kbar noch im Bereich der Kovalenzradiensumme von 2,51 Å bei Normaldruck.

Die Verschiebung der Atome der PtAs<sub>4</sub>-Tetraederschicht bewirkt auch hier, wie bei RT-EuPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> und RT-LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, eine signifikante Aufspaltung der Abstände der Sr-Atome

zu Pt<sub>2</sub> und As<sub>2</sub> in zwei längere und zwei kürzere, während die Abstandsdifferenzen zu Pt<sub>1</sub> und As<sub>1</sub> deutlich kleiner sind. Bei 93 kbar liegen alle Sr-Pt-Abstände unterhalb der Radiensumme von 3,45 Å (bei Normaldruck), bei den Sr-As-Abständen sind nur die zwei längeren Abstände zum As<sub>2</sub> größer als die Radiensumme von 3,36 Å.

Es ergibt sich durch die Verschiebung der y- und z-Koordinaten gegenüber den idealen Parametern auch bei der Hochdruckphase von SrPt<sub>2</sub>As<sub>2</sub> eine Rotation des Koordinationspolyeders der Sr-Atome um die c-Achse, die wie bei RT-EuPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> und RT-LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> gerichtet ist und aus Abbildung 4.2 in Kapitel 4.1 entnommen werden kann.

## 6. Stapelvarianten mit BaAl<sub>4</sub>-analogen Bauelementen

Neben den in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Besetzungs- und Verzerrungsvarianten von BaAl<sub>4</sub> existieren auch weitere Strukturen der Zusammensetzung  $AM_2X_2$ , die als Stapelvarianten von BaAl<sub>4</sub> bezeichnet werden können.

Zum einen ist es möglich, CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>- und ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Einheiten miteinander zu kombinieren. So wechseln sich beispielsweise im BaMg<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub><sup>[10]</sup> in Richtung der c-Achse ein CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Block mit einem ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Block ab; beim BaCu<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub><sup>[36]</sup> folgen auf einen ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Block zwei CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Bauelemente.

In der Kristallstruktur einer der beiden BaPd<sub>2</sub>As<sub>2</sub>-Modifikationen (BaPd<sub>2</sub>As<sub>2</sub>(2))<sup>[37]</sup> folgen in Richtung der c-Achse auf zwei CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Einheiten eine CeMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Einheit<sup>[83]</sup>. In diesem Typ kristallisieren auch die Verbindungen CaPt<sub>2</sub>P<sub>2</sub> und EuPt<sub>2</sub>P<sub>2</sub><sup>[84]</sup>. Allerdings weicht bei diesen Verbindungen die Stöchiometrie aufgrund einer Unterbesetzung einer P-Punktlage etwas von 1 : 2 : 2 ab.

Weiterhin gibt es eine Vielzahl von Stapelvarianten, die neben BaAl<sub>4</sub>-Einheiten auch andersartige Strukturelemente enthalten, wobei die 1 : 2 : 2-Stöchiometrie aber nicht mehr erhalten bleibt. Die Kombination von unterschiedlich großen BaAl<sub>4</sub>-Einheiten mit AlB<sub>2</sub>-Teilstücken führt beispielsweise zum BaCuSn<sub>2</sub>-Typ<sup>[85]</sup> und zu der Struktur U<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>Si<sub>4</sub><sup>[86]</sup>. Eu<sub>2</sub>Pt<sub>7</sub>AlP<sub>~3</sub><sup>[87]</sup> und isotype Verbindungen kristallisieren in einer Variante, in der CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>- und Cu<sub>3</sub>Au-Segmente gestapelt sind. Durch Stapelung von ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Blöcken und Einheiten der Cu-Elementstruktur gelangt man zu BaCu<sub>6</sub>P<sub>2</sub><sup>[88]</sup> oder zum CeRe<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>-Typ<sup>[89]</sup>. Die Kristallstruktur von YIrGe<sub>2</sub><sup>[90,91]</sup> setzt sich schließlich aus Blöcken des ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Typs sowie der ScRhSi<sub>2</sub>-Struktur<sup>[41]</sup> zusammen.

Diese Beispiele zeigen, wie vielfältig die Varianten der BaAl<sub>4</sub>-Strukturen sind, denen das Bestreben der M-Atome gemein ist, möglichst ideale Tetraeder aus X-Atomen zu zentrieren oder aber in pyramidalen Koordination (MX)-Raumnetze zu bilden. Oft ist dies jedoch nur durch Verzerrung von Bindungswinkeln, Kombination mit Bauteilen anderer Strukturen oder verschiedenartiger Atomanordnungen zu erreichen.

## 6.1 Die Verbindung SmPt<sub>2</sub>P<sub>1,5</sub>

Die Synthese von SmPt<sub>2</sub>P<sub>1,5</sub> erfolgte aus Gemengen der Elemente mit einer der Formel entsprechenden Zusammensetzung in Korund-Tiegeln (Vorreaktion 15 h bei 700°C, jeweils 60 h bei 900°C und 1100°C, dann 300 h bei 1050°C).

Es entstanden graue, feinkristalline Pulver, die unempfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit sind.

Die Auswahl eines geeigneten Einkristalls erwies sich als schwierig, da die Kristalle der zu untersuchenden Verbindung nur sehr klein und empfindlich gegen mechanische Belastung sind. Dies zeigten Drehkristallaufnahmen, auf denen nur diffuse oder zumindest stark verbreiterte Reflexe zu beobachten waren.

Schließlich gelang es, einen plättchenförmigen Einkristall zu isolieren, dessen Qualität und Größe ausreichend für eine Röntgenstrukturbestimmung auf einem Diffraktometer mit Flächenzähler war.

Die Struktur konnte in der Raumgruppe I4/mmm mit den Lageparametern der bereits bekannten isotypen Verbindungen CaPt<sub>2</sub>P<sub>1,43</sub>, EuPt<sub>2</sub>P<sub>1,62</sub> und LaPt<sub>2</sub>P<sub>1,44</sub> problemlos verfeinert werden. Die Freigabe der Besetzungsdichte ergab analog zu diesen Verbindungen eine Unterbesetzung der P1-Punktlage und die Zusammensetzung SmPt<sub>2</sub>P<sub>1,5</sub>. Die Strukturdaten sind in Tabelle 6.1 und die berechneten Atomabstände sowie einige Bindungswinkel in Tabelle 6.2 zusammengestellt.

Pulverdiagramme enthielten vorwiegend Linien von SmPt<sub>2</sub>P<sub>1,5</sub>, aber auch von den bereits bekannten Verbindungen PtP<sub>2</sub> und SmPtP. Einige schwächere Pulverlinien konnten keiner bisher bekannten Verbindung zugeordnet werden.

**Tabelle 6.1:** Strukturdaten der Verbindung SmPt<sub>2</sub>P<sub>1,5</sub>

Datensammlung	Stoe IPDS			
Raumgruppe	I4/mmm			
Formeleinheiten/EZ	4			
Gitterkonstanten				
a [Å]	4,131(1)			
c [Å]	19,086(4)			
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	325,71			
röntg. Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	11,970			
Meßbereich	2θ ≤ 66°			
	-6 ≤ h ≤ 6, -6 ≤ k ≤ 6, -28 ≤ l ≤ 28			
Anzahl der Meßwerte	2268			
symmetrieunabhängig	222			
mit I ≥ 2σ(I)	212			
R <sub>int</sub>	0,111			
R <sub>1</sub> (R <sub>1</sub> für alle Reflexe)	0,049 (0,050)			
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0,138			
Absorptionskorrektur	X-Shape mit symmetrieäquivalenten Reflexen			
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	103,92			
Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter [pm <sup>2</sup> ]: U <sub>12</sub> = U <sub>13</sub> = U <sub>23</sub> = 0				
besetzte Punktlagen	4c (0, 1/2, 0)	4d (0, 1/2, 1/4)	4e (0, 0, z)	
	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>
4 Sm auf 4e	0,3715(1)	107(5)	U <sub>11</sub>	171(7)
4 Pt1 auf 4e	0,1961(1)	131(5)	U <sub>11</sub>	171(6)
4 Pt2 auf 4c	0	129(6)	135(6)	192(6)
2,0(2) P1 auf 4d	0,25	219(55)	U <sub>11</sub>	133(68)
4 P2 auf 4e	0,0741(4)	129(22)	U <sub>11</sub>	133(30)

**Tabelle 6.2:** Atomabstände [Å] und Winkel [°]

<b>Sm</b>	-	4 P2	3,100(3)		
	-	2 P1	3,105(1)		
	-	4 Pt1	3,193(1)		
	-	4 Pt2	3,207(1)		
	-	1 Pt1	3,347(2)		
<b>Pt1</b>	-	2 P1	2,308(1)	<b>Pt2</b>	- 4 P2
	-	1 P2	2,328(8)		- 4 Pt2
	-	4 Sm	3,193(1)		- 4 Sm
	-	1 Sm	3,347(2)	2 ∠ P2 - Pt2 - P2	68,82(32)
				2 ∠ P2 - Pt2 - P2	111,18(32)
<b>P1</b>	-	4 Pt1	2,308(1)	<b>P2</b>	- 1 Pt1
	-	2 P1	2,921(1)		- 4 Pt2
	-	4 Sm	3,105(1)		- 1 P2
4 ∠ Pt1 - P1 - Pt1			101,46(2)		- 4 Sm
2 ∠ Pt1 - P1 - Pt1			127,05(6)	4 ∠ Pt1 - P2 - Pt2	124,41(16)
				4 ∠ Pt2 - P2 - Pt2	71,38(15)

SmPt<sub>2</sub>P<sub>1,5</sub> ist isotyp zur tetragonal innenzentriert kristallisierenden BaPd<sub>2</sub>As<sub>2</sub>-Modifikation, wobei allerdings die Halbbesetzung der P1-Punktlage zu einer von 1 : 2 : 2 abweichenden Stöchiometrie führt.

Die Struktur läßt sich, wie Abbildung 6.1 zeigt, als Stapelvariante vom CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Typ beschreiben. Bei CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> wechseln sich in Richtung der c-Achse BeGe<sub>4</sub>- mit GeBe<sub>4</sub>-Tetraederschichten ab, wobei in letzteren Be quadratisch-pyramidal koordiniert wird. Die Schichten sind so angeordnet, daß nur kurze Be-Ge-Abstände, nicht aber solche zwischen den Ge-Atomen möglich sind. Die CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-analogen Baueinheiten umfassen jeweils die Hälfte der Elementarzelle von SmPt<sub>2</sub>P<sub>1,5</sub> und sind um eine halbe ab-Flächendiagonale gegeneinander verschoben. Somit bleibt zwar die leicht

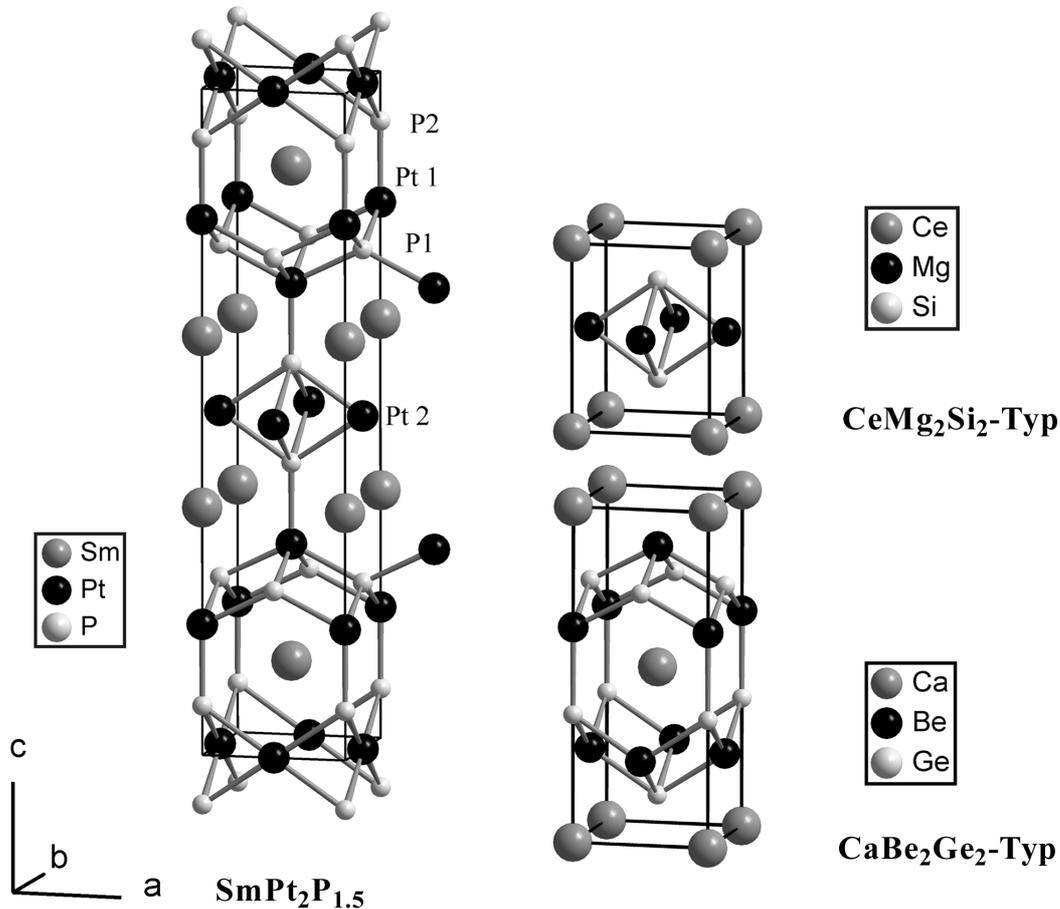
abgeflachte PPt<sub>4</sub>-Tetraederschicht mit quadratisch-pyramidal von P koordinierten Pt-Atomen erhalten, doch die Pt<sub>2</sub>-Atome an der Grenze gegeneinander verschobener Blöcke haben nur eine planare Umgebung von vier P-Atomen. Im CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Typ würde man an dieser Stelle eine Schicht von PtP<sub>4</sub>-Tetraedern finden. Dadurch kommt eine von Sm-Atomen begrenzte, je eine Formeleinheit enthaltende Atomanordnung zustande, die in den tetragonal primitiv kristallisierenden Verbindungen BaPd<sub>2</sub>P<sub>2</sub> bzw. BaPd<sub>2</sub>As<sub>2</sub>(1) als eigenständige Struktur auftritt und als CeMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Typ bezeichnet wird.

Wie im CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Typ liegt auch in der Struktur von SmPt<sub>2</sub>P<sub>1,5</sub> ein *MX*-Raumnetz vor, in dem Pt ausschließlich von P-Atomen und umgekehrt umgeben wird. Dadurch sind kurze P-P-Abstände, wie sie im ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Typ auftreten können, nicht möglich, der kürzeste P-P-Abstand beträgt hier 2,83 Å. Pt<sub>1</sub> ist quadratisch-pyramidal von 5 P-Atomen umgeben, wobei die Abstände mit 2,31 bzw. 2,33 Å deutlich unterhalb der Summe der Kovalenzradien ( $\sum r_{\text{kov}} = 2,40 \text{ \AA}$ ) liegen.

Das Pt<sub>2</sub>-Atom ist planar von vier P<sub>2</sub>-Atomen umgeben, deren Abstand im Vergleich zu dem mittleren Pt<sub>1</sub>-P-Abstand um 0,19 Å größer ist. Dies könnte auf eine verstärkte Anziehung der betreffenden P-Atome durch Pt<sub>1</sub> zurückzuführen sein, um so möglichst wenig verzerrte quadratische Pyramiden um Pt<sub>1</sub> aufzubauen<sup>[84]</sup>.

Nach PARTHÉ et al. sind bei BaAl<sub>4</sub>-Strukturvarianten Übergangsmetall-Übergangsmetall-Bindungen verboten<sup>[8]</sup>. Wahrscheinlich aus diesem Grund treten in dem CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-analogen Block keine Pt-Pt-Bindungen auf. Im CeMg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-analogen Bauelement wird Pt<sub>2</sub> von vier weiteren Pt<sub>2</sub>-Atomen quadratisch planar umgeben. Die Abstände sind mit 2,92 Å größer als im metallischen Platin (2,78 Å), womit die Metall-Metall-Wechselwirkungen als schwach bezeichnet werden können.

Das Koordinationspolyeder um das Sm wird von zwei um 45° gegeneinander gedrehten tetragonalen Prismen aufgebaut, die jeweils von vier Pt<sub>1</sub> bzw. P<sub>2</sub> in der Basis- sowie vier Pt<sub>2</sub> bzw. 2 P<sub>1</sub> in der Deckfläche gebildet werden. Ein weiteres Pt<sub>1</sub>-Atom mit einem etwas größeren Abstand vervollständigt die Umgebung, so daß letztlich – bei vollbesetzten Punktlagen – eine Koordinationszahl von 17 wie bei CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> resultiert.



**Abbildung 6.1:** Gegenüberstellung von  $\text{SmPt}_2\text{P}_{1,5}$ ,  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  und  $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$

Der Abstand Pt1-P2 kann als Maß für den Einfluß der *A*-Atomgröße auf den Abstand zwischen den Schichten genommen werden. Während dieser bei  $\text{EuPt}_2\text{P}_{1,62}$  dem Pt1-P1-Abstand (2,32 Å) entspricht und damit die quadratische Pyramide unverzerrt ist, ist er bei  $\text{CaPt}_2\text{P}_{1,43}$  aufgrund des kleineren Radius von Ca kürzer (2,27 Å) und bei  $\text{LaPt}_2\text{P}_{1,44}$  länger (2,38 Å). Bei  $\text{SmPt}_2\text{P}_{1,5}$  ist der Pt1-P2-Abstand mit 2,33 Å zwar geringfügig größer als Pt-P1 mit 2,31 Å, läßt sich vom Zahlenwert aber noch am ehesten mit der Eu-Verbindung vergleichen.

Die Unterbesetzung der P1-Punktlage wird vermutlich durch mehrere Faktoren beeinflusst. Einerseits schrumpft das Volumen der Elementarzelle mit abnehmendem Radius des *A*-Elements und ein Vergleich von  $\text{CaPt}_2\text{P}_{1,43}$  mit  $\text{EuPt}_2\text{P}_{1,62}$  ergibt, daß der

P-Gehalt mit steigendem Elementarzellvolumen zunimmt. Aber schon LaPt<sub>2</sub>P<sub>1,44</sub> zeigt, daß dieser geometrische Effekt nicht die einzige Ursache sein kann, weil das Volumen der Elementarzelle (334,7 Å<sup>3</sup>) das von EuPt<sub>2</sub>P<sub>1,62</sub> (328,2 Å<sup>3</sup>) übersteigt, die P-Punktlage aber merklich geringer besetzt ist. SmPt<sub>2</sub>P<sub>1,5</sub> liegt mit seinem P-Gehalt zwischen der La- und Eu-Verbindung. Das Elementarzellvolumen (325,7 Å<sup>3</sup>) ist jedoch gut mit dem von EuPt<sub>2</sub>P<sub>1,62</sub> zu vergleichen. Aus diesem Grund wäre es wünschenswert, die Elementarzellvolumina und den P-Anteil der isotypen Verbindungen mit Ce, Pr und Nd als A-Element mit Einkristalldaten zu bestimmen, um zu prüfen, ob Korrelationen zu erkennen sind. Dies auch deshalb, weil das von HELLMANN<sup>[12]</sup> aus Pulverdaten bestimmte Volumen von SmPt<sub>2</sub>P<sub>1,5</sub> um 1,8 % kleiner ist als das nun aus Einkristalldaten ermittelte. Eine erneute Bestimmung der Gitterkonstanten aus Pulverdaten (siehe Anhang Pulverdiagramme) ergab Werte, die mit denen von HELLMANN übereinstimmen.

## 6.2 Die Verbindung SmPt<sub>3</sub>P<sub>1,5</sub>

Durch Umsetzen eines Elementgemenges der Zusammensetzung SmPt<sub>2</sub>P<sub>1,5</sub> in einer NaCl/KCl -Schmelze (1 : 1) bei 1100° konnten nach Weglösen der Salze mit Wasser leicht gelblich metallisch glänzende tafelförmige Kristalle erhalten werden. Alle untersuchten Kristalle wiesen auf Schwenkaufnahmen relativ breite Reflexprofile auf. Schließlich gelang es einen Einkristall zu isolieren, dessen Qualität – insbesondere die Reflexbreiten - ausreichend für eine Röntgenstrukturbestimmung war. Eine erste Untersuchung mittels Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen ergab tetragonale Symmetrie und ein innenzentriertes Gitter mit zwei kurzen und einer relativ langen c-Achse. Eine Messung auf dem Vierkreisdiffraktometer bestätigte die tetragonale Symmetrie sowie die Innenzentrierung. Die Gitterkonstanten sind in Tabelle 6.3 angegeben.

Die Struktur konnte in der Raumgruppe I4<sub>1</sub>/amd mit Hilfe Direkter Methoden und anschließender Differenzfourier-Synthesen zur Lokalisierung der P-Atome gelöst werden. Die Freigabe der Besetzungsdichten für die P-Atome ergab keine Unterbesetzung.

Die Strukturdaten sind in Tabelle 6.3 und die berechneten Atomabstände sowie einige Bindungswinkel in Tabelle 6.4 zusammengestellt.

Als Pulver konnte diese Verbindung bisher noch nicht dargestellt werden. Sie konnte auch nicht den verbleibenden Fremdlinien in den Pulverproben von SmPt<sub>2</sub>P<sub>1,5</sub> aus Kapitel 6.1 zugeordnet werden.

**Tabelle 6.3:** Strukturdaten der Verbindung SmPt<sub>3</sub>P<sub>1,5</sub>

Datensammlung	Stoe AED
Raumgruppe	I4 <sub>1</sub> /amd
Formeleinheiten/EZ	8
Gitterkonstanten	
a [Å]	4,095(1)
c [Å]	45,313(9)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	759,85
röntg. Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	13,673
Meßbereich	3° ≤ 2θ ≤ 70°
	-6 ≤ h ≤ 4, -6 ≤ k ≤ 4, 0 ≤ l ≤ 72
Anzahl der Meßwerte	1754
symmetrieunabhängig	523
mit I ≥ 2σ(I)	328
R <sub>int</sub>	0,220
R <sub>1</sub> (R <sub>1</sub> für alle Reflexe)	0,049 (0,076)
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0,154
Absorptionskorrektur	Ψ-Scan
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	125,72

Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup>]: U<sub>12</sub> = U<sub>13</sub> = U<sub>23</sub> = 0

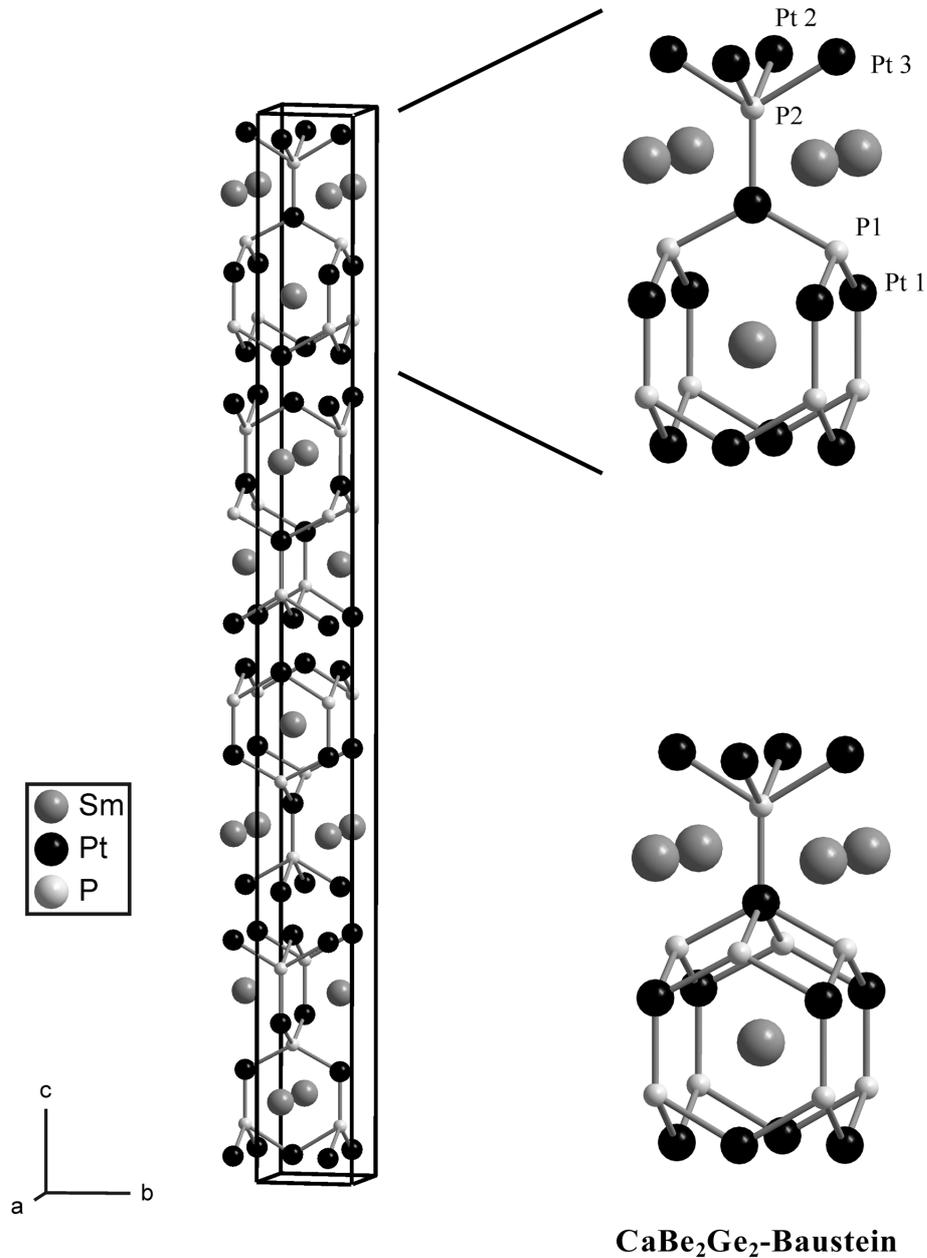
besetzte Punktlagen	4b (0, 1/4, 3/8)	8e (0, 1/4, z)			
	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	
8 Sm auf 8e	0,6745(1)	103(11)	121(12)	89(4)	
8 Pt1 auf 8e	0,6009(1)	125(9)	105(8)	100(4)	
8 Pt2 auf 8e	0,7739(1)	126(10)	124(10)	106(4)	
8 Pt3 auf 8e	0,4778(1)	190(10)	85(8)	95(4)	
4 P1 auf 4b	0,3750	150(46)	U <sub>11</sub>	58(24)	
8 P2 auf 8e	0,5499(1)	185(59)	60(50)	66(18)	

**Tabelle 6.4:** Atomabstände [Å] und Winkel [°]

<b>Sm</b>	-	2 P1	3,038(1)	<b>Pt1</b>	-	1 P2	2,311(6)
	-	2 Pt2	3,106(1)		-	2 P1	2,321(1)
	-	4 Pt1	3,116(1)		-	4 Sm	3,116(1)
	-	4 P2	3,120(3)		-	1 Sm	3,338(2)
	-	2 Pt3	3,164(1)		-	4 Pt1	3,629(1)
	-	1 Pt1	3,338(2)	2 ∠ P1 - Pt1 - P2			118,11(2)
				1 ∠ P1 - Pt1 - P1			123,78(4)
<b>P1</b>	-	4 Pt1	2,321(1)	<b>Pt2</b>	-	2 P2	2,361(3)
	-	4 Sm	3,038(1)		-	4 Pt3	2,897(1)
4 ∠ Pt1 - P1 - Pt1			102,83(2)		-	2 Pt3	2,927(1)
2 ∠ Pt1 - P1 - Pt1			123,78(4)		-	2 Pt2	2,982(1)
					-	2 Sm	3,106(1)
<b>P2</b>	-	1 Pt1	2,311(6)	<b>Pt3</b>	-	2 P2	2,400(3)
	-	2 Pt2	2,361(3)		-	2 Pt3	2,873(1)
	-	2 Pt3	2,400(3)		-	4 Pt2	2,897(1)
	-	4 Sm	3,120(3)		-	2 Pt2	2,927(1)
					-	2 Sm	3,164(1)

SmPt<sub>3</sub>P<sub>1,5</sub> kristallisiert in einem neuen Strukturtyp, der sich auch vom CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Typ ableiten läßt und in Abbildung 6.2 dargestellt ist.

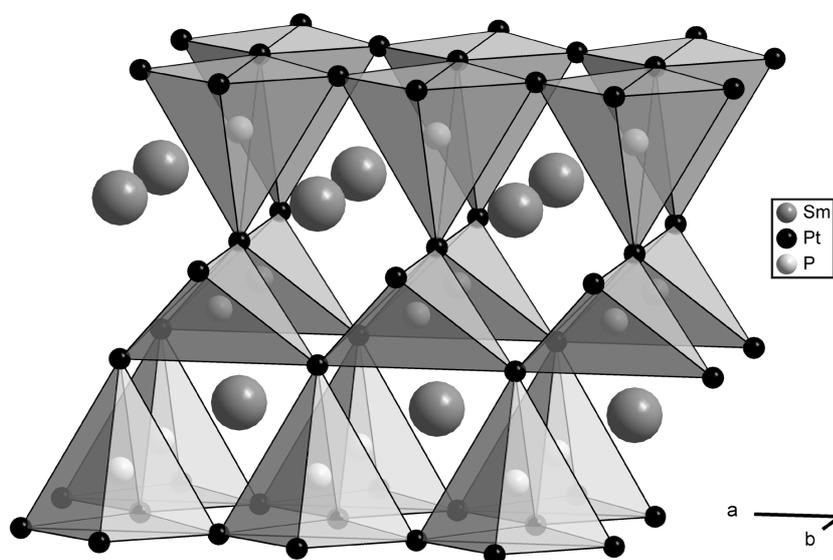
Strukturbestimmend ist ein Sm<sub>2</sub>Pt<sub>6</sub>P<sub>3</sub>-Block, der einem Ausschnitt aus der CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Struktur bis auf einen signifikanten Unterschied entspricht: In der zur GeBe<sub>4</sub>-analogen PPt<sub>4</sub>-Tetraederschicht ist von den vier P-Positionen nur die Hälfte - und dies im Gegensatz zu SmPt<sub>2</sub>P<sub>1,5</sub> - geordnet besetzt. Dadurch besteht diese Schicht jetzt nicht mehr aus kanten-, sondern aus eckenverknüpften Tetraedern mit P1 als Zentralatom (siehe Abbildung 6.3).



**Abbildung 6.2:** SmPt<sub>3</sub>P<sub>1,5</sub>: Elementarzelle und Vergleich eines Blocks mit einem CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Baustein

Der Pt1-P1-Abstand von 2,32 Å ist gut mit jenem vom SmPt<sub>2</sub>P<sub>1,5</sub> (2,31 Å) zu vergleichen. Durch die Anordnung der P1-Atome verändert sich auch die Koordination der Pt1-Atome: Sie sind nur noch trigonal-planar von drei P-Atomen (2 P1, 1 P2) umgeben und nicht mehr in Form einer quadratischen Pyramide. Das betreffende P-

Dreieck ist nur leicht verzerrt, die Abstände zu den P-Atomen unterscheiden sich mit 2,31 und 2,32 Å nur geringfügig, die Winkel am Pt1 weichen mit  $118,11^\circ$  und  $123,78^\circ$  nur wenig vom idealen Winkel von  $120^\circ$  ab. Unverändert bleibt dagegen die Umgebung von P2, es wird auch hier quadratisch-pyramidal von Platin koordiniert. Begrenzt wird der Block von Pt2- und Pt3-Atomen, die lediglich zwei P2-Atome zu ihren nächsten Nichtmetall-Nachbarn zählen.

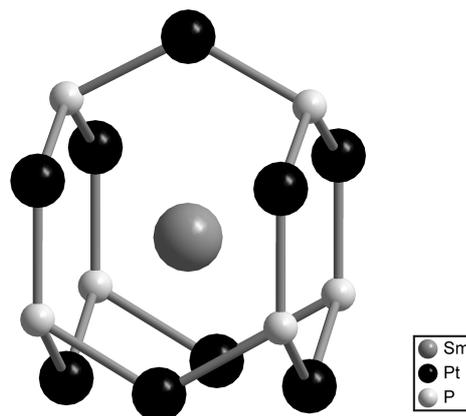


**Abbildung 6.3:**  $SmPt_3P_{1,5}$ : Darstellung eines Blocks mit  $PPt_4$ -Tetraedern und  $PPt_5$ -Pyramiden

Eine Elementarzelle von  $SmPt_3P_{1,5}$  enthält vier solcher Blöcke, die jeweils gegeneinander um die  $c$ -Achse um  $90^\circ$  gedreht und um eine halbe  $b$ -Achslänge verschoben sind. Durch diese Anordnung entstehen parallel zur  $ab$ -Ebene Pt-Doppelschichten, in denen metallische Bindungen dominieren. Das belegen die Pt-Pt-Abstände, die allerdings mit 2,87 bis 2,98 Å etwas länger als im Metall sind (2,78 Å). Danach beurteilt sind die Metall-Metall-Wechselwirkungen etwas schwächer als im Platin-Metall.

Beim  $CaBe_2Ge_2$ -Typ besteht das Koordinationspolyeder um das  $A$ -Atom aus zwei um  $45^\circ$  gegeneinander gedrehten tetragonalen Prismen aus  $M$ - und  $X$ -Atomen mit einem weiteren  $X$ -Atom in einem etwas größeren Abstand, so daß letztendlich eine Koordinationszahl von 17 resultiert. Durch das Wegfallen von 2 P-Positionen in der

Pt<sub>4</sub>-Tetraederschicht ist auch die Koordination von Sm bei SmPt<sub>3</sub>P<sub>1,5</sub> etwas gegenüber der Koordination des A-Atoms im CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Typ verändert. Sm wird nur noch von einem tetragonalen Prisma aus P- und Pt-Atomen umgeben. Die P-Atome der Basisfläche sind in Richtung der Kanten von Pt<sub>2</sub> und Pt<sub>3</sub> überbrückt, die Pt-Atome der Deckschicht nur entlang zweier gegenüberliegender Kanten von P<sub>1</sub>-Atomen, die wiederum durch ein Pt<sub>1</sub> miteinander verbunden sind. Eine alternative Beschreibung ergibt sich beim seitlichen Blick auf die von jeweils drei Pt- und P-Atomen gebildete sechseckige Anordnung. Dann läßt sich das Koordinationspolyeder um Sm als hexagonales Prisma beschreiben, bei dem die P-Atome der Grundflächen durch Pt-Atome miteinander verbunden werden. Die Abstände von Sm zu den koordinierenden P- und Pt-Atomen liegen alle zwischen 3,04 und 3,34 Å, also ausnahmslos oberhalb der Radiensumme von 2,72 Å (Sm-P) bzw. 2,92 Å (Sm-Pt).



**Abbildung 6.4:** SmPt<sub>3</sub>P<sub>1,5</sub>: Koordination von Samarium

Angeregt durch diese geordnete Strukturvariante wurde versucht, die Struktur von SmPt<sub>2</sub>P<sub>1,5</sub> und LaPt<sub>2</sub>P<sub>1,43</sub><sup>[12]</sup> ebenfalls mit einer geordneten P1-Verteilung zu berechnen. Dies ist in der Raumgruppe  $\bar{I}4$  m2 möglich, die Lage 4d (0,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$ ) des P1-Atoms in der Raumgruppe I4/mmm wird in die zwei Lagen 2c (0,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$ ) und 2d (0,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{4}$ ) aufgespalten. Bei Besetzung der Lage 2c resultieren jedoch etwas schlechtere Zahlenwerte für R<sub>1</sub> und wR<sub>2</sub>, außerdem nehmen einige Auslenkungsparameter viel zu kleine oder auch negative Werte an. Nach diesem Ergebnis ist also nach wie vor bei beiden Verbindungen von einer statistischen Unterbesetzung der P-Lagen auszugehen.

### 6.3 Die Verbindungen Sm<sub>2</sub>Pt<sub>7</sub>P<sub>4,15</sub> und Yb<sub>2</sub>Pt<sub>7,4</sub>P<sub>3,76</sub>

Die Pulverproben von SmPt<sub>2</sub>P<sub>1,5</sub> enthielten auch silbrige Kristallindividuen, die sich zwar in der Farbe nicht von SmPt<sub>2</sub>P<sub>1,5</sub> unterscheiden, aber sehr unregelmäßig geformt sind. Die Gitterkonstanten wurden auf dem Diffraktometer bestimmt. Die Länge der a-Achse entspricht jener von SmPt<sub>2</sub>P<sub>1,5</sub>, die c-Achse ist jedoch mit 26,51 Å deutlich größer.

Die Synthese der zu SmPt<sub>2</sub>P<sub>1,5</sub> analogen Yb-Verbindung gelang nicht. Aus den betreffenden Pulvern konnten jedoch ebenfalls unregelmäßig geformte grau-metallisch glänzende Kristalle erhalten werden.

Die Gitterkonstanten wurden auf dem Diffraktometer bestimmt, sie entsprechen denen der Sm-Verbindung. In beiden Fällen wurde ein tetragonal innenzentriertes Gitter registriert.

Die Metrik der beiden Verbindungen deutete auf eine Isotypie mit der Struktur von Eu<sub>2</sub>Pt<sub>7</sub>AlP<sub>~3</sub><sup>[87]</sup> hin, die in der Raumgruppe I4/mmm zu beschreiben ist. Mit einer entsprechenden - im Einzelfall allerdings leicht veränderten - Atomverteilung ließen sich die Parameter problemlos verfeinern. Nach dem Ergebnis der Strukturbestimmung ergibt sich die Zusammensetzung Sm<sub>2</sub>Pt<sub>7</sub>P<sub>4,15</sub> bzw. Yb<sub>2</sub>Pt<sub>7,4</sub>P<sub>3,76</sub>.

Die Strukturparameter sind in Tabelle 6.5, Atomabstände und Winkel in Tabelle 6.6 aufgeführt.

Reine Pulver konnten bisher von keiner der beiden Verbindungen erhalten werden. Die Präparate der Einwaage SmPt<sub>2</sub>P<sub>1,5</sub> enthielten jedoch immer auch einen erkennbaren Anteil von Sm<sub>2</sub>Pt<sub>7</sub>P<sub>4,15</sub>, der bei etwa 10 % lag, und weiterhin 5-6 % PtP<sub>2</sub>. Einwaagen der Zusammensetzung Sm<sub>2</sub>Pt<sub>7</sub>P<sub>4,15</sub> (jeweils 60 h bei 900 und 1100°C getempert) enthielten stets die gesuchte Verbindung in geringer Menge, sowie SmPt<sub>2</sub>P<sub>1,5</sub> und PtP<sub>2</sub>.

Die Präparate der Einwaage YbPt<sub>2</sub>P<sub>1,5</sub> (jeweils 60 h bei 900 und 1100°C getempert) enthielten neben dem Hauptanteil Yb<sub>2</sub>Pt<sub>7,4</sub>P<sub>3,76</sub> immer einen geringen Anteil PtP<sub>2</sub> (10-15 %) und einen noch nicht identifizierten Anteil.

**Tabelle 6.5:** Strukturdaten der Verbindungen Sm<sub>2</sub>Pt<sub>7</sub>P<sub>4,15</sub> und Yb<sub>2</sub>Pt<sub>7,4</sub>P<sub>3,76</sub>

	Sm <sub>2</sub> Pt <sub>7</sub> P <sub>4,15</sub>	Yb <sub>2</sub> Pt <sub>7,4</sub> P <sub>3,76</sub>			
Datensammlung	Stoe AED	Stoe AED			
Raumgruppe	I4/mmm	I4/mmm			
Formeleinheiten/EZ	2	2			
Gitterkonstanten					
a [Å]	4,063(1)	4,020 (1)			
c [Å]	26,507(5)	26,841 (5)			
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	437,58	433,76			
röntg. Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	13,619	14,582			
Meßbereich	3° ≤ 2θ ≤ 70°	3° ≤ 2θ ≤ 80°			
	-6 ≤ h ≤ 6   -6 ≤ k ≤ 6	-5 ≤ h ≤ 5   -7 ≤ k ≤ 7			
	0 ≤ l ≤ 42	0 ≤ l ≤ 48			
Anzahl der Meßwerte	2036	2731			
symmetrieunabhängig	350	462			
mit I ≥ 2σ(I)	319	363			
R <sub>int</sub>	0,254	0,166			
R <sub>1</sub> (R <sub>1</sub> für alle Reflexe)	0,069 (0,074)	0,055 (0,075)			
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0,178	0,140			
Absorptionskorrektur	Ψ-Scan in X-Shape verarbeitet	Ψ-Scan			
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	125,28	140,67			
Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter [pm <sup>2</sup> ]: U <sub>12</sub> = U <sub>13</sub> = U <sub>23</sub> = 0					
besetzte Punktlagen: p: Besetzungsdichte					
2a (0, 0, 0)	2b (0, 0, 1/2)	4d (0, 1/2, 1/4)	4e (0, 0, z)	8g (0, 1/2, z)	
	Sm <sub>2</sub> Pt <sub>7</sub> P <sub>4,15</sub>	Yb <sub>2</sub> Pt <sub>7,4</sub> P <sub>3,76</sub>	Sm <sub>2</sub> Pt <sub>7</sub> P <sub>4,15</sub>	Yb <sub>2</sub> Pt <sub>7,4</sub> P <sub>3,76</sub>	
Ln auf 4e z	0,3347(1)	0,3329(6)	Pt1 auf 4e z	0,2083(1)	0,2087(1)
p	4	4	p	4	4

	U <sub>11</sub>	72(6)	29(4)		U <sub>11</sub>	78(5)	56(4)
	U <sub>33</sub>	99(11)	51(7)		U <sub>33</sub>	98(8)	47(6)
Pt2 auf 2a	p	2	2	Pt3 auf 8g	z	0,0718(1)	0,0747(1)
	U <sub>11</sub>	122(7)	54(5)		p	8	8
	U <sub>33</sub>	67(10)	14(7)		U <sub>11</sub>	147(6)	49(4)
					U <sub>22</sub>	68(5)	7(4)
					U <sub>33</sub>	98(7)	56(4)
P1 auf 4d	p	2,3(2)	2,3(2)	P2 auf 4e	z	0,1204(5)	0,1234(4)
	U <sub>11</sub>	189(79)	104(57)		p	4	4
	U <sub>33</sub>	202(135)	22(74)		U <sub>11</sub>	43(23)	9(20)
					U <sub>33</sub>	61(43)	15(38)
P3 auf 2b	p	2	1,21(4)	Pt4 auf 2b	p	-	0,79(3)
	U <sub>11</sub>	168(49)	18(11)		U <sub>11</sub>	-	18(11)
	U <sub>33</sub>	179(85)	58(18)		U <sub>33</sub>	-	58(18)

**Tabelle 6.6:** Atomabstände [ $\text{\AA}$ ] und Tetraederwinkel [ $^\circ$ ]

	Sm <sub>2</sub> Pt <sub>7</sub> P <sub>4,15</sub>	Yb <sub>2</sub> Pt <sub>7,4</sub> P <sub>3,76</sub>		Sm <sub>2</sub> Pt <sub>7</sub> P <sub>4,15</sub>	Yb <sub>2</sub> Pt <sub>7,4</sub> P <sub>3,76</sub>
<b>Ln</b> - 4 P1*	3,027(2)	2,999(1)	<b>P1</b> - 4 Pt1	2,313(1)	2,295(1)
- 4 Pt1	3,091(1)	3,054(1)	- 4 P1*	2,873(1)	2,843(1)
- 4 P2	3,110(5)	3,076(4)	- 4 Ln	3,027(2)	2,999(1)
- 4 Pt3	3,206(2)	3,193(2)			
- 1 Pt1	3,349(3)	3,334(1)	<b>P2</b> - 1 Pt1	2,330(12)	2,291(9)
			- 4 Pt3	2,406(6)	2,397(5)
<b>Pt1</b> - 4 P1*	2,313(1)	2,295(1)	- 4 Ln	3,110(5)	3,076(4)
- 1 P2	2,330(12)	2,291(9)			
- 4 Ln	3,091(1)	3,054(1)	<b>P3</b> - 8 Pt3	2,783(1)	2,839(1) *
- 1 Ln	3,349(3)	3,334(2)	- 4 Pt2	2,873(1)	2,843(1) *

<b>Pt2</b> - 8 Pt3	2,783(1)	2,839(1)	<b>Pt4</b> - 8 Pt3	-	2,839(1) *
- 4 P3*	2,873(1)	2,843(1)	- 4 Pt2	-	2,843(1) *
<b>Pt3</b> - 2 P2	2,406(6)	2,397(5)	* bei Vollbesetzung der jeweiligen Lage		
- 2 P3	2,783(1)	2,839(1)			
- 2 Pt2	2,783(1)	2,839(1)			
- 4 Pt3	2,873(1)	2,843(1)			
- 2 Ln	3,206(2)	3,193(2)			

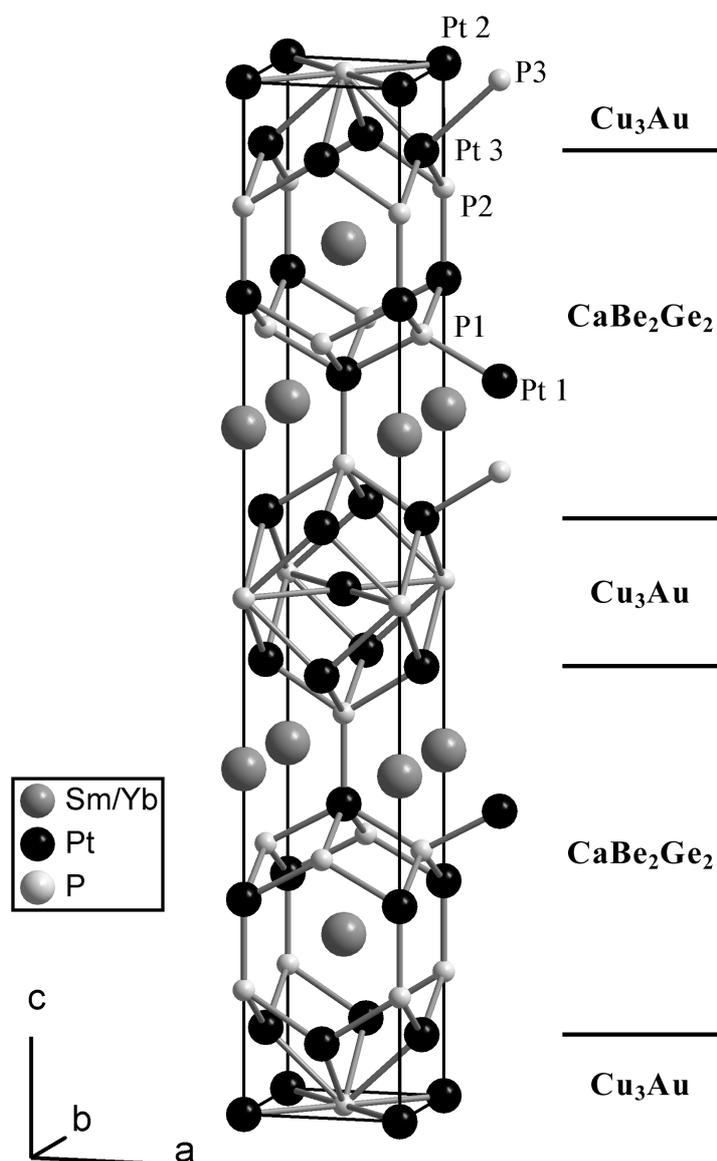
	Sm <sub>2</sub> Pt <sub>7</sub> P <sub>4,15</sub>	Yb <sub>2</sub> Pt <sub>7,4</sub> P <sub>3,76</sub>
4 ∠ Pt1 - P1 - Pt1	103,20(3)	103,48(3)
2 ∠ Pt1 - P1 - Pt1	122,91(8)	122,25(7)
4 ∠ Pt1 - P2 - Pt3	122,41(24)	123,0(2)
4 ∠ Pt3 - P2 - Pt3	73,31(22)	72,7(2)
2 ∠ Pt3 - P2 - Pt3	115,2(5)	114,0(4)

Die Atomanordnung von Sm<sub>2</sub>Pt<sub>7</sub>P<sub>4,15</sub> ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Sie zeigt eine enge Verwandtschaft mit der von SmPt<sub>2</sub>P<sub>1,5</sub>. Die Struktur besteht ebenfalls aus zwei unterschiedlichen Blöcken, von denen einer wiederum jeweils zwei Formeleinheiten des CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Typs mit seinen charakteristischen Koordinationspolyedern umfaßt.

Dementsprechend ist Pt1 quadratisch pyramidal von Phosphor umgeben, von dem seinerseits P2 genauso und P1 tetraedrisch von Platin koordiniert wird, während die Umgebung des Samariums der in SmPt<sub>2</sub>P<sub>1,5</sub> entspricht. Gute Übereinstimmung zwischen den beiden Bauelementen besteht außerdem hinsichtlich der betreffenden Atomabstände. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß die tetraedrisch koordinierte P1-Lage wie bei SmPt<sub>2</sub>P<sub>1,5</sub> statistisch unterbesetzt ist.

Der zweite Block dieses Strukturtyps leitet sich beim Eu<sub>2</sub>Pt<sub>7</sub>AlP<sub>-3</sub> vom Cu<sub>3</sub>Au-Typ ab und wird von Platin und Phosphor im Verhältnis 3:1 aufgebaut. Da bei Sm<sub>2</sub>Pt<sub>7</sub>P<sub>4,15</sub> mit EDX keine vierte Atomsorte detektiert werden konnte, wurde auf die Al-Position (0, 0,

<sup>1</sup>/<sub>2</sub>) Phosphor (P3) gesetzt. Dadurch wird Pt3 an der Grenze zum Cu<sub>3</sub>Au-analogen Block nun wieder wie im CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Typ tetraedrisch von P-Atomen umgeben und nicht mehr quadratisch-planar.



**Abbildung 6.5:** Struktur von  $\text{Sm}_2\text{Pt}_7\text{P}_{4,15}$  und  $\text{Yb}_2\text{Pt}_{7,4}\text{P}_{3,7,6}$

Der  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Block wird demnach von Pt2-, Pt3- und P3-Atomen aufgebaut.

Die Pt2-Atome werden quadratisch-prismatisch von Pt3 und quadratisch-planar von P3-Atomen koordiniert. Die Pt2-Pt3-Abstände entsprechen mit 2,78 Å denen im

metallischen Platin (2,78 Å), die P3-Pt-Abstände liegen dagegen mit 2,87 Å sehr deutlich oberhalb der Kovalenzradiensumme ( $\Sigma r_{\text{kov}} = 2,40 \text{ \AA}$ ).

Da bei Eu<sub>2</sub>Pt<sub>7</sub>P<sub>-3</sub> der Al-Pt-Abstand fast genauso lang ist (2,86 Å) und damit der Summe der Atomradien (2,82 Å) entspricht, ist der Verdacht nicht gänzlich von der Hand zu weisen, daß auch bei der Sm-Verbindung die P3-Lage mit Al besetzt sein könnte. Möglich wäre dies durch eine Reduktion des Aluminiums aus dem Korund-Tiegel durch Samarium.

Sehr ähnlich sind die Verhältnisse bei Yb<sub>2</sub>Pt<sub>7,4</sub>P<sub>3,76</sub>. Auch bei dieser Verbindung konnte durch EDX-Messungen kein weiteres Element festgestellt werden. Da die Freigabe der Besetzungsdichte der betreffenden Punktlage 2b, die zunächst ebenfalls mit Phosphor belegt wurde, zu einer Überbesetzung der Punktlage führte, wurde angenommen, daß diese Positionen von Platin und Phosphor in statistischer Verteilung eingenommen werden. Damit wurde bei der Parameter-Verfeinerung das beste Resultat erzielt.

Bei Sm<sub>2</sub>Pt<sub>7</sub>P<sub>4,15</sub> und Yb<sub>2</sub>Pt<sub>7,4</sub>P<sub>3,76</sub> wechseln sich Bereiche mit überwiegend metallischer Bindung mit Bereichen kovalent gebundener Pt-P-Gerüste ab, in deren Lücken sich das Sm bzw. Yb befindet.

In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, daß der Cu<sub>3</sub>Au-analoge Block offensichtlich nicht von Platin allein aufgebaut werden kann, denn eine Verbindung A<sub>2</sub>Pt<sub>8</sub>P<sub>-3</sub> (A : unedles Metall) konnte bislang nicht dargestellt werden.

## 7. Die Verbindung DyPt<sub>8</sub>P<sub>2</sub>

Da sich SmPt<sub>3</sub>P<sub>1,5</sub> gut durch Umsetzen der Elemente in einer NaCl/KCl-Schmelze (1:1) darstellen ließ, wurde diese Methode auch mit anderen Seltenerdmetallen versucht.

Das eigentliche Ziel war die Darstellung weiterer Verbindungen der Zusammensetzung APt<sub>2</sub>P<sub>2-x</sub>, analog zu SmPt<sub>2</sub>P<sub>1,5</sub> aus Kapitel 6.1 mit weiteren Seltenerdmetallen. Daher erfolgten Elementeinwaagen auch immer im Verhältnis 1 : 2 : 1.5.

Durch Umsetzen der Elemente Dy, Pt und P in einer NaCl/KCl-Schmelze (1:1) bei 1100°C konnten nach Weglösen der Salze mit Wasser grau- metallisch glänzende Kristalle erhalten werden. Von einigen wurden auf dem Vierkreisdiffraktometer die Gitterkonstanten bestimmt. Alle kristallisieren monoklin C mit  $a = 11,812(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,005(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,260(2) \text{ \AA}$  und  $\beta = 127,27^\circ$ . Mit dem qualitativ besten Kristall wurde eine Datensammlung durchgeführt. Die Struktur wurde zunächst in der Raumgruppe C2/m mit Hilfe Direkter Methoden gelöst, Phosphor konnte mittels Differenz-Fouriersynthese lokalisiert werden.

Üblicherweise wird heutzutage eine Zelle immer so aufgestellt, daß möglichst kleine Achsen und Winkel resultieren (reduzierte Zelle). Daher wurde die C-zentrierte Zelle in eine I-zentrierte umgestellt und die Struktur in der Aufstellung I2/m gerechnet.

Die Absorptionseffekte konnten zunächst nicht ausreichend korrigiert werden. Daher wurde der Kristall ein weiteres Mal auf einem Stoe CCD vermessen, um mit diesem neuen Datensatz im Programm X-Shape den Vierkreis-Datensatz besser korrigieren zu können. Die Ergebnisse dieser Strukturbestimmung sind in den Tabellen 7.1 und 7.2 aufgeführt.

**Tabelle 7.1:** Strukturdaten der Verbindung DyPt<sub>8</sub>P<sub>2</sub>

Datensammlung	Siemens P3/P2 <sub>1</sub>
Raumgruppe	I2/m
Formeleinheiten/EZ	2

## Gitterkonstanten

a [Å]	9,260(2)
b [Å]	4,005(1)
c [Å]	9,633(2)
β [°]	102,64(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	348,59
röntg. Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	17,007
Meßbereich	3° ≤ 2θ ≤ 80°
	-16 ≤ h ≤ 15   -7 ≤ k ≤ 7   -17 ≤ l ≤ 15
Anzahl der Meßwerte	2561
symmetrieunabhängig	1202
mit I ≥ 2σ(I)	975
R <sub>int</sub>	0,097
R <sub>1</sub> (R <sub>1</sub> für alle Reflexe)	0,035 (0,044)
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0,077
Absorptionskorrektur	weitere Messung auf CCD als Ψ-Scan in X-Shape verarbeitet
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	170,75

Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup>]: U<sub>12</sub> = U<sub>23</sub> = 0

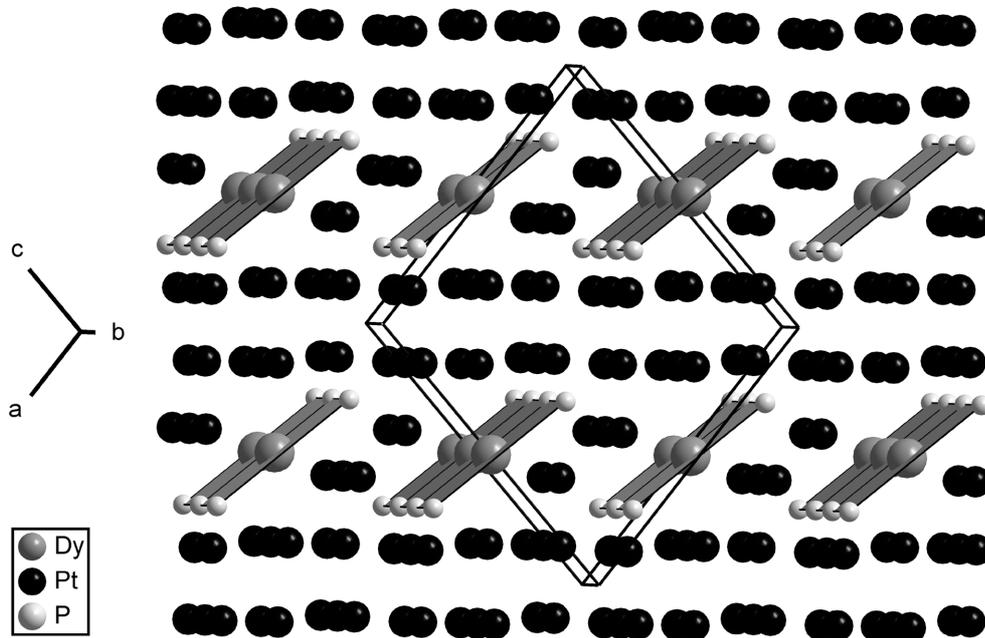
besetzte Punktlagen:	2d (1/2, 1/2, 0)		4i (x, 0, z)			
	x	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>13</sub>
2 Dy auf 2d	0,5	0	74(3)	97(4)	92(3)	5(2)
4 P auf 4i	0,7669(4)	0,0591(3)	107(13)	66(16)	47(10)	12(8)
4 Pt1 auf 4i	0,0155(1)	0,1650(1)	64(2)	73(2)	69(2)	10(1)
4 Pt2 auf 4i	0,3448(1)	0,4740(1)	74(2)	75(2)	55(2)	14(1)
4 Pt3 auf 4i	0,3317(1)	0,1780(1)	64(2)	97(2)	48(2)	-4(1)
4 Pt4 auf 4i	0,3616(1)	0,7722(1)	70(2)	103(2)	62(2)	25(1)

**Tabelle 7.2:** Atomabstände [Å]

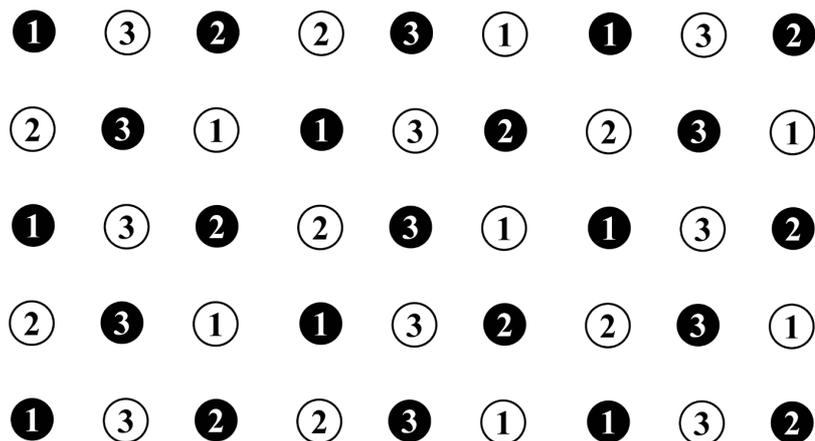
<b>Dy</b> - 4 Pt4	3,039(1)	<b>P</b> - 1 Pt4	2,213(4)	<b>Pt1</b> - 1 P	2,305(3)
- 4 P	3,135(3)	- 1 Pt3	2,267(3)	- 2 Pt3	2,714(1)
- 4 Pt3	3,248(1)	- 1 Pt1	2,305(3)	- 2 Pt4	2,784(1)
- 2 Pt2	3,257(1)	- 2 Pt2	2,337(2)	- 2 Pt2	2,870(1)
- 2 Pt1	3,262(1)	- 2 Pt4	2,864(2)	- 1 Pt3	2,904(1)
		- 2 Dy	3,135(3)	- 2 Pt2	2,936(1)
				- 1 Pt1	3,129(1)
				- 1 Dy	3,262(1)
<b>Pt2</b> - 2 P	2,337(2)	<b>Pt3</b> - 1 P	2,267(3)	<b>Pt4</b> - 1 P	2,213(4)
- 2 Pt3	2,789(1)	- 2 Pt1	2,714(1)	- 1 Pt3	2,775(1)
- 1 Pt2	2,807(1)	- 1 Pt4	2,775(1)	- 2 Pt1	2,784(1)
- 1 Pt3	2,827(1)	- 2 Pt2	2,789(1)	- 2 Pt4	2,842(1)
- 1 Pt4	2,843(1)	- 1 Pt2	2,827(1)	- 1 Pt2	2,843(1)
- 2 Pt1	2,870(1)	- 1 Pt1	2,904(1)	- 2 P	2,864(2)
- 2 Pt1	2,936(1)	- 2 Pt3	3,024(1)	- 2 Dy	3,039(1)
- 1 Dy	3,257(1)	- 2 Dy	3,248(1)		

DyPt<sub>8</sub>P<sub>2</sub> kristallisiert in einer neuen Struktur, dessen Atomanordnung in Abbildung 7.1 dargestellt ist. Dy und P bilden Anordnungen, in denen Dy annähernd quadratisch-planar von P-Atomen umgeben ist. Diese DyP<sub>4</sub>-Quadrate sind minimal verkippt zur ab-Ebene angeordnet, in Richtung der b-Achse sind sie über gemeinsame Kanten zu Strängen verknüpft. In Richtung der beiden Flächendiagonalen der ac-Ebene, in [101]- und [10-1]-Richtung, werden diese Stränge durch Platin-Atome voneinander getrennt, in [101]-Richtung von nur einfachen Schichten, in [10-1]-Richtung von Platin-Doppelschichten.

Die Platin-Doppelschichten werden von den Atomen Pt1, Pt2 und Pt3 gebildet.



**Abbildung 7.1:** Anordnung der Atome von DyPt<sub>8</sub>P<sub>2</sub> (innenzentrierte Elementarzelle)



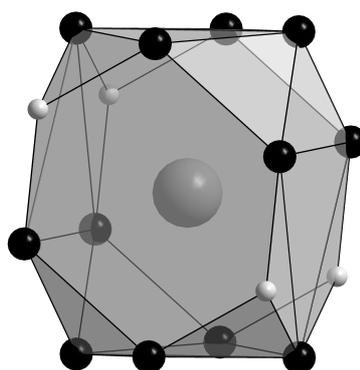
**Abbildung 7.2:** Aufsicht auf eine Platin-Doppelschicht; die Numerierung der Atome ist entsprechend Tabelle 7.1; weiße und schwarze Kugeln deuten die verschiedenen Schichten an

Abbildung 7.2 zeigt eine Aufsicht auf diese Platin-Doppelschicht. Sie zeigt eine quadratisch-planare Anordnung der Pt-Atome, wobei die zweite Schicht um eine halbe Flächendiagonale der Pt-Quadrate gegenüber der ersten verschoben ist. Führt man diese Schichtung weiter fort, so würde man zu einer annähernd kubisch flächenzentrierten Anordnung gelangen, eben wie sie auch im Platin-Metall zu finden ist. Die Abstände liegen zwischen 2,71 bis 2,93 Å und damit im Bereich und oberhalb der Abstände im Platin (2,76 Å). Die Winkel liegen mit 86,01° bis 95,12° im Bereich um 90°.

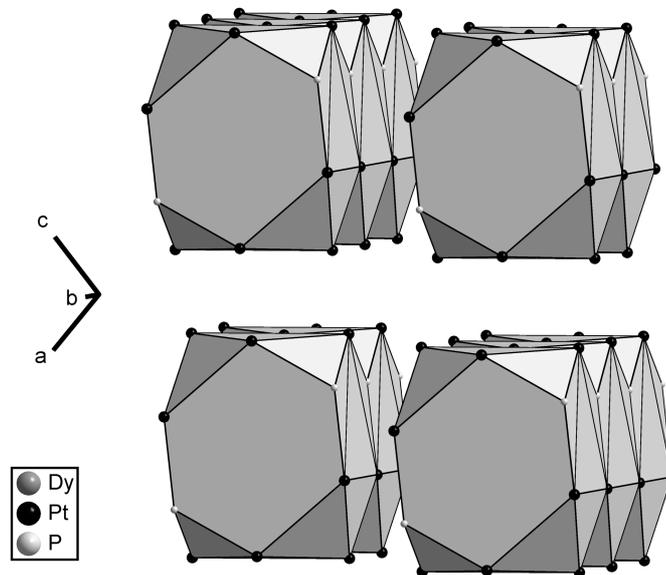
Pt<sub>4</sub> trennt die DyP<sub>4</sub>-Quadrate in [101]-Richtung und ist nicht am Aufbau der Doppelschichten beteiligt. Jedoch die Abstände zu den anderen Pt-Atomen liegen ebenfalls in dem oben genannten Bereich.

Dysprosium wird insgesamt von 16 Atomen koordiniert, von zwölf Pt- und vier P-Atomen, in Form von zwei um 45° gegeneinandergedrehte und auch etwas gegeneinander verkippte Prismen, eines von Pt und P, das andere nur von Pt gebildet (Abbildung 7.3). Alternativ kann das Koordinationspolyeder auch als verzerrtes hexagonales Prisma aus acht Pt- und vier P-Atomen beschrieben werden, bei dem vier Seitenflächen von Pt überkappt werden. Die Polyeder sind entlang [010] über diese hexagonalen Flächen miteinander verknüpft und bilden in dieser Richtung Stränge (Abbildung 7.4).

**Abbildung 7.3:** Koordinationspolyeder von Dy



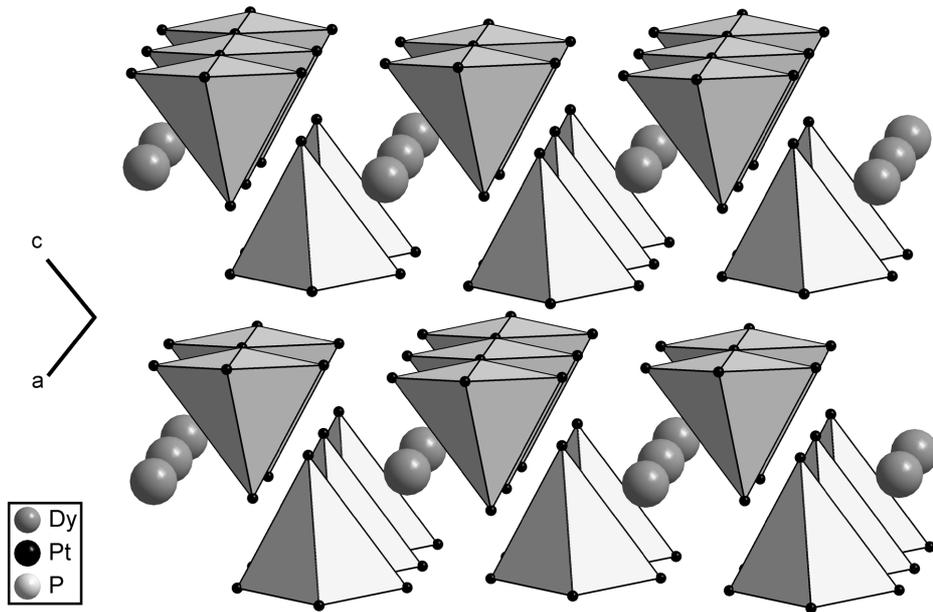
Mit Ausnahme des Dy-Pt<sub>4</sub>-Abstands liegen alle anderen Dy-Pt-Abstände und der Dy-P-Abstand oberhalb der Radiensumme von 2,85 Å (Dy-P) bzw. 3,05 Å (Dy-Pt).



**Abbildung 7.4:** Anordnung der Pt-P-Polyeder um Dy

P wird von 5 Pt-Atomen in Form einer verzerrten Pyramide mit viereckiger Grundfläche umgeben, wobei die Pt-P-Abstände mit 2,21 bis 2,34 Å deutlich unterhalb der Summe der Kovalenzradien ( $\Sigma r_{\text{kov}} = 2,40 \text{ \AA}$ ) liegen (Abbildung 7.5). Pt4 bildet die Spitze dieser PPt<sub>5</sub>-Pyramide, die Grundfläche bilden jeweils ein Pt1- und Pt3-Atom und zwei Pt2-Atome. Diese Pyramiden sind entlang [010] über gemeinsame Ecken der Basisflächen, gebildet aus Pt2-Atomen, zu Strängen verbunden. Entlang der anderen Raumrichtungen bestehen keine Verknüpfungen der Pyramiden.

Es sind jeweils alle Platin-Atome am Aufbau der Koordinationspolyeder von Dy und P beteiligt. Die Polyeder sind entlang [010] zu Strängen verknüpft, haben jedoch in die anderen Richtungen keine gegenseitige Verknüpfung. Die Koordinationspolyeder der Dy-Atome wird von allen anderen Atomen gebildet, die der P-Atome nur von Pt-Atomen. Die kovalenten Bindungen zwischen Pt und P sind recht stark. Die Struktur wird jedoch dominiert von Metall-Metall-Wechselwirkungen der Pt-Atome untereinander, die Abstände liegen entweder im Bereich oder etwas oberhalb des Abstands im Metall.



**Abbildung 7.5:** Anordnung der  $\text{PPt}_5$ -Pyramiden

## 8. Verbindungen im System Mg - Pt - P

### 8.1 Die Verbindung $\text{Mg}_{9,14}\text{Pt}_9\text{P}_7$

Beim Versuch,  $\text{MgPtP}$  darzustellen, wurden aus einer Bleischmelze entsprechender Zusammensetzung, die 100 h bei  $1000^\circ\text{C}$  getempert wurde, nach dem Weglösen der Bleimatrix neben einigen silbergrauen, würfelförmigen  $\text{PtP}_2$ -Kristallen grau-metallisch glänzende, nadelförmige Kristalle erhalten. Sie waren meist entlang der Nadelachse zu Büscheln miteinander verwachsen, was die Auswahl eines geeigneten Einkristalls erschwerte.

Die Untersuchung eines Einkristalls auf einem Diffraktometer mit Flächenzähler IPDS ergab eine orthorhombisch primitive Elementarzelle mit den in Tabelle 8.1 angegebenen Gitterkonstanten. Nach einer Absorptionskorrektur konnten die Lagen der Platin-Atome mit Hilfe Direkter Methoden in der Raumgruppe  $\text{Pbam}$  ermittelt werden, Magnesium- und Phosphor-Atome aus Differenz-Fouriersynthesen. Es verblieb jedoch eine erhöhte Elektronendichte an der Position  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ . Diese Lage konnte mit Magnesium besetzt werden mit statistischer Unterbesetzung, womit sich auch der R-Wert etwas verbesserte. Allerdings ließen sich die anisotropen Auslenkungsparameter dieses Atoms nicht sinnvoll verfeinern, für  $U_{22}$  und  $U_{33}$  ergaben sich negative Werte. Insgesamt resultierte die Zusammensetzung  $\text{Mg}_{9,14}\text{Pt}_9\text{P}_7$ .

Die Strukturdaten können den Tabellen 8.1 und 8.2 entnommen werden.

Die Reindarstellung der Verbindung als Pulver gelang nicht, da bei den zur Reaktion benötigten Temperaturen Magnesium aus dem Tiegel verdampfte und sich an der Innenseite der Quarzglasampulle absetzte. Dadurch wurde hauptsächlich die binäre Verbindung  $\text{PtP}_2$  gebildet.

**Tabelle 8.1:** Strukturdaten der Verbindung Mg<sub>9,14</sub>Pt<sub>9</sub>P<sub>7</sub>

Datensammlung	Stoe IPDS		
Raumgruppe	Pbam		
Formeleinheiten/EZ	4		
Gitterkonstanten			
a [Å]	18,121(4)		
b [Å]	23,316(5)		
c [Å]	3,848(1)		
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1625,82		
röntg. Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	8,953		
Meßbereich	2θ ≤ 57°		
	-24 ≤ h ≤ 23   -30 ≤ k ≤ 30,   -4 ≤ l ≤ 5		
Anzahl der Meßwerte	14739		
symmetrieunabhängig	2261		
mit I ≥ 2σ(I)	1864		
R <sub>int</sub>	0,134		
R <sub>1</sub> (R <sub>1</sub> für alle Reflexe)	0,054 (0,067)		
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0,165		
Absorptionskorrektur	X-Shape mit symmetrieäquivalenten Reflexen		
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	78,13		
Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter [pm <sup>2</sup> ]:			
besetzte Punktlagen	2c (0, 1/2, 0)	4g (x, y, 0)	4h (x, y, 1/2)
	x	y	U <sub>eq</sub>
4 Mg1 auf 4g	0,2051(6)	0,1911(5)	209(22)
4 Mg2 auf 4g	0,3752(6)	0,2328(4)	175(20)
4 Mg3 auf 4g	0,2365(6)	0,3296(5)	190(21)
4 Mg4 auf 4g	0,1390(5)	0,4489(4)	135(19)

---

4 Mg5 auf 4g	0,0437(5)	0,3173(5)	188(20)
4 Mg6 auf 4g	0,3905(6)	0,0869(4)	198(21)
4 Mg7 auf 4g	0,4602(6)	0,3477(4)	177(20)
4 Mg8 auf 4g	0,3013(6)	0,4954(5)	216(22)
4 Mg9 auf 4h	0,0497(6)	0,0465(5)	199(21)
0,56(15) Mg10 auf 2c	0	0,5	72(156)
4 Pt1 auf 4h	0,4846(1)	0,2606(1)	158(3)
4 Pt2 auf 4h	0,6337(1)	0,2376(1)	166(3)
4 Pt3 auf 4h	0,6135(1)	0,3913(1)	169(3)
4 Pt4 auf 4h	0,2977(1)	0,0291(1)	159(3)
4 Pt5 auf 4h	0,3054(1)	0,1465(1)	164(3)
4 Pt6 auf 4g	0,4429(1)	0,4622(1)	177(3)
4 Pt7 auf 4h	0,3512(1)	0,3247(1)	161(3)
4 Pt8 auf 4h	0,2516(1)	0,4157(1)	158(3)
4 Pt9 auf 4h	0,5183(1)	0,0822(1)	182(3)
4 P1 auf 4h	0,5771(4)	0,3296(3)	159(14)
4 P2 auf 4h	0,1980(4)	0,0904(3)	188(16)
4 P3 auf 4h	0,3805(4)	0,4220(3)	153(14)
4 P4 auf 4h	0,4361(4)	0,1647(3)	164(15)
4 P5 auf 4h	0,1337(4)	0,3651(4)	196(15)
4 P6 auf 4h	0,2670(4)	0,2467(3)	152(14)
4 P7 auf 4h	0,4251(4)	0,0099(3)	186(15)

**Tabelle 8.2:** Atomabstände [Å]

<b>Mg1</b> - 1 Pt3	2,537(11)	<b>Mg2</b> - 2 P4	2,728(9)	<b>Mg3</b> - 2 P6	2,783(9)
- 2 P6	2,578(9)	- 2 P6	2,766(9)	- 2 Pt8	2,794(8)
- 2 Pt5	2,843(8)	- 2 Pt1	2,837(7)	- 2 P5	2,803(9)
- 2 Pt2	2,853(8)	- 2 Pt7	2,912(7)	- 2 Pt7	2,835(8)
- 2 P2	3,038(11)	- 2 Pt5	3,058(8)	- 2 Pt2	3,104(9)
- 2 P1	3,051(9)	- 1 Mg7	3,089(14)	- 1 Mg1	3,281(16)
- 1 Mg2	3,233(14)	- 1 Mg1	3,233(14)	- 1 Mg4	3,295(13)
- 1 Mg3	3,281(16)	- 1 Mg5	3,270(14)	- 1 Mg2	3,377(14)
		- 1 Mg3	3,77(14)	- 1 Mg5	3,506(15)
		- 1 Mg6	3,414(14)		
<b>Mg4</b> - 2 P7	2,660(8)	<b>Mg5</b> - 2 P5	2,757(9)	<b>Mg6</b> - 2 P7	2,706(9)
- 2 P5	2,745(9)	- 2 P4	2,772(9)	- 2 P4	2,770(9)
- 1 Mg10	2,786(8)	- 2 Pt2	2,828(8)	- 2 Pt5	2,831(8)
- 2 Pt8	2,909(6)	- 2 Pt1	2,854(8)	- 1 Mg10	2,836(11)
- 2 Pt4	2,917(8)	- 2 Pt9	3,068(9)	- 2 Pt4	2,889(8)
- 2 Pt9	3,002(8)	- 1 Mg2	3,270(14)	- 2 Pt9	3,012(9)
- 1 Mg8	3,135(15)	- 1 Mg3	3,506(15)	- 1 Mg4	3,262(14)
- 1 Mg6	3,262(14)	- 1 Mg4	3,521(15)	- 1 Mg2	3,414(14)
- 1 Mg3	3,295(13)	- 1 Mg6	3,563(15)	- 1 Mg5	3,563(15)
- 1 Mg5	3,521(15)				
<b>Mg7</b> - 1 Pt6	2,688(10)	<b>Mg8</b> - 1 Pt6	2,680(11)	<b>Mg9</b> - 2 Pt3	2,673(7)
- 2 Pt7	2,808(8)	- 2 Pt4	2,745(8)	- 2 Pt6	2,737(7)
- 2 Pt1	2,833(8)	- 2 Pt8	2,823(9)	- 2 Pt6	2,755(8)
- 2 P1	2,894(9)	- 2 P2	2,933(11)	- 1 Mg9	2,821(20)
- 1 Pt3	2,959(10)	- 2 P3	2,948(10)	- 1 P2	2,875(12)
- 2 P3	2,965(10)	- 1 Pt3	3,060(12)	- 1 P1	2,931(13)
- 1 Mg2	3,089(14)	- 1 Mg4	3,135(15)	- 1 P3	3,154(13)
- 2 Mg9	3,523(13)	- 2 Mg9	3,523(13)	- 1 P3	3,167(14)

<b>Mg10</b> - 4 P7	2,366(5)	<b>Pt1</b> - 1 P1	2,324(7)	<b>Pt2</b> - 1 P1	2,376(7)
- 4 Pt9	2,735(1)	- 1 P4	2,402(8)	- 1 P5	2,394(8)
- 2 Mg4	2,786(8)	- 1 Pt2	2,754(2)	- 1 P6	2,443(7)
- 2 Mg6	2,836(11)	- 2 Mg2	2,833(8)	- 1 Pt1	2,754(2)
		- 2 Mg7	2,837(7)	- 2 Mg5	2,828(8)
		- 1 Pt7	2,842(2)	- 2 Mg1	2,853(8)
		- 2 Mg5	2,854(8)	- 2 Mg3	3,104(9)
<b>Pt3</b> - 2 P1	2,491(5)	<b>Pt4</b> - 1 P2	2,305(8)	<b>Pt5</b> - 1 P2	2,345(8)
- 2 P2	2,495(5)	- 1 P7	2,351(8)	- 1 P4	2,406(8)
- 1 Mg1	2,537(11)	- 1 Pt5	2,742(2)	- 1 P6	2,437(7)
- 2 Mg9	2,673(7)	- 2 Mg8	2,745(8)	- 1 Pt4	2,742(2)
- 1 Mg7	2,959(10)	- 1 Pt8	2,790(2)	- 2 Mg6	2,831(8)
- 1 Mg8	3,060(12)	- 2 Mg6	2,889(8)	- 2 Mg1	2,843(8)
		- 2 Mg4	2,917(8)	- 2 Mg2	3,058(8)
<b>Pt6</b> - 2 P3	2,421(5)	<b>Pt7</b> - 1 P3	2,329(8)	<b>Pt8</b> - 1 P3	2,340(8)
- 1 Mg8	2,680(11)	- 1 P6	2,375(8)	- 1 P5	2,441(8)
- 1 Mg7	2,688(10)	- 1 Pt8	2,786(2)	- 1 Pt7	2,786(2)
- 1 Pt6	2,720(2)	- 2 Mg7	2,808(8)	- 1 Pt4	2,790(2)
- 2 Mg9	2,737(7)	- 2 Mg3	2,835(8)	- 2 Mg3	2,794(8)
- 2 Mg9	2,755(8)	- 1 Pt1	2,842(2)	- 2 Mg8	2,823(9)
		- 2 Mg2	2,912(7)	- 2 Mg4	2,909(6)
<b>Pt9</b> - 1 P7	2,379(7)	<b>P1</b> - 1 Pt1	2,324(7)	<b>P2</b> - 1 Pt4	2,305(8)
- 1 P7	2,385(8)	- 1 Pt2	2,376(7)	- 1 Pt5	2,345(8)
- 1 P5	2,427(8)	- 2 Pt3	2,491(5)	- 2 Pt3	2,495(5)
- 1 P4	2,434(7)	- 2 Mg7	2,894(9)	- 1 Mg9	2,875(12)
- 2 Mg10	2,735(1)	- 1 Mg9	2,931(13)	- 2 Mg8	2,933(11)
- 2 Mg4	3,002(8)	- 2 Mg1	3,051(10)	- 2 Mg1	3,038(11)
- 2 Mg6	3,012(9)				
- 2 Mg5	3,068(9)				

<b>P3</b>	- 1 Pt7	2,329(8)	<b>P4</b>	- 1 Pt1	2,402(8)	<b>P5</b>	- 1 Pt2	2,394(8)
	- 1 Pt8	2,340(8)		- 1 Pt5	2,406(8)		- 1 Pt9	2,427(8)
	- 2 Pt6	2,421(5)		- 1 Pt9	2,434(7)		- 1 Pt8	2,441(8)
	- 2 Mg8	2,948(10)		- 2 Mg2	2,728(9)		- 2 Mg4	2,745(9)
	- 2 Mg7	2,965(10)		- 2 Mg6	2,770(9)		- 2 Mg5	2,757(9)
	- 1 Mg9	3,154(13)		- 2 Mg5	2,772(9)		- 2 Mg3	2,803(9)
	- 1 Mg9	3,167(14)						
<b>P6</b>	- 1 Pt7	2,375(8)	<b>P7</b>	- 1 Pt4	2,351(8)			
	- 1 Pt2	2,437(7)		- 2 Mg10	2,366(5)			
	- 1 Pt5	2,443(7)		- 1 Pt9	2,379(7)			
	- 2 Mg1	2,578(9)		- 1 Pt9	2,385(8)			
	- 2 Mg2	2,766(9)		- 2 Mg4	2,660(8)			
	- 2 Mg3	2,783(9)		- 2 Mg6	2,706(9)			

Mg<sub>9,14</sub>Pt<sub>9</sub>P<sub>7</sub> kristallisiert in einem neuen Strukturtyp. Die Atome befinden sich alle auf Spiegelebenen senkrecht zur kürzesten Achse, der c-Achse.

Prägend für die Struktur ist die Verknüpfung der Pt- und P-Atome. Durch diese entsteht ein ovaler Ring aus 14 über gemeinsame Seitenflächen miteinander verknüpften pentagonalen Prismen aus jeweils sechs Pt- und vier P-Atomen. Diese sind in den Polyedern so angeordnet, daß von Pt-Atomen gebildete Flächen entstehen, von denen zweimal jeweils fünf miteinander verknüpfte Flächen in das Innere des Ovals zeigen. Dabei bildet jede zweite Fläche außerdem mit zwei P-Atomen ein trigonales Prisma, dessen Zentrum unbesetzt ist. Diese Prismen sind ihrerseits über Pt-Atome in der in Abbildung 8.1 gezeigten Weise miteinander verbunden. Dadurch entsteht insgesamt ein dreidimensionales Gerüst mit unterschiedlich großen Hohlräumen, die von Mg-Atomen besetzt werden.

Die am Aufbau der trigonalen Prismen beteiligten Phosphoratome P1 - 3 werden jeweils von vier Pt-Atomen tetraedrisch koordiniert (Abbildung 8.2), wobei die Polyeder kanten- und eckenverknüpft (P1, P2) oder nur eckenverknüpft sind. Die P-Pt-Abstände reichen von 2,31 bis 2,50 Å, wobei bei jedem Tetraeder zwei kurze und zwei lange

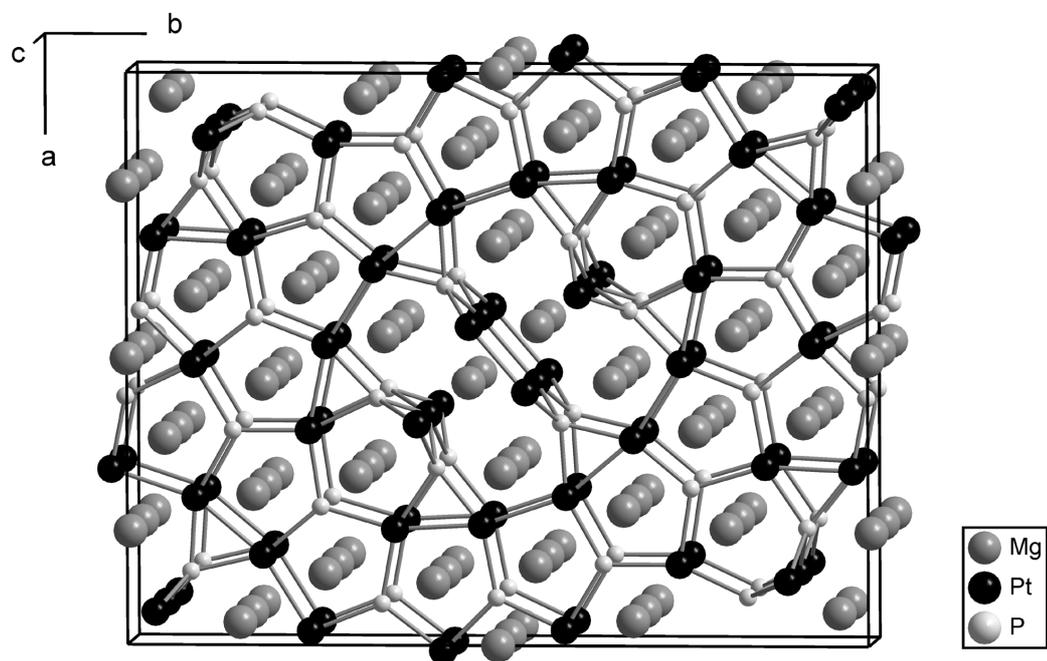


Abbildung 8.1: Struktur von  $Mg_{9,14}Pt_9P_7$

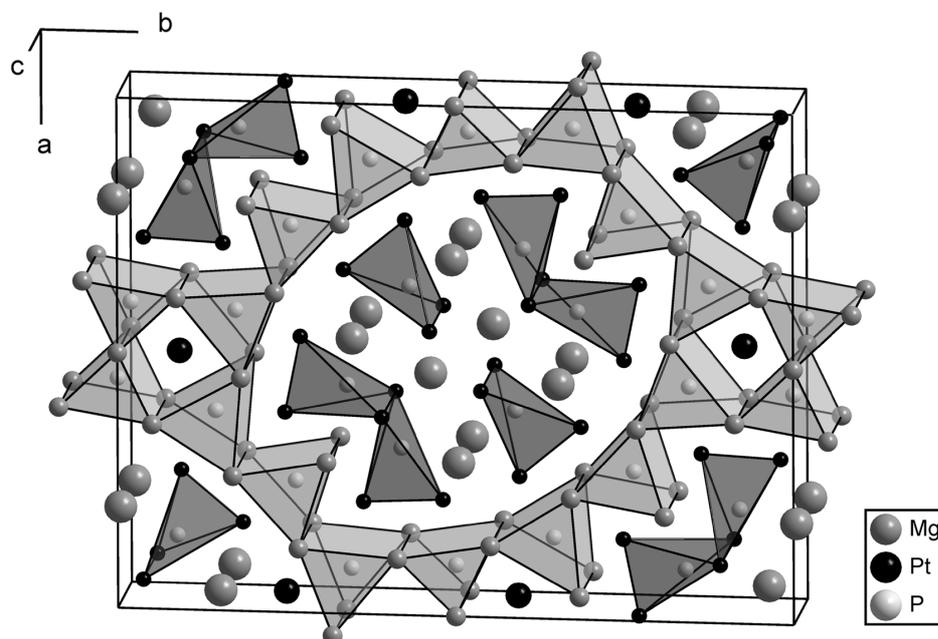
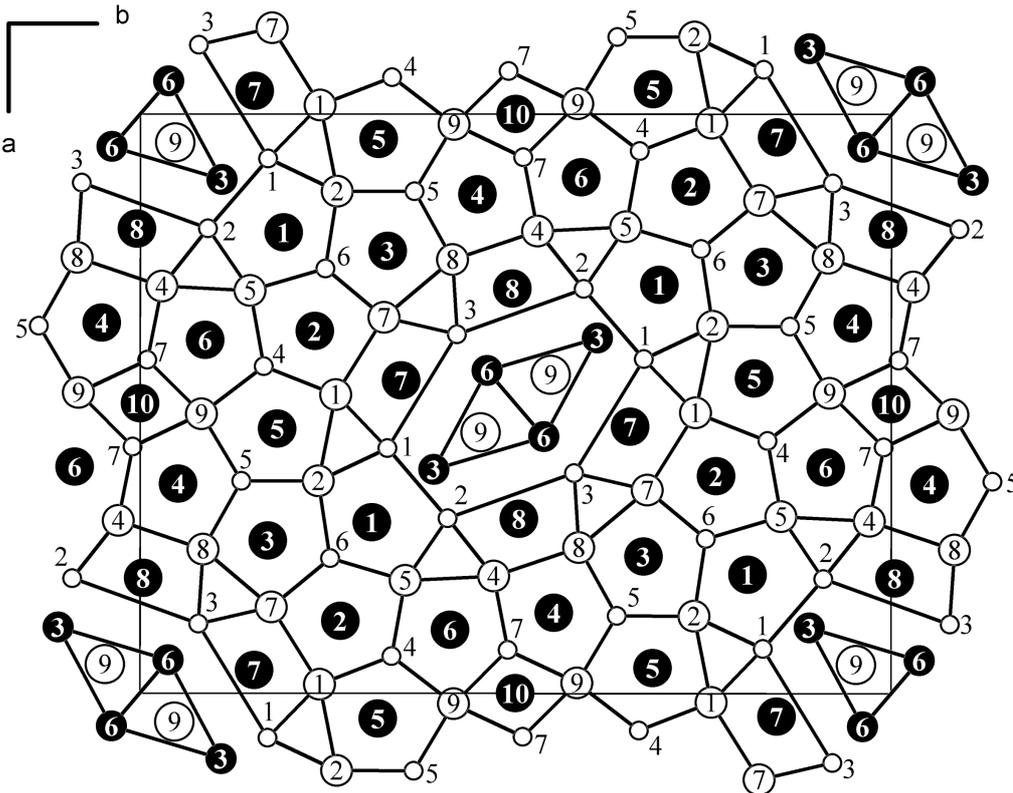


Abbildung 8.2: Koordination der Phosphor-Atome (für eine bessere Übersicht wurden die Pt- und Mg-Atome, die an der Bildung der Polyeder beteiligt sind, etwas verkleinert gezeichnet)

Abstände vorhanden sind. Die kürzeren Abstände liegen mit durchschnittlich 2,34 Å unterhalb der Kovalenzradiensumme von 2,40 Å, die längeren darüber. Das Koordinationspolyeder wird bei P1 und P2 durch fünf, bei P3 durch sechs Mg-Atome vervollständigt (siehe auch Abbildung 8.3).



**Abbildung 8.3:** Koordination der Mg-Atome und Numerierung der Atome (Projektion längs [001], große Kreise Mg, mittlere Pt, kleine P; schwarze und weiße Kreise sind um  $c/2$  gegeneinander versetzt; die Numerierung der Atome entspricht Tabelle 8.1)

Die anderen P-Atome (4 - 7) besitzen die Koordinationszahl 9. Dabei bilden sechs Mg-Atome ein verzerrt trigonales Prisma. Weiterhin liegen über den Seitenflächen drei Pt-Atome (Abbildung 8.2). Damit haben diese P-Atome eine Umgebung, wie sie für zahlreiche ternäre Phosphide mit einem Metall:Nichtmetall-Verhältnis von  $\sim 2:1$  charakteristisch ist. Wird die Koordination der einzelnen P-Atome hervorgehoben, ergibt sich die in Abbildung 8.2 wiedergegebene Anordnung. Aus ihr wird ersichtlich, daß vierzehn kantenverknüpfte trigonale Prismen wie die oben beschriebenen

pentagonalen Prismen einen ovalen Ring bilden. Dabei weist von zweimal sechs Prismen jeweils eine Fläche, von den beiden übrigen dagegen eine Kante in das Innere des Ovals. Die Abstände zu den Pt-Atomen liegen mit 2,35 - 2,44 Å im Bereich der Kovalenzradiensumme. Die Abstände zu den Mg-Atomen sind dagegen zumeist größer als die Summe der Kovalenzradien, mit Ausnahme des Abstands P7-Mg10, der mit 2,37 Å sehr deutlich diesen Wert unterschreitet. Das  $\text{PMg}_6\text{Pt}_3$ -Polyeder ist bei P7 im Vergleich zu den anderen etwas gestaucht. Aber nicht nur die Mg-P-Abstände sind davon betroffen, auch die P-Pt-Abstände sind hier im Vergleich zu den anderen P-Atomen kürzer.

Die Koordinationszahl der Pt-Atome beträgt neun oder zehn, im Falle des Pt9 auch 12. Zur näheren Umgebung zählen in jedem Falle P- und Mg- und teilweise auch andere Pt-Atome. Die Pt-Pt-Abstände liegen dabei im Bereich des Abstands im Element (2,74 Å). Die Umgebung der Mg-Atome ist unterschiedlich. Sie besteht bei den Atomen 1-6 aus pentagonalen Prismen, die von Platin und Phosphor gebildet werden und über deren Seitenflächen drei bis fünf Metallatome angeordnet sind (Abbildung 8.3). Die Mg-P-Abstände liegen alle oberhalb der Kovalenzradiensumme von 2,46 Å, größtenteils im Bereich von 2,66 - 2,80 Å. Entsprechendes gilt für die Mg-Pt-Abstände (Radiensumme 2,66 Å), mit einer Ausnahme: Mg1 hat als allernächsten Nachbarn ein Atom Pt3 im Abstand von nur 2,54 Å, das allerdings nicht am Aufbau des pentagonalen Prismas beteiligt ist, sondern sich in der Ebene des Mg1 befindet. Die Abstände zu den nächsten Mg-Atomen liegen meist im Bereich des Elementabstands von 3,20 Å, mit Ausnahme von Mg4-Mg10 sowie Mg6-Mg10, die mit 2,79 bzw. 2,84 Å ungefähr dem doppelten Kovalenzradius von 2,72 Å entsprechen.

Mg7 und 8 werden von jeweils vier P- und Pt-Atomen in Form eines trapezförmig verzerrten quadratischen Prismas umgeben. Dazu kommen zwei weitere Pt-Atome und ein Mg-Atom in der Ebene des Zentralatoms hinzu. Um das Mg9 bilden sechs Pt-Atome ein trigonales Prisma. Zwei dieser Prismen sind über eine gemeinsame Fläche miteinander verknüpft, wodurch der Mg9-Mg9-Abstand recht kurz ist und nur 2,84 Å beträgt. Vier P-Atome, die das Koordinationspolyeder ergänzen, befinden sich dagegen verglichen mit der Radiensumme in größerer Entfernung. Mg10 wird von vier P- und vier Pt-Atomen in Form eines verzerrten tetragonalen Prismas umgeben, wobei der Mg-P-Abstand mit 2,37 Å die Kovalenzradiensumme unterschreitet. Zu den nächsten

Nachbarn sind außerdem vier Mg-Atome zu zählen, die über den Seitenflächen des Prismas angeordnet sind und deren Abstände zum Zentralatom - wie bereits oben dargelegt - in den Bereich des doppelten Mg-Kovalenzradius fallen.

Die Struktur von  $\text{Mg}_{9,14}\text{Pt}_9\text{P}_7$  wird von einem dreidimensionalen kovalenten Pt-P-Netzwerk mit sehr starken Pt-P- und Pt-Pt-Bindungen geprägt, in dessen Lücken die Mg-Atome sitzen. Bemerkenswert sind dabei einige Abstände zwischen Magnesium auf der einen und Platin bzw. Phosphor auf der anderen Seite bzw. zwischen den Mg-Atomen selbst, die zum Teil kürzer als die jeweilige Summe kovalenter Radien sind. Das mag auf den „Zwang der Matrix“, d.h. das starre Pt-P-Gerüst zurückzuführen sein, welches die Größe der dem Magnesium zur Verfügung stehenden Lücken bestimmt. Ähnlich sind die Verhältnisse z.B. bei  $\text{Mg}_2\text{Ni}_3\text{P}^{[92]}$ , einer Besetzungsvariante des  $\text{MgCu}_2$ -Typs, bei der die Ni-P-Anordnung einen Mg-Mg-Abstand von nur 2,75 Å erzwingt. Bei  $\text{Mg}_{9,14}\text{Pt}_9\text{P}_7$  ist die von Mg10 besetzte Lücke besonders eng. Dies könnte ein Grund für die statistische Unterbesetzung dieser Punktlage sein; Hinweise auf eine geordnete Verteilung ergaben sich nicht. Ferner konnte mit EDX kein Fremdatom (z.B. Al) detektiert werden, das die betreffende Lücke besetzen könnte.

## 8.2 Die Verbindung $\text{Mg}_{13}\text{Pt}_{26}\text{P}_{10}$

LÖHKEN<sup>[93]</sup> konnte durch Umsetzen der Elemente Mg, Ir und P in einer Bleischmelze unter anderem auch nadelförmige Kristalle der Verbindung  $\text{Mg}_8\text{Ir}_{23}\text{P}_8$  isolieren.

Bei dem Versuch, eine Platin-analoge Verbindung darzustellen, konnten aus einer Bleischmelze entsprechender Zusammensetzung neben  $\text{PtP}_2$ -Kristallen auch silbrig glänzende Kristalle in Form von dünnen, meist rechteckigen Plättchen isoliert werden.

Die Untersuchung eines Einkristalls auf einem Diffraktometer mit Flächenzähler IPDS ergab eine orthorhombisch primitive Elementarzelle mit den in Tabelle 8.3 angegebenen Gitterkonstanten. Die a- und die c-Gitterkonstanten sind denen der Verbindung  $\text{Mg}_8\text{Ir}_{23}\text{P}_8$  ( $a = 8,586 \text{ \AA}$ ,  $b = 16,998 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,959 \text{ \AA}$ ; Pbam;  $Z = 1$ ) sehr ähnlich, jedoch ist die b-Achse mit  $21,154 \text{ \AA}$  sehr viel größer.

Nach einer Absorptionskorrektur konnten die Lagen der Platin-Atome mit Hilfe Direkter Methoden in der Raumgruppe Pbam ermittelt werden, Magnesium- und Phosphor-Atome aus Differenz-Fouriersynthesen.

Die Lage 2a (0, 0, 0) konnte nur zur Hälfte mit Mg besetzt werden und es verblieb eine erhöhte Elektronendichte nahe bei dieser Lage an der Position (0, 0, z) mit  $z \sim 0,27$ . Diese Lage wurde ebenfalls halb besetzt, jedoch mit P. Es resultierte damit die Zusammensetzung  $\text{Mg}_{13}\text{Pt}_{26}\text{P}_{10}$ . Da beide Positionen sehr nahe beieinanderliegen, können sie nur alternativ besetzt sein. Hinweise auf eine geordnete Verteilung d.h. auf eine Überstruktur wurden nicht gefunden. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sind in den Tabellen 8.3 und 8.4 aufgeführt.

Pulverpräparate der Verbindung konnten bisher noch nicht dargestellt werden, da bei den zur Reaktion benötigten Temperaturen Magnesium aus dem Tiegel verdampfte und dadurch hauptsächlich die binäre Verbindung  $\text{PtP}_2$  gebildet wurde.

**Tabelle 8.3:** Strukturdaten der Verbindung Mg<sub>13</sub>Pt<sub>26</sub>P<sub>10</sub>

Datensammlung	Stoe IPDS			
Raumgruppe	Pbam			
Formeleinheiten/EZ	1			
Gitterkonstanten				
a [Å]	8,834(2)			
b [Å]	21,154(4)			
c [Å]	4,074(1)			
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	761,33			
röntg. Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	12,428			
Meßbereich	2θ ≤ 56°			
	-11 ≤ h ≤ 11   -27 ≤ k ≤ 27,   -5 ≤ l ≤ 5			
Anzahl der Meßwerte	6557			
symmetrieunabhängig	1027			
mit I ≥ 2σ(I)	895			
R <sub>int</sub>	0,057			
R <sub>1</sub> (R <sub>1</sub> für alle Reflexe)	0,035 (0,040)			
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0,086			
Absorptionskorrektur	X-Shape mit symmetrieäquivalenten Reflexen			
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	119,67			
Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter [pm <sup>2</sup> ]:				
besetzte Punktlagen	2a (0, 0, 0)	2d (0, 1/2, 1/2)	4e (0, 0, z)	4g (x, y, 0)
	4h (x, y, 1/2)			
	x	y	z	U <sub>eq</sub>
4 Mg1 auf 4g	0,5033(8)	0,2131(3)	0	134(13)
4 Mg2 auf 4g	0,3080(7)	0,0451(3)	0	107(13)
4 Mg3 auf 4g	0,8921(9)	0,1367(3)	0	173(16)
1 Mg4 auf 2a	0	0	0	105(36)

2 Pt1 auf 2d	0	0,5	0,5	119(3)
4 Pt2 auf 4h	0,7938(1)	0,0428(1)	0,5	114(2)
4 Pt3 auf 4g	0,1980(1)	0,1760(1)	0	98(2)
4 Pt4 auf 4h	0,4011(1)	0,1312(1)	0,5	95(2)
4 Pt5 auf 4h	0,3097(1)	0,2635(1)	0,5	108(2)
4 Pt6 auf 4g	0,5978(1)	0,0869(1)	0	98(2)
4 Pt7 auf 4h	0,1019(1)	0,0886(1)	0,5	111(2)
4 P1 auf 4h	0,6660(6)	0,1412(2)	0,5	104(9)
4 P2 auf 4h	0,0693(6)	0,1007(2)	0,5	100(9)
2 P3 auf 4e	0	0	0,2659(21)	104(17)

Tabelle 8.4: Atomabstände [Å]

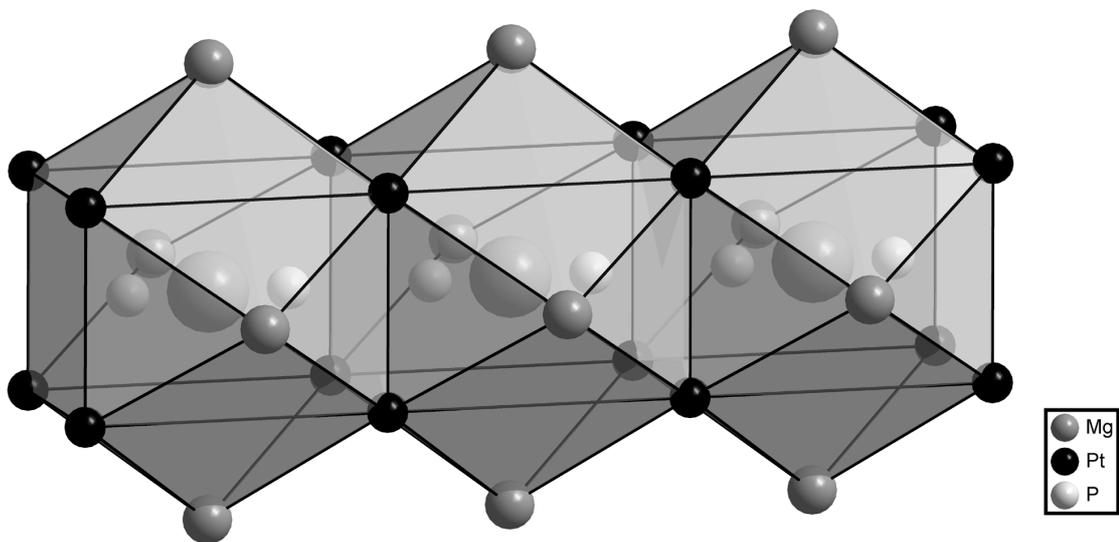
<b>Mg1</b> - 2 P2	2,795(6)	<b>Mg2</b> - 1 Pt6	2,709(6)	<b>Mg3</b> - 1 Pt6	2,805(8)
- 1 Pt6	2,796(7)	- 2 Pt1	2,817(4)	- 1 Pt3	2,827(8)
- 1 Pt3	2,809(7)	- 2 Pt4	2,853(4)	- 2 P1	2,854(7)
- 2 Pt4	2,823(4)	- 2 Pt7	2,883(5)	- 2 P2	2,904(6)
- 2 Pt5	2,866(5)	- 1 Mg4	2,883(6)	- 2 Pt7	2,937(6)
- 1 Pt3	2,909(6)	- 2 Pt2	2,902(4)	- 2 Pt2	2,975(5)
- 2 P1	2,920(6)	- 1 Pt6	2,914(6)	- 2 Pt5	3,022(5)
- 1 Mg3	3,326(10)	- 1 Pt3	2,935(6)	- 1 Mg4	3,046(7)
- 2 Pt5	3,424(6)			- 1 Mg1	3,326(10)
<b>Mg4</b> - 2 P3	1,083(9)*	<b>Pt1</b> - 2 Pt2	2,749(1)	<b>Pt2</b> - 2 P3	2,247(4)*
- 4 Pt2	2,879(1)	- 4 Mg2	2,817(4)	- 1 P1	2,367(5)
- 2 Mg2	2,884(6)	- 4 Pt6	2,877(1)	- 1 Pt1	2,749(1)
- 4 Pt7	2,910(1)	- 2 Pt4	2,909(1)	- 2 Pt6	2,832(1)
- 2 Mg3	3,046(7)			- 2 Mg4	2,879(1)
				- 1 Pt7	2,889(1)
				- 2 Mg2	2,902(4)
				- 1 Pt7	2,928(1)
				- 2 Mg3	2,975(5)

<b>Pt3</b> - 2 P2	2,391(3)	<b>Pt4</b> - 1 P1	2,350(5)	<b>Pt5</b> - 1 P1	2,383(5)
- 1 Mg1	2,809(7)	- 1 Pt7	2,792(1)	- 1 P2	2,414(5)
- 1 Mg3	2,827(8)	- 2 Mg1	2,823(4)	- 1 P2	2,505(5)
- 2 Pt4	2,876(1)	- 2 Pt6	2,836(1)	- 2 Mg1	2,866(5)
- 2 Pt7	2,879(1)	- 2 Mg2	2,853(4)	- 1 Pt4	2,913(1)
- 1 Mg1	2,909(6)	- 2 Pt3	2,876(1)	- 2 Pt3	2,924(1)
- 2 Pt5	2,924(1)	- 1 Pt1	2,909(1)	- 2 Mg3	3,022(5)
- 1 Mg2	2,935(6)	- 1 Pt5	2,913(1)	- 2 Mg1	3,424(6)
<b>Pt6</b> - 2 P1	2,414(3)	<b>Pt7</b> - 2 P3	2,387(4)*	<b>P1</b> - 1 Pt4	2,350(5)
- 1 Mg2	2,709(6)	- 1 P2	2,391(5)	- 1 Pt2	2,367(5)
- 1 Mg1	2,796(7)	- 1 Pt4	2,792(1)	- 1 Pt5	2,383(5)
- 1 Mg3	2,805(8)	- 2 Pt3	2,879(1)	- 2 Pt6	2,414(3)
- 2 Pt2	2,832(1)	- 2 Mg2	2,883(5)	- 2 Mg3	2,854(7)
- 2 Pt4	2,836(1)	- 1 Pt2	2,889(1)	- 2 Mg1	2,920(6)
- 2 Pt1	2,877(1)	- 2 Mg4	2,910(1)		
- 1 Mg2	2,914(6)	- 1 Pt2	2,928(1)		
		- 2 Mg3	2,937(6)		
<b>P2</b> - 1 Pt7	2,391(5)	<b>P3</b> - 1 Mg4	1,083(9)*		
- 2 Pt3	2,391(3)	- 2 P3	1,908(17)*		
- 1 Pt5	2,414(5)	- 2 Pt2	2,247(4)		
- 1 Pt5	2,505(5)	- 2 Pt7	2,287(4)		
- 2 Mg1	2,795(5)	- 1 Mg4	2,991(9)		
- 2 Mg3	2,904(6)	- 2 Mg2	3,080(7)		
		- 2 Mg3	3,233(7)		

\* nur bei vollständiger Besetzung der Mg4- und P3-Punktlage

Die Struktur von  $\text{Mg}_{13}\text{Pt}_{26}\text{P}_{10}$  ist keinem bisher bekannten Strukturtyp zuzuordnen. Sie weist jedoch viele Ähnlichkeiten mit der von LÖHKEN beschriebenen Struktur von  $\text{Mg}_8\text{Ir}_{23}\text{P}_8$  auf.

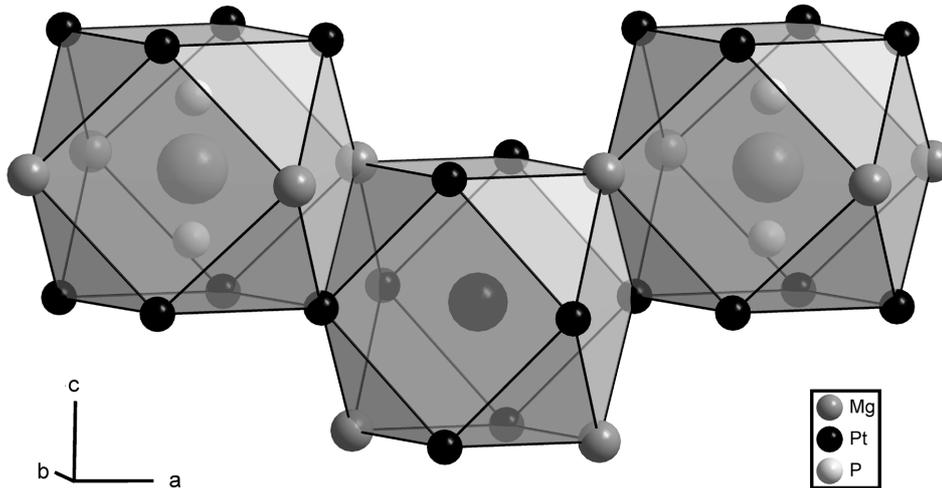
Mg und Pt-Atome bilden zusammen - wie die Ir-Atome bei  $\text{Mg}_8\text{Ir}_{23}\text{P}_8$  - verzerrte Kuboktaeder, die auch von beiden Atomsorten zentriert werden. Es sind zwei verschiedene Kuboktaeder vorhanden. Die Atome Mg2 und 3 und Pt2 und 7 bilden das erste Kuboktaeder, das von Mg4 zentriert wird und im folgenden als Mg4-Kuboktaeder bezeichnet wird. Das zweite wird von Mg2, Pt2, 4 und 6 gebildet und von Pt1 zentriert, weshalb es Pt1-Kuboktaeder genannt wird. Die Pt-Mg-Abstände, auch die zu den in den Mitten der Kuboktaeder befindlichen Atomen, liegen alle zwischen 2,82 und 2,98 Å, also im Bereich der Radiensumme von 2,90 Å (Mg: Atomradius, Pt: Kovalenzradius). Die Abstände der Pt-Atome untereinander liegen mit 2,75 bis 2,91 Å im Bereich der Abstände im Element (2,74 Å) oder etwas darüber. Mg-Mg-Bindungen sind nur bei dem Mg4-Kuboktaeder zu finden und liegen mit 2,88 und 3,06 Å unterhalb des Abstands im Element (3,20 Å), aber oberhalb der Kovalenzradiensumme (2,78 Å). Insgesamt kann man von starken metallischen Bindungen ausgehen.



**Abbildung 8.4:**  $\text{Mg}_{13}\text{Pt}_{26}\text{P}_{10}$ : Verknüpfung der Mg4-Kuboktaeder längs [001]  
(die Mg4- und P3-Positionen sind alternativ besetzt)

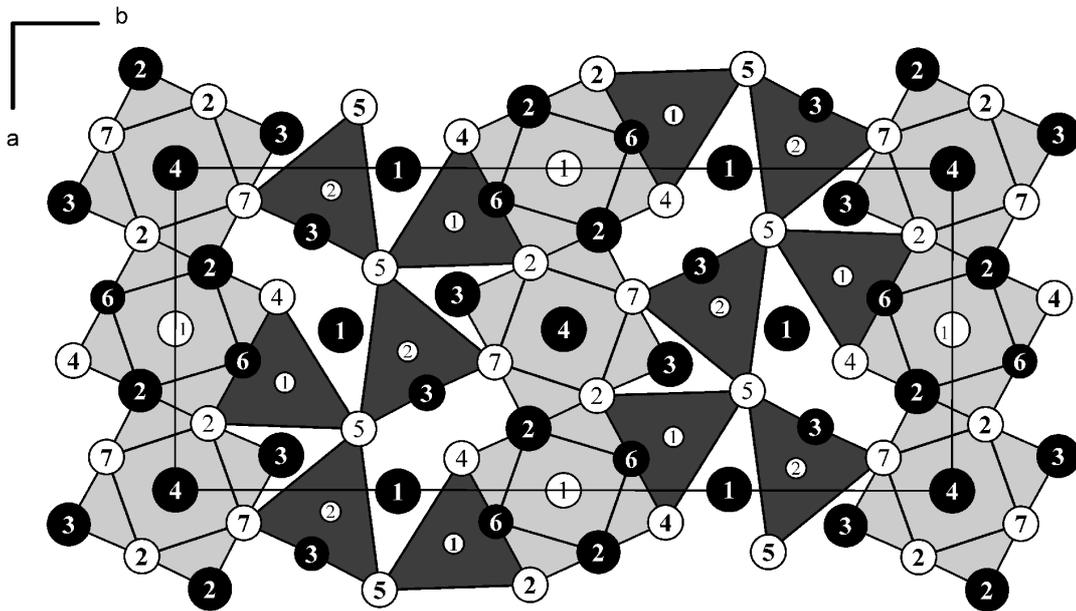
Die Kuboktaeder sind dem Motiv nach C-zentriert angeordnet. Entlang [001] sind sie jeweils über zwei gegenüberliegende Vierecksflächen zu Strängen verbunden (Abbildung 8.4). Die Mg4- und Pt1-Atome sind um  $1/2 c$  gegeneinander versetzt, daher sind die sie umgebenden Kuboktaeder auch versetzt angeordnet. Entlang [100] sind sie

über gemeinsame Kanten, die von Mg2 und Pt2 gebildet werden, miteinander verknüpft (siehe Abbildung 8.5).



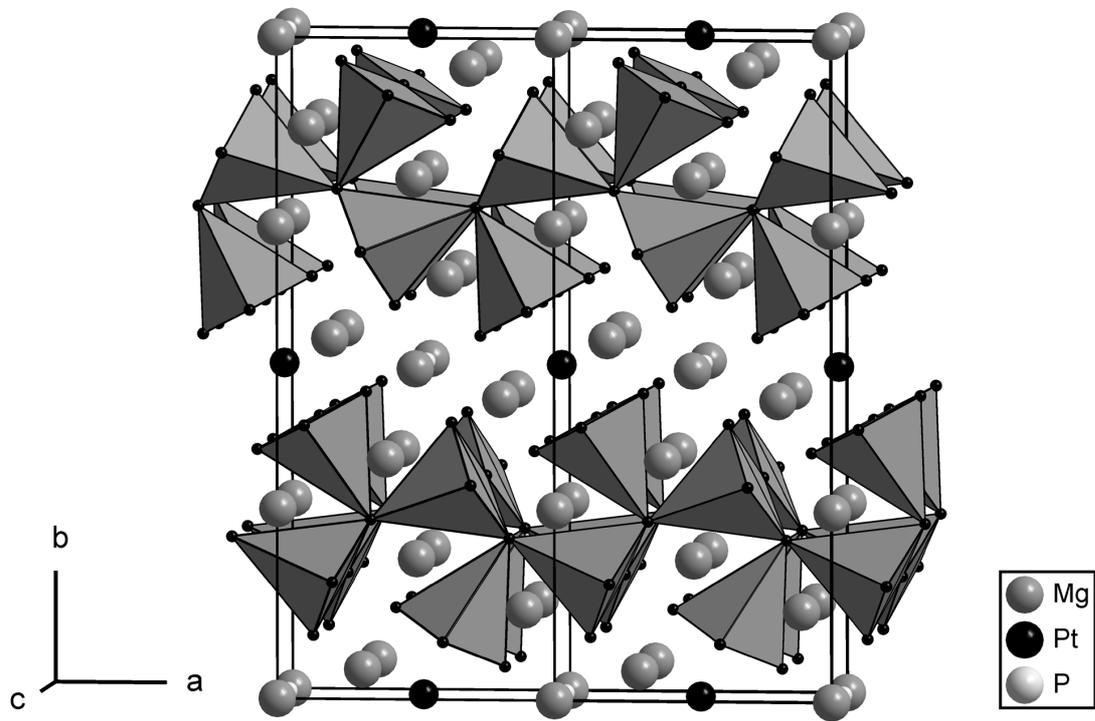
**Abbildung 8.5:**  $Mg_{13}Pt_{26}P_{10}$ : Verknüpfung der Mg4- und Pt1-Kuboktaeder entlang [100]

Die Zentren der Mg4-Kuboktaeder sind nur zur Hälfte mit Mg4 besetzt und dies statistisch, die andere Hälfte wird von P3 eingenommen. Da die Abstände von der Mitte des Kuboktaeders zu den Kuboktaederatomen mit mindestens 2,88 Å für das P3 zu groß wären, befindet sich dieses nicht im Zentrum, sondern ist nach oben und unten, d.h. längs [001] ausgelenkt. Von den beiden Positionen kann jedoch immer nur eine besetzt sein, andernfalls würde es, verglichen mit dem P-P-Einfachbindungsabstand (2,20 Å), zu einem unverhältnismäßig kurzen P-P-Abstand von 1,91 Å kommen. P3 ist in Richtung der von Pt2 und Pt7 gebildeten Seitenflächen hin ausgelenkt. Die Abstände zu diesen beiden Atomen sind mit 2,25 und 2,29 Å deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien von 2,40 Å, jedoch findet man ähnlich kurze Abstände auch in anderen Verbindungen wie z.B.  $CaPtP^{[94]}$ . Den kürzesten P-Mg-Abstand hat P3 zum Mg4 im Zentrum des nächsten Kuboktaeders, er beträgt 2,99 Å und liegt damit über der Radiensumme von 2,70 Å. Die Abstände zu den Kuboktaederatomen Mg2 und Mg4 sind mit 3,08 und 3,23 Å ebenfalls sehr viel größer als die Radiensumme.

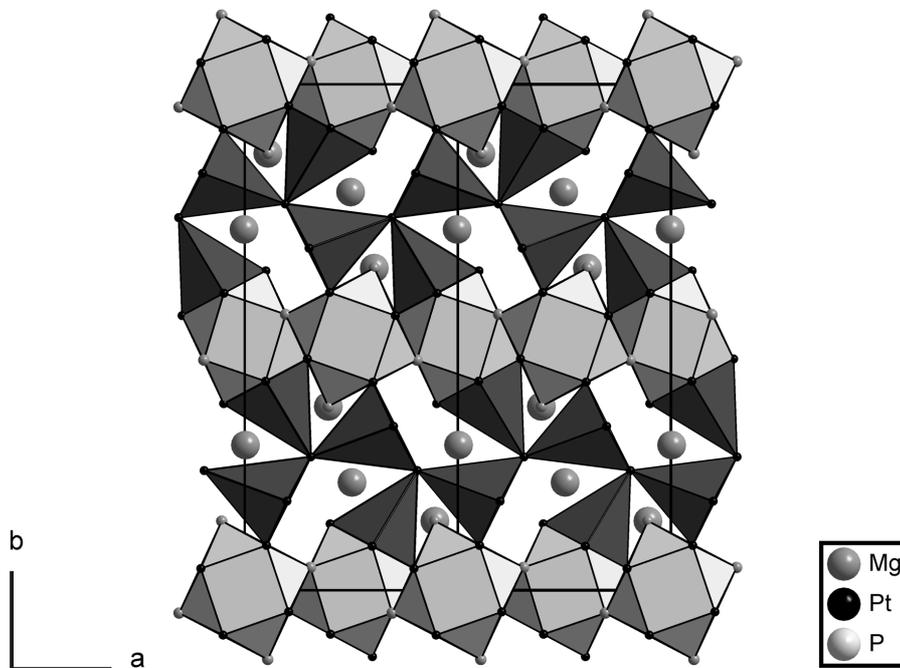


**Abbildung 8.6:**  $\text{Mg}_{13}\text{Pt}_{26}\text{P}_{10}$ : Projektion längs  $[001]$  (große Kreise Mg, mittlere Pt, kleine P; schwarze und weiße Kreise sind um  $c/2$  gegeneinander versetzt; die Kuboktaeder sind hellgrau, die  $\text{PPt}_5$ -Pyramiden dunkelgrau unterlegt); P3 liegt mit  $z = 0,26$  bzw.  $0,73$  ober- bzw. unterhalb von Mg4 (Numerierung der Atome gemäß Tabelle 8.3)

Nicht nur Kuboktaeder sind gemeinsames Strukturmerkmal von  $\text{Mg}_{13}\text{Pt}_{26}\text{P}_{10}$  und  $\text{Mg}_8\text{Ir}_{23}\text{P}_8$ , sondern auch die Koordinationspolyeder um die P-Atome. Mit Ausnahme von P3, das in den Kuboktaedern sitzt, werden die P-Atome von Pt-Atomen (Pt2-7) in Form leicht verzerrter quadratischer Pyramiden umgeben. Diese sind über ihre quadratische Grundfläche längs  $[001]$  eckenverknüpft. Einige der Pt-Atome sind gleichzeitig am Aufbau der Kuboktaeder beteiligt. Zwei Pyramiden sind über ihre Spitzen miteinander verbunden, die gleichzeitig zur Grundfläche einer benachbarten Pyramide gehört (Abbildung 8.7). Dadurch ergibt sich das in Abbildung 8.8 gezeigte Verknüpfungsmuster. Die Pt-P-Abstände liegen mit 2,35 bis 2,41 Å nahe beisammen und im Bereich der Pt-P-Kovalenzradiensumme von 2,40 Å. Eine Ausnahme bildet der Abstand zwischen P2 und Pt5 in der Spitze der Pyramide mit 2,51 Å.



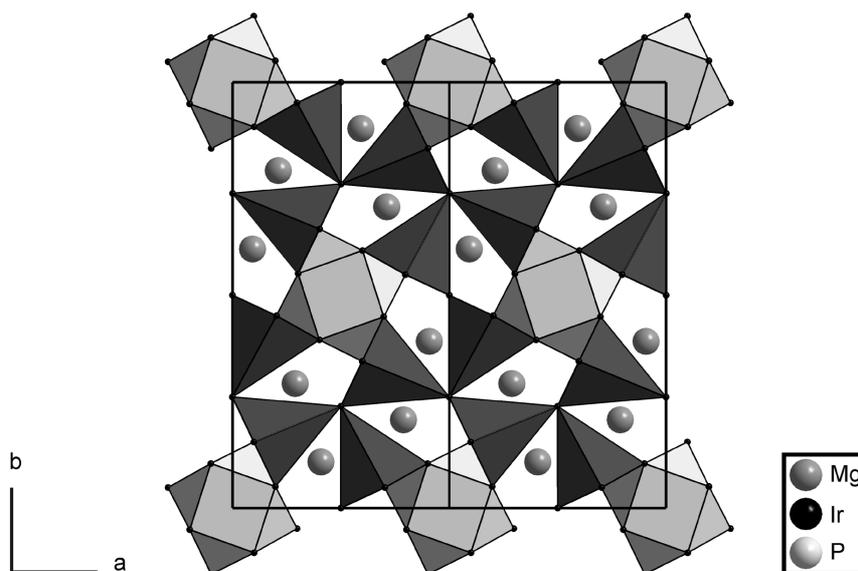
**Abbildung 8.7:** Verknüpfung der PPt<sub>5</sub>-Pyramiden



**Abbildung 8.8:** Verknüpfung der Kuboktaederstränge durch quadratische PPt<sub>5</sub>-Pyramiden

Durch die Verknüpfung der Polyeder entstehen Hohlräume, die von Mg1 besetzt werden und die mit denen im  $\text{Mg}_8\text{Ir}_{23}\text{P}_8$  zu vergleichen sind: sechs Pt-Atome bilden ein stark verzerrtes trigonales Prisma, weitere drei Pt-Atome liegen über den Seitenflächen in der Höhe des Zentralatoms. Das Polyeder wird durch vier P-Atome sowie ein Mg-Atom ergänzt, so daß auch hier eine Koordinationszahl von 14 für das Mg1-Atom erreicht wird. Die Mg-Pt-Abstände liegen - bis auf zwei Ausnahmen - alle unterhalb der Radiensumme von 2,90 Å; es ist also von starken Wechselwirkungen auszugehen. Die Abstände vom Mg1 zu den P-Atomen liegen oberhalb der Radiensumme, ebenso der Mg1-Mg3-Abstand.

Im Gegensatz zu  $\text{Mg}_{9,14}\text{Pt}_9\text{P}_7$  besitzt  $\text{Mg}_{13}\text{Pt}_{26}\text{P}_{10}$  kein ausgeprägtes dreidimensionales Pt-P-Gerüst, sondern auch Bereiche, die von metallischen Bindungen dominiert werden. Die Struktur hat mit der von  $\text{Mg}_8\text{Ir}_{23}\text{P}_8$  eine Reihe von Gemeinsamkeiten. Unterschiede in der Atomanordnung ergeben sich insbesondere durch den etwas anderen Aufbau und die Anzahl der Kuboktaeder. Diese werden bei der Pt- im Gegensatz zur Ir-Verbindung nicht von Übergangsmetallatomen allein, sondern gemeinsam mit Mg-Atomen gebildet. Da letztere nicht am Aufbau der quadratischen Pyramiden beteiligt sind, muß deren Anordnung etwas „sperriger“ sein, was sich in der merklich längeren b-Gitterkonstante bei vergleichbaren Werten für a und c niederschlägt (Abbildung 8.8 und 8.9).



**Abbildung 8.9:** Struktur von  $\text{Mg}_8\text{Ir}_{23}\text{P}_8$  <sup>[93]</sup>

## 9. Ternäre Verbindungen mit 1 : 1 : 1- Stöchiometrie

Eine zahlenmäßig große Gruppe bilden die Verbindungen der Zusammensetzung  $AMX$ . Sie kristallisieren - von wenigen Ausnahmen abgesehen - in nur sechs Strukturtypen, deren Auftreten primär von geometrischen Faktoren bestimmt wird.

Bei etwa gleich großen Radien der  $A$ - und  $M$ -Atome werden Blende- oder Wurtzitstrukturen mit Raumnetzen aus eckenverknüpften  $MX_4$ -Tetraedern gebildet, die mit steigendem Radienquotienten  $r_A/r_M$  zunehmend verzerrt werden, so daß schließlich ternäre Varianten der anti-PbFCl, anti-PbCl<sub>2</sub> oder Fe<sub>2</sub>P-Struktur aufgebaut werden. Übersteigt der Radius des  $A$ -Elementes den von  $M$  erheblich, ist die Ausbildung von  $MX_4$ -Tetraedern nicht mehr möglich, so daß meist ternäre Varianten des Ni<sub>2</sub>In-Typs entstehen, in denen die  $MX_4$ -Tetraeder in  $MX$ -Sechsecknetze übergehen, in denen die  $M$ - und die  $X$ -Atome sich gegenseitig trigonal koordinieren.

### 9.1 Die Verbindung ScPdSb

YPdSb und weitere Verbindungen SEPtSb mit SE = Sm, Gd-Lu <sup>[25,95,96]</sup> kristallisieren in der MgAgAs-Struktur, einer „aufgefüllten“ Blende-Struktur, ebenfalls auch die Verbindungen ScNiSb <sup>[97]</sup> und ScPtSb <sup>[95]</sup>. Daher lag es nahe, daß auch ScPdSb in dieser Struktur kristallisiert. Zudem ist der Radius des Sc-Atoms dem des Magnesiums sehr ähnlich und auch MgPdSb <sup>[98]</sup> kristallisiert in diesem Strukturtyp.

Das dargestellte Pulver war schwarz-grau und beständig gegen Luft, Wasser und einem Gemisch aus Essigsäure und Wasserstoffperoxid-Lösung. Da jedoch aus dieser feinpulvrigen Probe keine Einkristalle geeigneter Größe für eine Kristallstrukturbestimmung erhalten werden konnten, wurde eine stöchiometrische Einwaage der Elemente mit einem 20 molaren Überschuß von Blei für 30 h auf 700 °C erhitzt und das Blei anschließend mit Eisessig/Wasserstoffperoxid weggelöst. Aus dieser Probe konnte

nun ein kleiner Einkristall isoliert und vermessen werden. Die Ergebnisse der Strukturanalyse sind in den Tabellen 9.1 und 9.2 aufgeführt.

**Tabelle 9.1:** Strukturdaten der Verbindung ScPdSb

Datensammlung	P3/P2 <sub>1</sub>
Raumgruppe	F $\bar{4}3m$
Formeleinheiten/EZ	4
Gitterkonstanten	
a [Å]	6,310(1)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	251,24
röntg. Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	7,220
Meßbereich	3° ≤ 2θ ≤ 80°
	0 ≤ h ≤ 11   -11 ≤ k ≤ 11,   -11 ≤ l ≤ 11
Anzahl der Meßwerte	751
symmetrieunabhängig	106
mit I ≥ 2σ(I)	106
R <sub>int</sub>	0,041
R <sub>1</sub> (R <sub>1</sub> für alle Reflexe)	0,014 (0,014)
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0,024

Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup>]:

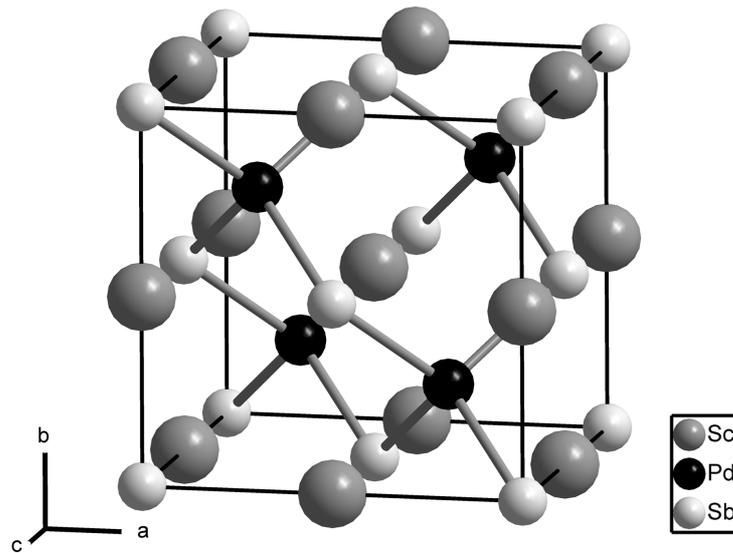
$$U_{11} = U_{22} = U_{33} \quad U_{12} = U_{23} = U_{13} = 0$$

4 Sc auf 4b ( <sup>1</sup> / <sub>2</sub> , <sup>1</sup> / <sub>2</sub> , <sup>1</sup> / <sub>2</sub> )	U <sub>11</sub> = 56(3)	4 Pd auf 4c ( <sup>1</sup> / <sub>4</sub> , <sup>1</sup> / <sub>4</sub> , <sup>1</sup> / <sub>4</sub> )	U <sub>11</sub> = 65(1)	4 Sb auf 4a (0, 0, 0)	U <sub>11</sub> = 60(2)
--	-------------------------	--	-------------------------	--------------------------	-------------------------

**Tabelle 9.2:** Atomabstände [Å]

Sc - 4 Pd	2,732(1)	Pd - 4 Sb	2,732(1)
- 6 Sb	3,155(1)		

ScPdSb kristallisiert isotyp zu MgPdSb in der MgAgAs-Struktur. Dabei bauen die Pd- und Sb-Atome ein Zinkblendegitter auf, in dessen Oktaederlücken die Sc-Atome eingelagert sind (siehe Abbildung 9.1).



**Abbildung 9.1:** Struktur von ScPdSb

## 9.2 Die Verbindungen APtP mit $A = \text{Sc, La}$

Nach der Umsetzung eines Elementgemenges der Zusammensetzung  $\text{Sc}_{1,5}\text{PtP}$  in einer Bleischmelze und deren Aufarbeitung ließen sich kleine gelbliche, metallisch glänzende dünne nadelförmige Kristalle isolieren. Da das überschüssige Blei mit einer Mischung aus Essigsäure und Wasserstoffperoxid weggelöst wurde, sind diese Kristalle demnach gegen Luft, Wasser und Essigsäure/Wasserstoffperoxid beständig. Die Untersuchung einer dieser Nadeln auf dem Vierkreisdiffraktometer ergab orthorhombische Symmetrie mit den in Tabelle 9.3 angegebenen Gitterkonstanten. Die Lagen der Atome konnten mit Hilfe Direkter Methoden in der Raumgruppe  $Pnma$  ermittelt werden. Es resultierte aus den Rechnungen die Zusammensetzung  $\text{ScPtP}$ . Die Strukturdaten können den folgenden Tabellen 9.3 und 9.4 entnommen werden.

Als Pulver konnte  $\text{ScPtP}$  bisher noch nicht dargestellt werden. Entweder enthielten die Pulverproben nach dem Tempern bei  $900^\circ\text{C}$  eine Mischung aus  $\text{PtP}_2$ ,  $\text{ScP}$  und teilweise auch noch  $\text{Sc}$ , nach dem Tempern bei  $1100^\circ\text{C}$  ist das Pulverdiagramm dagegen sehr linienreich und konnte bisher noch keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden.

Einkristalle von  $\text{LaPtP}$  konnten dagegen nicht aus einer Bleischmelze gewonnen werden. Um in den Pulverproben die Bildung von  $\text{PtP}_2$  zurückzudrängen, wurde auch hier mit einem Überschuß des  $A$ -Elementes gearbeitet. Nach der Vorreaktion bei zunächst  $700^\circ\text{C}$ , dann  $1000^\circ\text{C}$  und einmaligem Tempern (300 h) bei  $1050^\circ\text{C}$  war ein grau-glänzendes Pulver entstanden. Diese Probe wurde versehentlich für zwei Tage der Raumluft ausgesetzt. Nach dieser Zeit hatte der größte Teil der Probe eine hellgrau-weiße Farbe angenommen, war demnach an der Luft oxidiert. Es waren jedoch auch recht viele kleine, leicht gelblich glänzende tafel- bis nadelförmige Kristalle vorhanden. Ein Kristall davon wurde auf dem Diffraktometer untersucht und ergab die in Tabelle 9.3 angegebene Elementarzelle. Die Struktur konnte ausgehend von den Lageparametern von  $\text{ScPtP}$  problemlos verfeinert werden. Es resultierte die Zusammensetzung  $\text{LaPtP}$ . Die Ergebnisse sind den Tabellen 9.3 und 9.4. zu entnehmen.

**Tabelle 9.3:** Strukturdaten der Verbindungen ScPtP und LaPtP

	ScPtP	LaPtP
Datensammlung	Stoe AED	Stoe AED
Raumgruppe	Pnma	Pnma
Formeleinheiten/EZ	4	4
Gitterkonstanten		
a [Å]	6,437(1)	7,268(1)
b [Å]	4,291(1)	4,532(1)
c [Å]	7,550(2)	7,864(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	208,54	259,03
röntg. Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	8,632	9,359
Meßbereich	3° ≤ 2θ ≤ 80°	3° ≤ 2θ ≤ 70°
	-11 ≤ h ≤ 11, -7 ≤ k ≤ 7	-11 ≤ h ≤ 11, -7 ≤ k ≤ 5
	-13 ≤ l ≤ 0	-12 ≤ l ≤ 0
Anzahl der Meßwerte	1581	1316
symmetrieunabhängig	705	632
mit I ≥ 2σ(I)	547	532
R <sub>int</sub>	0,077	0,093
R <sub>1</sub> (R <sub>1</sub> für alle Reflexe)	0,044 (0,067)	0,038 (0,051)
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0,106	0,103
Absorptionskorrektur	Ψ-Scan	Ψ-Scan
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	70,53	70,43

Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup>]:

besetzte Punktlage 4c (x, 1/4, z) U<sub>12</sub> = U<sub>23</sub> = 0

	ScPtP	LaPtP		ScPtP	LaPtP
4 A auf 4c	x	0,0234(3)	4 Pt auf 4c	x	0,2635(1)
	z	0,6867(3)		z	0,3872(1)
	U <sub>11</sub>	56(7)		U <sub>11</sub>	69(2)
		35(3)			41(3)

	U <sub>22</sub>	117(9)	120(4)	U <sub>22</sub>	96(2)	105(3)
	U <sub>33</sub>	67(8)	66(3)	U <sub>33</sub>	63(2)	71(3)
	U <sub>13</sub>	-8(6)	-11(3)	U <sub>13</sub>	1(1)	10(2)
4 P auf 4c	x	0,1566(6)	0,1456(6)	U <sub>22</sub>	179(18)	211(20)
	z	0,0652(5)	0,0685(6)	U <sub>33</sub>	104(13)	132(17)
	U <sub>11</sub>	171(15)	122(16)	U <sub>13</sub>	10(12)	-10(16)

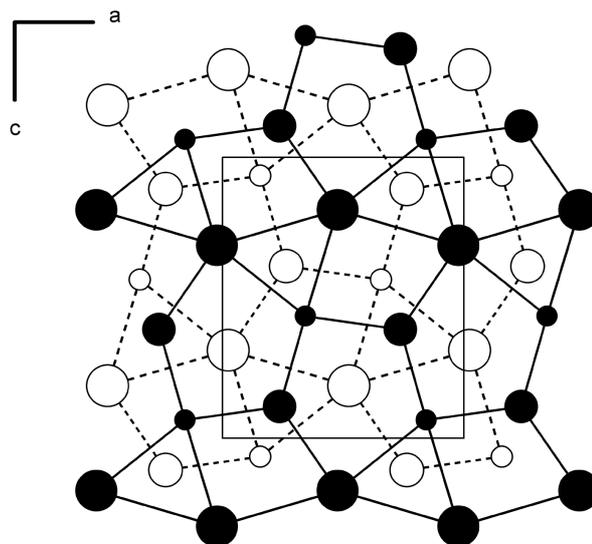
**Tabelle 9.4:** Atomabstände [Å] und Winkel [°]

		ScPtP	LaPtP			ScPtP	LaPtP
<b>A</b>	- 1 Pt	2,739(2)	2,960(1)	<b>Pt</b>	- 1 P	2,527(4)	2,627(4)
	- 2 Pt	2,886(2)	3,094(1)		- 1 P	2,556(4)	2,722(5)
	- 2 Pt	2,962(2)	3,280(1)		- 2 P	2,583(2)	3,714(3)
	- 1 P	2,983(5)	3,161(5)		- 1 A	2,739(2)	2,960(1)
	- 1 P	3,032(5)	3,264(3)		- 2 A	2,886(2)	3,094(1)
	- 2 P	3,075(3)	3,386(3)		- 2 A	2,962(2)	3,280(1)
	- 2 P	3,112(3)	3,413(5)				
	- 2 A	3,357(1)	3,793(1)				
	- 2 A	3,556(4)	3,664(2)				
<b>P</b>	- 1 Pt	2,527(4)	2,627(4)	1 ∠ Pt - P - Pt	97,7(1)	104,9(2)	
	- 1 Pt	2,556(4)	2,722(5)	2 ∠ Pt - P - Pt	105,7(1)	104,1(1)	
	- 2 Pt	2,583(2)	2,714(3)	1 ∠ Pt - P - Pt	112,3(2)	113,2(2)	
	- 1 A	2,983(5)	3,161(5)	2 ∠ Pt - P - Pt	116,5(1)	114,5(1)	
	- 1 A	3,032(5)	3,413(5)				
	- 2 A	3,075(3)	3,264(3)				
	- 2 A	3,112(3)	3,386(3)				
	- 2 P	3,104(6)	3,284(6)				

ScPtP und LaPtP sind isotyp. Die ermittelte Atomanordnung ist in derselben Raumgruppe und mit den gleichen Punktlagen wie die TiNiSi-Struktur<sup>[99]</sup>, einer geordneten ternären Variante des anti-PbCl<sub>2</sub>-Typs, zu beschreiben.

Die typische Koordination des *X*-Elementes beim TiNiSi-Typ besteht aus einer *XMe*<sub>9</sub>-Einheit (*Me*: Metall). Dabei befindet sich das *X*-Atom in einem trigonalen Prisma aus *A*- und *M*-Atomen mit drei weiteren Atomen über den Seitenflächen des Prismas in der Ebene des *X*-Atoms. Die *M*-Atome werden von acht Atomen (4 *A*, 2 *M*, 2 *X*) verzerrt tetragonal-prismatisch umgeben. Über den Seitenflächen des Prismas befinden sich vier weitere Atome (2 *A*, 2 *X*), so daß eine Koordinationszahl von 12 resultiert. Die nähere Umgebung des *M*-Atoms besteht jedoch aus vier *X*-Atomen, die ein verzerrtes Tetraeder bilden. Beim *A*-Atom ist die Koordinationszahl 15, zehn Atome (2 *A*, 4 *M*, 4 *X*) sind in Form eines pentagonalen Prismas angeordnet mit fünf weiteren Atomen (2 *A*, 2 *M*, 1 *X*) über den Seitenflächen.

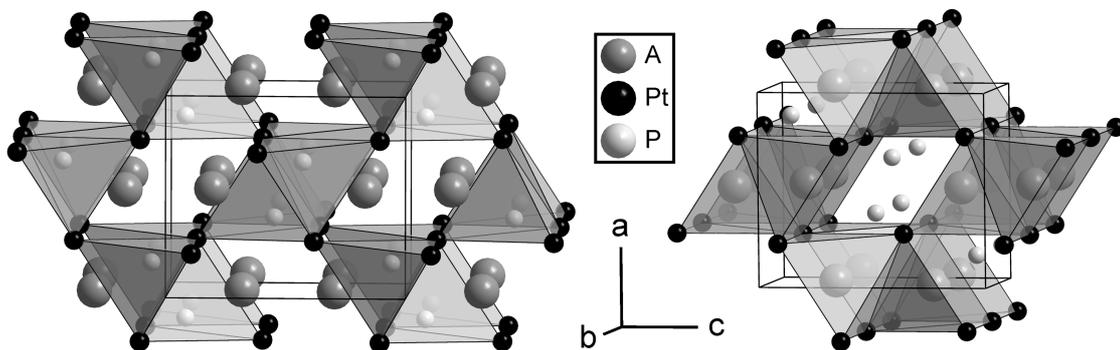
Bei ScPtP und LaPtP sind jedoch die Positionen der Pt- und P-Atome im Vergleich zum TiNiSi-Typ vertauscht; d.h. nun befinden sich die Pt-Atome in einer trigonal-prismatischen Umgebung aus vier Sc- bzw. La- und zwei P-Atomen. Die P-Atome besetzen die Plätze der *M*-Atome in den verzerrt-quadratischen Prismen, die hier aus vier Sc/La-, zwei Pt- und zwei P-Atomen gebildet werden (Abbildung 9.2).



**Abbildung 9.2:** ScPtP und LaPtP: Projektion längs [010]

(große Kreise Sc/La, mittlere Kreise Pt, kleine Kreise P, schwarze und weiße Kreise sind entlang der Projektionsrichtung um  $b/2$  gegeneinander verschoben)

Weiterhin sind durch den Platzwechsel nicht die Pt-, sondern die P-Atome verzerrt tetraedrisch koordiniert, und zwar von vier Pt-Atomen. Die Verknüpfung der  $XM_4$ -Tetraeder ist in Abbildung 9.3 dargestellt. Die Pt-P-Abstände sind bei ScPtP merklich, bei LaPtP dagegen signifikant größer als die Kovalenzradiensumme von 2,40 Å. Offenbar weitet das größere La-Atom das Pt-P-Gerüst stark auf. Bemerkenswert sind die Bindungslängen zwischen Sc bzw. La und seinen nächsten Nachbarn. Die kürzesten Distanzen finden sich zwischen dem Zentralatom und Platin, die fast ausnahmslos die Radiensumme von 2,91 Å (Sc) bzw. 3,17 Å (La) unterschreiten. Dagegen sind die Abstände zum Phosphor stark aufgeweitet und liegen deutlich über der jeweiligen Radiensumme (2,71 Å bzw. 2,97 Å). Werden nur die Pt-Atome berücksichtigt, ergeben sich ScPt<sub>5</sub>- bzw. LaPt<sub>5</sub>-Pyramiden mit annähernd quadratischer Grundfläche, deren Anordnung und Verknüpfung in Abbildung 9.3 dargestellt ist.



**Abbildung 9.3:**  $APtP$  mit  $A = Sc, La$

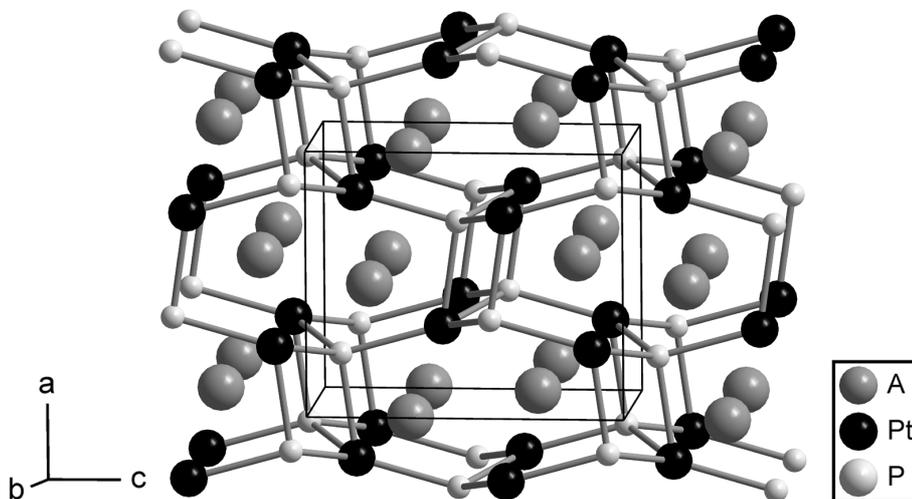
links: Anordnung der  $PPt_4$ -Tetraeder

rechts: Anordnung der  $APt_5$ -Pyramiden

Im Gegensatz zu den TiNiSi-analogen Verbindungen kann man bei ScPtP und LaPtP nicht mehr von einem kovalenten Pt-P-Netzwerk sprechen, in dessen Lücken sich die Sc/La-Atome befinden, eher bilden Pt- und Sc- bzw. La-Atome ein Netzwerk, in dessen Lücken die P-Atome eingebettet sind. Pt- und P-Atome haben zwar im Vergleich zum TiNiSi-Typ ihre Plätze gewechselt, die Struktur lässt sich aber dennoch als anti-PbCl<sub>2</sub>-Typ beschreiben.

YPtP<sup>[11]</sup> kristallisiert mit einer dem AlB<sub>2</sub>-Typ entsprechenden Atomverteilung, in welcher die Pt- und P-Atome die Bor-Positionen in geordneter Weise besetzen. Diese Struktur wird geprägt von planaren Pt-P-Sechsecknetzen, innerhalb derer starke kovalente Bindungen anzunehmen sind. Ähnlich ist der Aufbau weiterer APtX-Verbindungen. Die zwischen zwei Sechsecknetzen liegenden A-Atome trennen diese voneinander. Die Netze sind so angeordnet, daß entweder gleiche (SrPtSb-Typ) oder ungleiche Atome (Ni<sub>2</sub>In-Variante) übereinander liegen.

Soll zwischen den Atomen übereinanderliegender Netze eine Bindung aufgebaut werden, erfordert dies eine mehr oder weniger starke Wellung der Sechsecknetze. Dies ist bei TiNiSi-analogen Verbindungen und - da der Platzwechsel von Pt und P in dieser Hinsicht keine Rolle spielt - auch bei ScPtP und LaPtP der Fall. Die Struktur der Verbindungen kann demnach auch als verzerrte Ni<sub>2</sub>In-Variante beschrieben werden. Deren charakteristische planare Sechsecknetze sind, wie Abbildung 9.4 zeigt, gewellt und außerdem verzerrt.



**Abbildung 9.4:** Struktur der Verbindungen APtP mit  $A = \text{Sc, La}$

### 9.3 Die Verbindung DyPtGe

Aus Pulverproben der Zusammensetzung  $\text{Dy}_3\text{Pt}_4\text{Ge}_6$  konnten unter anderem quaderförmige Kristalle isoliert werden, deren Gitterkonstanten mit den in <sup>[100]</sup> aus Pulverdaten bestimmten Gitterkonstanten von DyPtGe übereinstimmten. Da bisher jedoch noch keine Strukturanalyse an einem Einkristall durchgeführt worden war, wurde ein Einkristall auf dem Vierkreisdiffraktometer vermessen.

Die Ergebnisse der Strukturanalyse sind in den Tabellen 9.5 und 9.6 aufgeführt.

**Tabelle 9.5:** Strukturdaten von DyPtGe

Datensammlung	Stoe AED
Raumgruppe	Pnma
Formeleinheiten/EZ	4
Gitterkonstanten *	
a [Å]	6,982(1)
b [Å]	4,341(1)
c [Å]	7,557(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	229,04
röntg. Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	12,475
Meßbereich	$3^\circ \leq 2\theta \leq 75^\circ$ $-11 \leq h \leq 11, -7 \leq k \leq 7, -12 \leq l \leq 0$
Anzahl der Meßwerte	2218
symmetrieunabhängig	661
mit $I \geq 2\sigma(I)$	606
$R_{\text{int}}$	0,111
$R_1$ ( $R_1$ für alle Reflexe)	0,056 (0,063)
$wR_2$ (alle Reflexe)	0,153
Absorptionskorrektur	numerisch
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	105,80

Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ]:

besetzte Punktlage	4c (x, $\frac{1}{4}$ , z)		$U_{12} = U_{23} = 0$			
	x	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{13}$
4 Dy auf 4c	0,0024(1)	0,7954(1)	24(4)	45(4)	69(4)	3(2)
4 Pt auf 4c	0,2960(1)	0,0839(1)	42(3)	33(3)	69(3)	1(2)
4 Ge auf 4c	0,1909(3)	0,4117(3)	43(7)	26(8)	69(7)	-8(5)

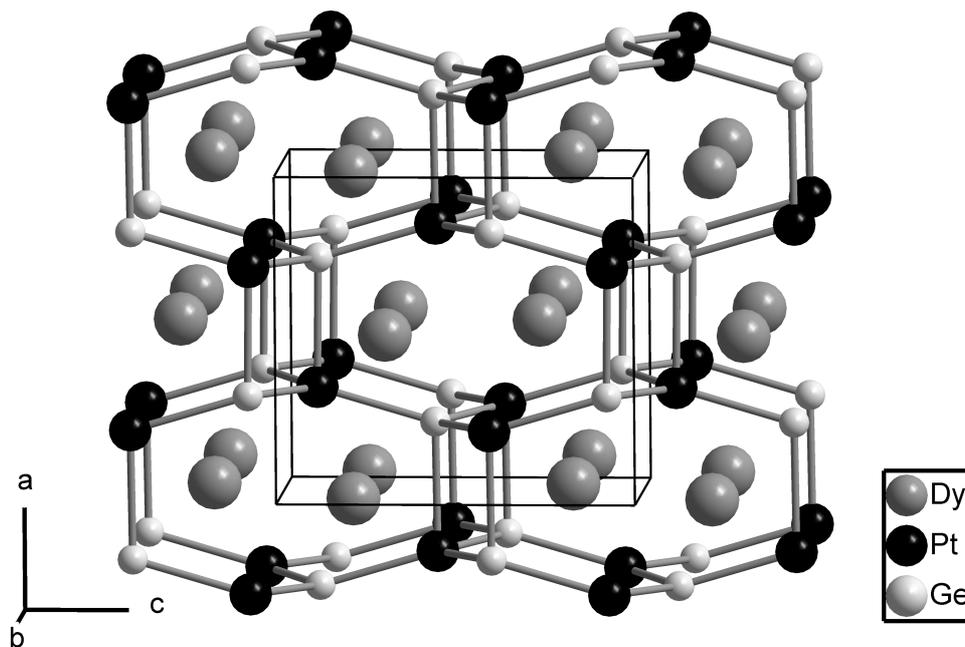
\* Gitterkonstanten nach [R8] a = 6,983(2) Å, b = 4,340(1) Å, c = 7,554(3) Å

**Tabelle 9.6:** Atomabstände [Å] und Winkel [°]

<b>Dy</b> - 1 Pt	2,991(1)	<b>Pt</b> - 2 Ge	2,532(1)	<b>Ge</b> - 2 Pt	2,532(1)
- 2 Ge	2,997(2)	- 1 Ge	2,583(2)	- 1 Pt	2,583(2)
- 2 Pt	3,041(1)	- 1 Ge	2,758(2)	- 1 Pt	2,758(2)
- 1 Ge	3,103(2)	- 1 Dy	2,992(1)	- 2 Dy	2,997(2)
- 2 Pt	3,144(1)	- 2 Dy	3,041(1)	- 1 Dy	3,103(2)
- 2 Ge	3,173(2)	- 2 Dy	3,144(1)	- 2 Dy	3,173(2)
- 1 Ge	3,185(2)	- 1 Dy	3,209(1)	- 1 Dy	3,185(2)
- 1 Pt	3,209(1)	1 $\angle$ Ge-Pt-Ge	105,81(6)	1 $\angle$ Pt-Ge-Pt	107,19(8)
		1 $\angle$ Ge-Pt-Ge	117,98(9)	1 $\angle$ Pt-Ge-Pt	117,98(9)
		2 $\angle$ Ge-Pt-Ge	88,29(3)	2 $\angle$ Pt-Ge-Pt	91,71(5)
		2 $\angle$ Ge-Pt-Ge	120,20(4)	2 $\angle$ Pt-Ge-Pt	118,85(5)

Diese orthorhombische Struktur kann ebenfalls als verzerrte  $\text{Ni}_2\text{In}$ -Variante mit merklich gewellten und verzerrten Pt-Ge-Sechsecknetzen beschrieben werden, die parallel zur bc-Ebene verlaufen (siehe Abbildung 9.5). Durch die Wellung nähern sich die Pt- und Ge-Atome benachbarter Schichten, so daß sich diese Atome gegenseitig nicht mehr trigonal koordinieren, sondern jeweils vier Ge- bzw. Pt-Atome zu ihren nächsten Nachbarn zählen.

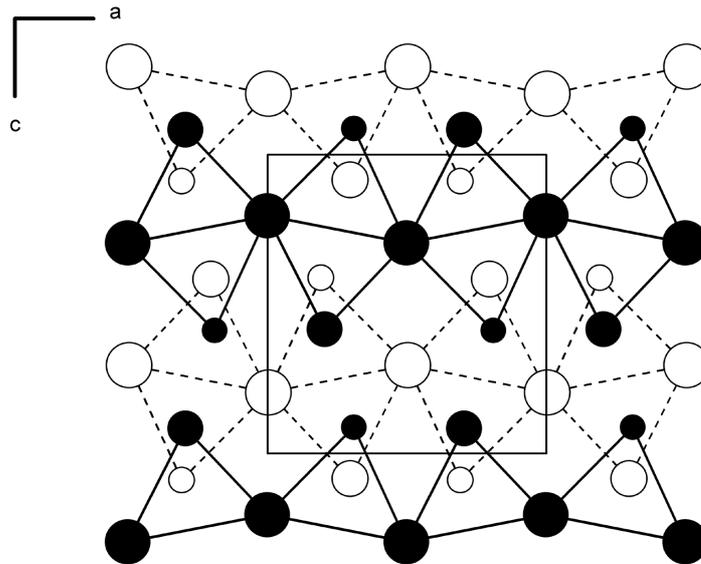
Es entsteht ein dreidimensionales Pt-Ge-Gerüst, bei dem die Abstände innerhalb der Sechsringe mit 2,52 und 2,58 Å im Bereich der Kovalenzradiensumme von 2,52 Å liegen und deutlich kürzer sind als zwischen den Schichten mit 2,76 Å.



**Abbildung 9.5:** Struktur von DyPtGe

Die ermittelte Atomanordnung von DyPtGe ist ebenfalls in derselben Raumgruppe und mit den gleichen Punktlagen wie die TiNiSi-Struktur zu beschreiben, dennoch steht DyPtGe dem CeCu<sub>2</sub>-Typ näher. Bei diesem haben die *M*- und die *X*-Atome jeweils identische Koordinationspolyeder, während sie bei Verbindungen mit TiNiSi-Struktur verzerrt tetraedrisch (*M*-Atome) bzw. trigonal-prismatisch mit je einem Atom über den Seitenflächen (*X*-Atome) koordiniert sind. Eine Abgrenzung der Strukturtypen ist nach HOVESTREYDT ET. AL.<sup>[100]</sup> über die Lageparameter ( $x_A$ ,  $\Sigma(x) = x_M + x_X$ ,  $\Sigma(z) = z_M + z_X$ ) möglich: Die CeCu<sub>2</sub>- Struktur liegt vor, wenn  $x_A = 0$  und  $\Sigma(x) = \Sigma(z) = 0,5$ , die TiNiSi-Struktur hingegen, wenn  $\Sigma(x)$  und  $\Sigma(z)$  merklich von 0,5 abweichen, denn nur dann unterscheidet sich die Umgebung der *X*-Atome deutlich von jener der *M*-Atome. Die für DyPtGe berechneten Werte  $\Sigma(x) = 0,487$  und  $\Sigma(z) = 0,496$  liegen nahe 0,5, so daß eher der CeCu<sub>2</sub>-Typ vorliegt.

Tatsächlich ist die Umgebung der Ge- und Pt-Atome nahezu gleich. Sie werden beide trigonal-prismatisch von vier Dy- und im Falle des Ge-Atoms von zwei Pt-Atomen umgeben, beim Pt-Atom kommen zu den vier Dy-Atomen zwei Ge-Atome dazu. Über den Seitenflächen befinden sich drei weitere Atome (siehe Abbildung 9.6).



**Abbildung 9.6:** DyPtGe: Projektion längs [010]

(große Kreise Dy, mittlere Kreise Pt, kleine Kreise Ge, schwarze und weiße Kreise sind entlang der Projektionsrichtung um  $b/2$  gegeneinander verschoben)

Der eigentliche  $\text{CeCu}_2$ -Typ (Raumgruppe  $\text{Imma}$ ) wird z.B. von der analogen Pr-Verbindung gebildet, bei der die Pt- und Ge-Atome die Cu-Positionen statistisch besetzen.

## 10. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden folgende ternäre Verbindungen dargestellt und röntgenographisch mit Einkristallmethoden untersucht:

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Raumgruppe
Pr <sub>3</sub> Pd <sub>6</sub> Sb <sub>5</sub>	13,442(3)	4,442(1)	9,994(2)	Pmmn
Nd <sub>3</sub> Pd <sub>6</sub> Sb <sub>5</sub>	13,412(3)	4,431(1)	9,962(2)	Pmmn
Gd <sub>3</sub> Pd <sub>6</sub> Sb <sub>5</sub>	13,293(2)	4,397(1)	9,881(2)	Pmmn
GdPdSb	4,566(1)		7,444(1)	P6 <sub>3</sub> mc
DyPdSb	4,545(1)		7,354(1)	P6 <sub>3</sub> mc
RT-LaPt <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	9,953(3)	4,439(1)	8,879(3)	P2 <sub>1</sub> /c
		β = 90,62(4)		
HT-LaPt <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	4,383(1)		9,979(4)	P4/nmm
Dy <sub>3</sub> Pt <sub>4</sub> Ge <sub>6</sub>	26,079(5)	4,311(1)	8,729(2)	Pnma
Pr <sub>3</sub> Pt <sub>4</sub> Ge <sub>6</sub>	26,131(5)	4,399(1)	8,820(2)	Pnma
RT-SrPt <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	4,482(1)	4,525(1)	9,869(2)	Pmmn
(gemittelte Struktur)				
HD-SrPt <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	9,750(12)	4,396(4)	8,732(32)	P2 <sub>1</sub> /c
(bei ca. 66 kbar)		β = 90,35(18)		
SmPt <sub>2</sub> P <sub>1,5</sub>	4,131(1)		19,086(4)	I4/mmm
SmPt <sub>3</sub> P <sub>1,5</sub>	4,095(1)		45,313(9)	I4 <sub>1</sub> /amd
Sm <sub>2</sub> Pt <sub>7</sub> P <sub>4,15</sub>	4,063(1)		26,507(5)	I4/mmm
Yb <sub>2</sub> Pt <sub>7,4</sub> P <sub>3,76</sub>	4,020 (1)		26,841 (5)	I4/mmm
DyPt <sub>8</sub> P <sub>2</sub>	9,260(2)	4,005(1)	9,633(2)	I2/m
		β = 102,64(3)		

---

Mg <sub>9,14</sub> Pt <sub>9</sub> P <sub>7</sub>	18,121(4)	23,316(5)	3,848(1)	Pbam
Mg <sub>13</sub> Pt <sub>26</sub> P <sub>10</sub>	8,834(2)	21,154(4)	4,074(1)	Pbam
ScPdSb	6,310(1)			F $\bar{4}$ 3m
ScPtP	6,437(1)	4,291(1)	7,550(2)	Pnma
LaPtP	7,268(1)	4,532(1)	7,864(2)	Pnma
DyPtGe	6,982(1)	4,341(1)	7,557(2)	Pnma

---

Pr<sub>3</sub>Pd<sub>6</sub>Sb<sub>5</sub>, Nd<sub>3</sub>Pd<sub>6</sub>Sb<sub>5</sub> und Gd<sub>3</sub>Pd<sub>6</sub>Sb<sub>5</sub> kristallisieren isotyp zu CePd<sub>6</sub>Sb<sub>5</sub> in einer Variante des CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Typs, die als Überstruktur- und Verzerrungsvariante dieses Typs bezeichnet werden kann. Die Elementarzelle wird aufgebaut aus drei CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Zellen, wobei in der PdSb<sub>4</sub>-Tetraederschicht der CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-analogen Anordnung Sb-Atome fehlen.

GdPdSb und DyPdSb kristallisieren in einer Anordnung, die sich als geordnet besetzter CaIn<sub>2</sub>-Typ beschreiben läßt. Sie kann auch als schwach verzerrte Variante des Ni<sub>2</sub>In-Typs verstanden werden, der bei Verbindungen mit größeren A-Elementen gebildet wird.

RT-LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> kristallisiert in einer monoklinen Verzerrungsvariante des tetragonalen CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Typs. Im Gegensatz zu der bisher in der Literatur beschriebenen Struktur besteht die Elementarzelle aus zwei CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Zellen, deren Atomlagen etwas ausgelenkt sind, was zu der monoklinen Symmetrie führt. Da bei höheren Temperaturen die Größe der La-Atome durch den höheren Platzbedarf durch thermische Schwingung zunimmt, war zu erwarten, daß das Koordinationspolyeder um das La-Atom in einer unverzerrten CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-Struktur günstiger wird, was zu einer Phasenumwandlung führen sollte. Diese Hochtemperaturform konnte in einer Salzschnmelze dargestellt werden und kristallisiert in der Tat in einer CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>-analogen Atomanordnung.

Die Verbindungen  $\text{Dy}_3\text{Pt}_4\text{Ge}_6$  und  $\text{Pr}_3\text{Pt}_4\text{Ge}_6$  kristallisieren isotyp zu  $\text{Sm}_3\text{Pt}_4\text{Ge}_6$ . Die Struktur setzt sich zusammen aus  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ - und  $\text{ScRhSi}_2$ -analogen Blöcken.

$\text{SrPt}_2\text{As}_2$  liegt bei Raumtemperatur in einer orthorhombisch verzerrten  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ -Struktur vor, die eindimensional inkommensurabel moduliert ist. Bisher konnte nur die gemittelte Struktur bestimmt werden.

Bei ca. 66 kbar geht die modulierte Struktur in eine nicht modulierte Überstruktur über. HD- $\text{SrPt}_2\text{As}_2$  liegt dann in einer monoklinen Verzerrungsvariante des tetragonalen  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ -Typs vor, die isotyp zu RT- $\text{LaPt}_2\text{Ge}_2$  ist und auch noch bei ca. 93 kbar vorliegt.

$\text{SmPt}_2\text{P}_{1,5}$  kristallisiert in der  $\text{BaPd}_2\text{As}_2(2)$ -Struktur, einer Stapelvariante des  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ -Typs. In Richtung der c-Achse folgen auf zwei  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ -Einheiten eine  $\text{CeMg}_2\text{Si}_2$ -Einheit. Die von 1 : 2 : 2 abweichende Stöchiometrie ist auf die Unterbesetzung einer P-Lage zurückzuführen.

$\text{SmPt}_3\text{P}_{1,5}$  kristallisiert in einem neuen Strukturtyp, der sich ebenfalls vom  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ -Typ ableiten läßt. Strukturbestimmend ist ein  $\text{Sm}_2\text{Pt}_6\text{P}_3$ -Block, der - bis auf einen signifikanten Unterschied - einem Ausschnitt aus der  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ -Struktur entspricht. In der zur  $\text{GeBe}_4$ -analogen  $\text{PPT}_4$ -Tetraederschicht ist von den vier P-Positionen nur die Hälfte - und dies im Gegensatz zu  $\text{SmPt}_2\text{P}_{1,5}$  - geordnet besetzt.

Die Struktur von  $\text{Sm}_2\text{Pt}_7\text{P}_{4,15}$  und  $\text{Yb}_2\text{Pt}_{7,4}\text{P}_{3,76}$  besteht aus zwei unterschiedlichen Blöcken, von denen einer jeweils zwei Formeleinheiten des  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ -Typs mit seinen charakteristischen Koordinationspolyedern umfaßt. Der zweite Block leitet sich vom  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Typ ab und wird von Platin und Phosphor aufgebaut. Die tetraedrisch koordinierte P-Lage im  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ -Block ist bei beiden Verbindungen wie bei  $\text{SmPt}_2\text{P}_{1,5}$  statistisch unterbesetzt.

$\text{DyPt}_8\text{P}_2$  konnte bisher nur aus Salzschnmelzen erhalten werden und kristallisiert in einem neuen Strukturtyp. Die Struktur wird geprägt von Metall-Metall-Wechselwirkungen der Pt-Atome untereinander, die in Doppelschichten angeordnet

sind. Diese werden von annähernd quadratisch planaren  $\text{DyP}_4$ -Einheiten unterbrochen, die ihrerseits voneinander durch einfache Pt-Schichten getrennt werden.

Bei  $\text{Mg}_{9,14}\text{Pt}_9\text{P}_7$  wird die Struktur von einem dreidimensionalen kovalenten Pt-P-Netzwerk mit sehr starken Pt-P- und Pt-Pt-Bindungen geprägt, in dessen Lücken die Mg-Atome sitzen. Bemerkenswert sind dabei einige Abstände zwischen Magnesium auf der einen und Platin bzw. Phosphor auf der anderen Seite bzw. zwischen den Mg-Atomen selbst, die zum Teil kürzer als die jeweilige Summe kovalenter Radien sind.

Im Gegensatz zu  $\text{Mg}_{9,14}\text{Pt}_9\text{P}_7$  besitzt  $\text{Mg}_{13}\text{Pt}_{26}\text{P}_{10}$  kein ausgeprägtes dreidimensionales Pt-P-Gerüst, sondern auch Bereiche, die von metallischen Bindungen dominiert werden. Pt und Mg bilden gemeinsam Kuboktaeder aus, die von weiteren Pt-Atome oder von einem Mg-Atom zentriert werden. Letztere sind nur zur Hälfte mit Mg besetzt und dies statistisch, die andere Hälfte wird von P-Atomen eingenommen, die sich jedoch nicht im Zentrum des Polyeders befinden, sondern längs [001] ausgelenkt ist. Weitere P-Atome befinden sich in verzerrten quadratischen  $\text{PPT}_5$ -Pyramiden.

Für  $\text{ScPdSb}$  wurde die  $\text{MgAgAs}$ -Struktur gefunden. Dabei bauen die Pd- und Sb-Atome ein Zinkblendegitter auf, in dessen Oktaederlücken die Sc-Atome eingelagert sind.

$\text{ScPtP}$  und  $\text{LaPtP}$  kristallisieren in einer Atomanordnung, die dem anti- $\text{PbCl}_2$ -Typ entspricht. Die Struktur kann auch als verzerrte  $\text{Ni}_2\text{In}$ -Variante beschrieben werden, deren charakteristische planare Sechsecknetze jedoch gewellt und außerdem verzerrt sind.

$\text{DyPtGe}$  liegt in einer ternären Variante des  $\text{CeCu}_2$ -Typs vor. Die Struktur kann ebenfalls als verzerrte  $\text{Ni}_2\text{In}$ -Variante mit merklich gewellten und verzerrten Pt-Ge-Sechsecknetzen beschrieben werden. Durch die Wellung nähern sich die Pt- und Ge-Atome benachbarter Schichten, so daß sich diese Atome gegenseitig nicht mehr trigonal koordinieren, sondern jeweils vier Ge- bzw. Pt-Atome zu ihren nächsten Nachbarn zählen.

**Anhang A: Pulverdiagramme****Tabelle A.1:** Pulverdiagramm von Pr<sub>3</sub>Pd<sub>6</sub>Sb<sub>5</sub>

h	k	l	I <sub>obs</sub>	I <sub>calc</sub>	2θ <sub>obs</sub>	2θ <sub>calc</sub>	sin <sup>2</sup> θ <sub>obs</sub>	sin <sup>2</sup> θ <sub>calc</sub>
0	0	2	7	6	17,713	17,739	0,02370	0,02377
3	0	2	7	1	26,727	26,703	0,05342	0,05333
3	1	0	12	9	28,266	28,266	0,05962	0,05962
2	0	3	19	2	29,905	29,917	0,06657	0,06663
4	0	2	6	4	32,064	32,073	0,07627	0,07631
3	1	2	100	100	33,583	33,570	0,08346	0,08339
0	0	4	7	6	35,922	35,922	0,09509	0,09509
2	1	3	10	9	36,261	36,234	0,09683	0,09670
5	1	0	12	9	39,119	39,134	0,11208	0,11216
6	0	0	32	26	40,218	40,220	0,11820	0,11821
0	2	0	26	38	40,579	40,584	0,12025	0,12027
0	1	4	8	3	41,458	41,438	0,12528	0,12516
4	1	3	8	3	43,296	43,297	0,13609	0,13610
3	1	4	9	13	46,334	46,325	0,15477	0,15472
0	1	5	11	6	49,991	50,007	0,17855	0,17865
3	2	3	11	11	53,608	53,604	0,20335	0,20332
4	0	6	7	1	62,158	62,160	0,26648	0,26650
3	1	6	7	9	63,079	63,074	0,27362	0,27358
6	1	5	9	8	66,012	66,029	0,29673	0,29686
9	0	3	8	3	68,808	68,835	0,31925	0,31947
3	3	2	12	12	69,371	69,384	0,32384	0,32395
6	2	4	6	1	70,577	70,559	0,33373	0,33358
10	0	2	6	1	72,824	72,800	0,35235	0,35215

orthorhombisch    a = 13,442(2) Å    b = 4,442(1) Å    c = 9,992(2) Å

**Tabelle A.2:** Pulverdiagramm von Nd<sub>3</sub>Pd<sub>6</sub>Sb<sub>5</sub>

h	k	l	I <sub>obs</sub>	I <sub>calc</sub>	2θ <sub>obs</sub>	2θ <sub>calc</sub>	sin <sup>2</sup> θ <sub>obs</sub>	sin <sup>2</sup> θ <sub>calc</sub>
0	0	2	7	5	17,840	17,821	0,09386	0,09366
0	0	3	6	3	26,864	26,869	0,20419	0,20426
3	1	0	12	10	28,368	28,354	0,22575	0,22555
3	1	2	100	100	33,696	33,690	0,30779	0,30769
4	1	1	5	2	34,719	34,739	0,32439	0,32472
2	1	3	10	9	36,367	36,377	0,35160	0,35176
5	1	0	20	9	39,312	39,263	0,40138	0,40054
6	0	0	34	26	40,334	40,359	0,41892	0,41935
0	2	0	29	38	40,688	40,700	0,42503	0,42523
5	1	2	10	5	43,424	43,425	0,47251	0,47252
6	0	2	10	1	44,432	44,437	0,49009	0,49017
3	1	4	11	12	46,512	46,520	0,52638	0,52652
0	1	5	10	6	50,209	50,234	0,59041	0,59084
6	1	3	10	9	53,568	53,589	0,64732	0,64767
3	2	3	11	11	53,775	53,795	0,65077	0,65110
0	2	4	5	3	55,503	55,514	0,67923	0,67941
6	2	0	13	17	58,654	58,659	0,72939	0,72946
3	1	6	7	8	63,391	63,372	0,79939	0,79912
5	2	4	9	1	66,415	66,364	0,83991	0,83926
9	1	1	8	1	66,909	66,919	0,84618	0,84631
9	0	3	10	3	69,120	69,112	0,87297	0,87288
3	3	2	14	12	69,618	69,616	0,87870	0,87868
orthorhombisch			a = 13,398(3) Å	b = 4,430(1) Å	c = 9,946(3) Å			

**Tabelle A.3:** Pulverdiagramm von  $\text{Gd}_3\text{Pd}_6\text{Sb}_5$ 

h	k	l	$I_{\text{obs}}$	$I_{\text{calc}}$	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$	$\sin^2\theta_{\text{calc}}$
0	0	2	15	5	17,984	17,971	0,09533	0,09519
3	1	0	55	9	28,608	28,643	0,22926	0,22978
4	0	2	15	4	32,464	32,493	0,28812	0,28858
3	1	2	100	100	33,999	34,021	0,31268	0,31304
2	1	3	16	12	36,720	36,724	0,35749	0,35756
5	1	0	19	7	39,664	39,658	0,40741	0,40730
6	0	0	36	27	40,751	40,751	0,42611	0,42611
0	2	0	50	38	41,185	41,156	0,43361	0,43311
6	0	1	13	2	41,824	41,810	0,44468	0,44444
1	1	4	13	4	42,576	42,578	0,45774	0,45778
5	0	3	15	1	43,791	43,791	0,47891	0,47891
2	2	1	32	1	44,464	44,456	0,49065	0,49051
3	1	4	15	11	47,007	46,962	0,53500	0,53422
3	0	5	14	8	50,575	50,618	0,59669	0,59743
6	1	3	17	8	54,160	54,125	0,65716	0,65658
6	1	5	18	7	66,974	66,991	0,84700	0,84722
4	0	7	15	1	72,883	72,865	0,91337	0,91320
5	3	0	15	1	73,984	73,996	0,92388	0,92399
3	3	4	14	2	79,134	79,145	0,96446	0,96453

orthorhombisch     $a = 13,275(4) \text{ \AA}$      $b = 4,383(1) \text{ \AA}$      $c = 9,864(3) \text{ \AA}$

**Tabelle A.4:** Pulverdiagramm von RT-LaPt<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>

h	k	l	I <sub>obs</sub>	I <sub>calc</sub>	2θ <sub>obs</sub>	2θ <sub>calc</sub>	sin <sup>2</sup> θ <sub>obs</sub>	sin <sup>2</sup> θ <sub>calc</sub>
3	0	0	35	25	27,101	27,117	0,20754	0,20776
0	1	2	18	22	28,574	28,578	0,22876	0,22882
1	1	-2	30	37	29,909	29,926	0,24863	0,24888
2	1	-2	100	100	33,806	33,824	0,30956	0,30985
2	1	2	73	91	34,103	34,119	0,31436	0,31462
0	2	0	61	74	40,774	40,770	0,42651	0,42644
0	0	4	76	83	40,933	40,945	0,42926	0,42946
0	2	1	11	6	42,113	42,094	0,44970	0,44937
1	2	1	10	4	43,165	43,158	0,46800	0,46787
5	0	0	12	4	45,981	45,999	0,51712	0,51743
4	1	-2	28	38	46,708	46,715	0,52979	0,52991
4	1	2	34	37	47,173	47,166	0,53789	0,53777
3	0	4	7	5	50,065	50,126	0,58794	0,58899
5	0	-2	14	13	50,424	50,424	0,59410	0,59410
5	1	0	19	20	50,663	50,654	0,59820	0,59804
5	0	2	8	8	50,909	50,957	0,60240	0,60322
3	1	-4	29	23	53,911	53,909	0,65303	0,65300
3	2	2	19	20	54,263	54,261	0,65887	0,65883
0	2	4	28	47	59,170	59,158	0,73735	0,73717
6	1	-2	13	16	63,746	63,717	0,80433	0,80392
6	1	2	13	17	64,285	64,267	0,81174	0,81149
5	2	-2	13	10	66,807	66,770	0,84490	0,84443
5	2	2	10	7	67,218	67,217	0,85006	0,85004
5	1	4	18	11	67,579	67,533	0,85453	0,85396
2	1	-6	18	12	69,893	69,861	0,88182	0,88146
2	1	6	16	9	70,406	70,386	0,88754	0,88732
2	3	-3	9	2	74,358	74,355	0,92730	0,92727
4	3	-2	9	5	78,404	78,445	0,95960	0,95988
3	3	-4	9	5	84,037	84,046	0,98921	0,98924
3	2	6	11	7	84,818	84,810	0,99184	0,99182
4	2	-6	10	1	88,823	88,510	0,99958	0,99932

monoklin    a = 9,858(1) Å    b = 4,423(1) Å    c = 8,810(2) Å    β = 90,75(2)°

**Tabelle A.5:** Pulverdiagramm von  $\text{LaPt}_2\text{P}_{1,5}$ 

h	k	l	$I_{\text{obs}}$	$I_{\text{calc}}$	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$	$\sin^2\theta_{\text{calc}}$
0	0	4	21	15	18,724	18,726	0,10305	0,10307
1	0	1	13	1	22,154	22,163	0,14220	0,14231
1	0	3	15	5	25,883	25,888	0,19056	0,19063
0	0	6	28	21	28,243	28,250	0,22393	0,22403
1	1	0	22	14	30,813	30,813	0,26239	0,26239
1	1	2	100	100	32,252	32,262	0,28478	0,28493
1	1	4	64	96	36,302	36,302	0,35051	0,35051
1	0	7	36	52	39,891	39,888	0,41130	0,41125
1	1	6	12	4	42,320	42,291	0,45329	0,45279
2	0	0	54	86	44,141	44,135	0,48501	0,48491
0	0	10	13	9	48,011	47,999	0,55246	0,55225
1	1	8	21	28	49,681	49,677	0,58134	0,58127
2	0	6	17	16	53,231	53,231	0,64169	0,64169
2	1	5	21	33	55,659	55,639	0,68177	0,68145
1	0	11	13	13	58,049	58,056	0,71995	0,72006
2	1	7	19	29	60,999	60,988	0,76494	0,76478
2	2	0	16	28	64,198	64,190	0,81055	0,81044
2	0	10	13	14	67,218	67,242	0,85006	0,85036
2	2	4	19	2	67,518	67,514	0,85378	0,85373
3	1	2	16	19	73,657	73,680	0,92082	0,92104
3	1	4	13	22	76,047	76,037	0,94186	0,94178
3	1	8	9	13	85,255	85,268	0,99316	0,99319
tetragonal			$a = 4,101(1) \text{ \AA}$		$c = 19,939(3) \text{ \AA}$			

**Tabelle A.6:** Pulverdiagramm von  $\text{Yb}_2\text{Pt}_{7,14}\text{P}_{4,25}$ 

h	k	l	$I_{\text{obs}}$	$I_{\text{calc}}$	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$	$\sin^2\theta_{\text{calc}}$
0	0	8	8	5	26,417	26,404	0,19794	0,19776
1	0	5	7	1	27,528	27,539	0,21361	0,21377
1	1	2	31	14	31,999	31,965	0,28080	0,28027
0	0	10	7	4	33,189	33,175	0,29965	0,29943
1	1	4	21	17	34,030	34,023	0,31318	0,31307
1	1	6	100	100	37,230	37,230	0,36604	0,36604
0	0	12	10	8	40,089	40,068	0,41471	0,41434
1	1	8	15	15	41,383	41,360	0,43704	0,43664
2	0	0	46	52	44,779	44,783	0,49614	0,49621
1	1	10	8	11	46,224	46,220	0,52136	0,52129
0	0	14	14	9	47,119	47,116	0,53695	0,53690
2	0	6	2	1	49,390	49,375	0,57632	0,57606
1	1	12	6	2	51,733	51,671	0,61643	0,61538
2	0	8	6	3	52,755	52,738	0,63370	0,63342
1	0	15	11	5	55,889	55,896	0,68551	0,68562
2	1	7	6	7	56,129	56,126	0,68939	0,68934
1	1	14	12	1	57,624	57,628	0,71327	0,71333
2	1	9	8	8	59,615	59,655	0,74416	0,74477
2	0	12	11	9	61,638	61,636	0,77434	0,77431
2	2	0	12	17	65,186	65,192	0,82387	0,82395
1	1	18	9	10	70,900	70,927	0,89293	0,89322
3	1	2	14	2	74,432	74,458	0,92797	0,92821
3	1	6	17	23	77,545	77,538	0,95349	0,95343
0	0	24	4	2	86,474	86,496	0,99622	0,99626

tetragonal     $a = 4,044(1) \text{ \AA}$      $c = 26,982(4) \text{ \AA}$

**Tabelle A.7:** Pulverdiagramm von ScPdSb

h	k	l	I <sub>obs</sub>	I <sub>calc</sub>	2θ <sub>obs</sub>	2θ <sub>calc</sub>	sin <sup>2</sup> θ <sub>obs</sub>	sin <sup>2</sup> θ <sub>calc</sub>
1	1	1	62	59	24,420	24,414	0,17092	0,17084
2	0	0	7	5	28,286	28,264	0,22456	0,22424
2	2	0	100	100	40,421	40,399	0,42042	0,42004
3	1	1	32	29	47,763	47,769	0,54815	0,54825
2	2	2	3	2	50,044	50,035	0,58758	0,58743
4	0	0	16	16	58,466	58,460	0,72647	0,72637
3	1	1	13	12	64,283	64,299	0,81171	0,81193
4	2	0	3	2	66,202	66,180	0,83718	0,83689
4	2	2	27	32	73,455	73,643	0,91891	0,92069
3	3	3	7	6	78,737	78,743	0,96185	0,96189
4	4	0	8	10	87,336	87,353	0,99784	0,99787
kubisch		a = 6,3098(5) Å						

**Anhang B: Literaturverzeichnis**

- [1] E.I. GLADYSHEVSKII, P.I. KRIPYAKEVICH, O.I. BODAK  
Crystal Structure of the Compound  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  and its Analogs  
*Ukr. Fiz. Zh.* **12**, 447-452 (1967)
- [2] K.R. ANDRESS, E. ALBERTI  
Röntgenographische Untersuchungen der Legierungsreihe Aluminium-Barium  
*Z. Metallkd.* **27**, 126 (1935)
- [3] P. KLÜFERS, A. MEWIS  
 $\text{AB}_2\text{X}_2$ -Verbindungen im  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ -Typ. III. Zur Struktur der Verbindungen  
 $\text{CaZn}_2\text{P}_2$ ,  $\text{CaCd}_2\text{P}_2$ ,  $\text{XcaZn}_2\text{As}_2$  und  $\text{CaCd}_2\text{As}_2$   
*Z. Naturforsch.* **32B**, 753 (1977)
- [4] P. KLÜFERS, A. MEWIS, H.-U. SCHUSTER  
 $\text{AB}_2\text{X}_2$ -Verbindungen im  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ -Typ. VI. Zur Struktur von  $\text{ThCu}_2\text{P}_2$ ,  
 $\text{YbZn}_2\text{P}_2$ ,  $\text{YbZnCuP}_2$ , sowie der verwandten Verbindungen  $\text{YbCu}_3\text{P}_2$  und  
 $\text{YbCu}_2\text{P}_2$   
*Z. Kristallogr.* **149**, 211 (1979)
- [5] P. KLÜFERS, A. MEWIS  
 $\text{AB}_2\text{X}_2$ -Verbindungen im  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ -Typ. X. Zur Struktur neuer ternärer  
Erdalkaliphosphide und -arsenide  
*Z. Kristallogr.* **169**, 135 (1984)
- [6] Z. BAN, M. SIKIRICA  
The crystal structure of ternary silicides  $\text{ThM}_2\text{Si}_2$   
*Acta Cryst.*, **18**, 594-599 (1965)
- [7] B. EISENMANN, N. MAY, W. MÜLLER, H. SCHÄFER  
Eine neue strukturelle Variante des  $\text{BaAl}_4$ -Typs: Der  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ -Typ  
*Z. Naturforsch.*, **27b**, 1155-1157 (1972)
- [8] E. PARTHÉ, B. CHABOT, H.F. BRAUN, N. ENGEL  
Ternary  $\text{BaAl}_4$ -Type Derivative Structures  
*Acta Cryst* **39B**, 588-595 (1983)
- [9] W. DÖRRSCHEIDT, H. SCHÄFER  
Die Struktur der Phase  $\text{BaNi}_2\text{Si}_2$  und ihre Verwandtschaft zum  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Typ  
*Z. Naturforsch.* **35B**, 297 (1980)
- [10] B. EISENMANN, H. SCHÄFER  
Zur Strukturchemie der Verbindungsreihe  $\text{BaMg}_2\text{X}_2$  (X = Si, Ge, Sn, Pb)  
*Z. anorg. allg. Chemie* **405**, 163 (1974)

- [11] G. WENSKI  
Darstellung und Kristallstruktur ternärer Platinverbindungen mit Erdalkali- bzw. Seltenerdmetallen und Elementen der 5. Hauptgruppe  
Dissertation, Köln (1986)
- [12] A. HELLMANN  
Ternäre Pnictide des Cobalts mit unedlen Elementen sowie  
Phasenumwandlungen bei BaAl<sub>4</sub>-Varianten  
Dissertation, Köln (1996)
- [13] G. M. SHELDRICK  
SHELXL 97  
Crystal structure refinement  
Universität Göttingen (1997)
- [14] W. HERRENDORF  
HABITUS Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische  
Absorptionskorrektur anhand geeigneter  $\psi$ -abgetasteter Reflexe  
Dissertation, Universität Karlsruhe (1993)
- [15] STOE X-SHAPE Version 1.06  
Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction  
STOE & Cie GmbH Darmstadt (1999)
- [16] G. M. SHELDRICK  
SHELXTL-PLUS  
Structure Determination System Release 4.21/V  
Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, WI, USA, 1990
- [17] XRED 1.09  
STOE Data Reduction Program  
STOE & Cie GmbH Darmstadt, 1997
- [18] M. EVAÏN  
U-FIT V1.3  
Institut des Matériaux de Nantes, France (1992)
- [19] W. KRAUS, G. NOLZE  
Powdercell, Version 2.3 für Windows  
Bundesamt für Materialforschung, Berlin (1999)
- [20] K. BRANDENBURG  
Diamond, Version 2.1  
Informationssystem für Kristallstrukturen  
Crystal Impact GbR (1996-2001)

- [21] R.A. GORDON, F.J. DISALVO, R.PÖTTGEN  
Crystal structure and physical properties of  $\text{Ce}_3\text{Pd}_6\text{Sb}_5$   
*J. Alloys Comp.*, **228**, 16-22 (1995)
- [22] R.PÖTTGEN  
 $\text{Dy}_3\text{Co}_6\text{Sb}_5$  – a New Stannide with an Ordered  $\text{La}_3\text{Al}_{11}$  Type Structure  
*Z. Naturforsch.*, **50b**, 175-179 (1995)
- [23] R. PÖTTGEN  
The stannides  $\text{RE}_3\text{Co}_6\text{Sn}_5$  (RE = Y, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho – Tm) with  $\text{Dy}_3\text{Co}_6\text{Sn}_5$ -  
type structure  
*J. Alloys Comp.*, **224**, 14-17 (1995)
- [24] W.K. HOFMANN, W. JEITSCHKO  
Ternäre Palladiumpnictide der Erdalkali- und Seltenen Erdmetalle mit  
 $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ - und  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ -Struktur  
*Monatsh. Chem.*, **116**, 569-580 (1985)
- [25] R. MARAZZA, D. ROSSI, R. FERRO  
 $\text{CaIn}_2$ -type and  $\text{MgAgAs}$ -type  $\text{RESbPd}$  compounds (RE = Rare Earth Element)  
*J. Less-Common Met.* **75**, P25-P28 (1980)
- [26] S.K. MALIK, D.T. ADROJA  
Magnetic behaviour of  $\text{RPdSb}$  (R = rare earth) compounds  
*J. Magnetism and Magnetic Materials*, **102**, 42-46 (1991)
- [27] W. BOCKELMANN, H. JACOBS, H.U. SCHUSTER  
Ternäre Phasen im Dreistoffsystem Lithium-Gallium-Germanium  
*Z. anorg. allg. Chem.*, **410**, 233-240 (1974)
- [28] D. JOHRENDT  
Neue Pnictide mit modifizierter  $\text{AlB}_2$ -Struktur  
*Z. Naturforsch.*, **51**, 905-906 (1996)
- [29] D. JOHRENDT, A. MEWIS  
Darstellung und Kristallstruktur der Verbindungen  $\text{SE Pd P}$  (SE =  
Seltenerdelement)  
*Z. Naturforsch.*, **45**, 1262-1266 (1990)
- [30] D. JOHRENDT, A. MEWIS  
Darstellung und Kristallstrukturen der Verbindungen  $\text{SE Pd As}$  (SE = La - Lu)  
*J. Alloys Comp.*, **183**, 210-223 (1992)
- [31] G. WENSKI, A. MEWIS  
 $\text{REPtX}$  compounds with structures related to  $\text{AlB}_2$ - and  $\text{MgAgAs}$ -type  
(RE= Y, rare earth element, X = P, As, Sb)  
*Z. Kristallogr.*, **176**, 125-134 (1986)

- [32] H.F. BRAUN, N.ENGEL, E. PARTHÉ  
Polymorphism and superconductivity of  $\text{LaIr}_2\text{Si}_2$   
*Phys. Rev. B*, **28**, 1389 (1983)
- [33] M. HIRJAK, P. LEJAY, B. CHEVALIER, J. ETOURNEAU, P. HAGENMÜLLER  
Influence of Composition of the Structural and Superconducting Properties of  
the two Polymorphic Forms of Iridium- or Silicon-Substituted  $\text{YIr}_2\text{Si}_2$   
*J. Less-Common Met.*, **105**, 139 (1985)
- [34] K. HIEBL, C. HORVATH, P. ROGL  
Magnetic Behaviour of Ternary Silicides  $\text{CeT}_2\text{Si}_2$  (T = Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)  
and Boron Substitution in  $\text{Ce}\{\text{Ru, Os}\}_2\text{Si}_{2-x}\text{B}_x$   
*J. Less-Common Met.*, **117**, 375 (1986)
- [35] A. MEWIS  
Polymorphie bei  $\text{APd}_2\text{X}_2$ -Verbindungen (A = Sr, Ba; X = As, Sb)  
*Z. anorg. allg. Chem.*, **536**, 7 (1986)
- [36] J. DÜNNER, A. MEWIS, M. ROEPKE, G. MICHELS  
Neue ternäre Kupferpnictide mit modifizierter  $\text{BaAl}_4$ -Strukturen  
*Z. anorg. allg. Chem.*, **1523**, 621 (1995)
- [37] A. MEWIS  
Der  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Typ und verwandte Strukturen bei  $\text{APd}_2\text{X}_2$ -Verbindungen  
(A = Ca, Sr, Ba; x = P, As)  
*Z. Naturforsch.* **39b**, 713 (1984)
- [38] D. JOHRENDT  
Ternäre Palladiumverbindungen mit Elementen der 5. Hauptgruppe und  
Untersuchungen in den Systemen Seltenerdmetall-Aluminium-Germanium  
Dissertation, Köln 1993
- [39] G.W. HULL, J.H. WERNICK, T.H.GEBALLE, J.V. WASZCZAK, J.E. BERNARDINI  
Superconductivity in the ternary intermetallics  $\text{YbPd}_2\text{Ge}_2$ ,  $\text{LaPd}_2\text{Ge}_2$  and  
 $\text{LaPt}_2\text{Ge}_2$   
*Phys. Rev. B*, **24**, 6715 (1981)
- [40] G. VENTURINI, B. MALAMAN, B. ROQUES  
 $\text{LaPt}_2\text{Ge}_2$ , a monoclinic Variant of the tetragonal  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ -type Structure  
*J. Less-Common Met.* **146**, 271 (1989)
- [41] B. CHABOT, H.F. BRAUN, K. YVON, E. PARTHÉ  
Rhodium Scandium Disilicide with an Ordered  $\text{YZn}_3$ -Type Structure  
*Acta Cryst. B*, **37**, 668 (1981)
- [42] G. VENTURINI, B. MALAMAN  
Crystal Structure of  $\text{Y}_3\text{Pt}_4\text{Ge}_6$ : an Intergrowth of  $\text{BaAl}_4$  and  $\text{YIrGe}_2$  Slabs  
*J. Less-Common Met.* **167**, 45 (1990)

- [43] C.S. HURLBUT  
Dana's Manual of Mineralogy  
Wiley, New York (1959)
- [44] C. GIACOVAZZO  
Fundamentals of Crystallography  
Oxford University Press (1995)
- [45] P.M. CHAIKIN, T.C. LUBENSKY  
Principles of Condensed Matter Physics  
Cambridge University Press (1997)
- [46] S. VAN SMAALEN  
Incommensurate Crystal Structures  
*Cryst. Rev.*, **4**, 79-202 (1995)
- [47] A. YAMAMOTO  
Crystallography of Quasiperiodic Crystals  
*Acta Cryst. A*, **52**, 509 (1996)
- [48] P.M. DE WOLFF  
The Pseudo-Symmetry of Modulated Crystal Structures  
*Acta Cryst. A*, **30**, 777-785 (1974)
- [49] T. JANSSEN, A. JANNER  
Incommensurability in crystals  
*Adv. Phys.*, **36**, 519-624 (1987)
- [50] J.M. PEREZ-MATO, G. MADARIAGA, F.J. ZUNIGA, A. GARCIA ARRIBAS  
On the Structure and Symmetry of Incommensurate Phases. A Practical Formulation  
*Acta Cryst. A*, **43**, 216-226 (1987)
- [51] P. COPPENS  
Crystallography in Four and Five Dimensions as Applied to Multi-Sublattice (Composite) Structures  
*Acta Cryst B*, **51**, 402-410 (1995)
- [52] D. SHECHTMAN, I. BLECH, D. GRATIAS, J.W. CAHN  
Metallic Phsyse with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry  
*Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1951-1953 (1984)
- [53] P.M. DE WOLFF, T. JANSSEN, A. JANNER  
The Superspace Groups for Incommensurate Crystal Structures with a One-Dimensional Modulation  
*Acta Cryst. A*, **37**, 625-636 (1981)

- [54] W. VAN AALST, J. DEN HOLLANDER, W.J. PETERSE, P.M. DE WOLFF  
The Modulated Structure of  $\gamma$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in a Harmonic Approximation  
*Acta Cryst. B*, **32**, 47-58 (1976)
- [55] P.M. DE WOLFF  
Symmetry Operations for Displacively Modulated Structures  
*Acta Cryst.*, **A33**, 493 (1977)
- [56] J.M. PEREZ-MATO  
Methods of Structural Analysis of Modulated Structures and Quasicrystals  
(Hrsg.: J.M. PEREZ-MATO, F.J. ZUNIGA, G. M. MADARIAGA)  
World Scientific, Singapore (1991) 117
- [57] T. JANSSEN, A. JANNER, A. LOOIJENGA-VOS, P.M. DE WOLFF  
International Tables for Crystallography, Vol. C (Hrsg.: A.J.C. WILSON)  
Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1992) 797
- [58] M. IIZUMI, J.D. AXE, G. SHIRANE, K. SHIMAOKA  
Structural phase transformation in  $\text{K}_2\text{SeO}_4$   
*Phys. Rev.* **B15**, 4392 (1977)
- [59] P.M. DE WOLFF, F. TUINSTRAN  
Incommensurate Phases in Dielectrics, II Materials  
Hrsg.: R. BLINC, A.P. LEVANYUK, Amsterdam (1986) 253-281
- [60] R.L. WITHERS, J.A. WILSON  
Current Issues in Condensed Matter Structure  
Hrsg.: A.M. STONEHAM (1987) 59
- [61] J. PURGAHN  
Röntgenographische Untersuchungen zur Dynamik struktureller Phasenumwandlungen für zwei Fallbeispiele: die inkommensurabel modulierte Struktur von  $\text{Rb}_2\text{ZnI}_4$  und das Ferroelastikum  $\text{CaCl}_2$   
Dissertation, Karlsruhe (1998)
- [62] G. WENSKI  
Ternäre Erdalkalipnictide des Rutheniums und Platins  
Diplomarbeit, Köln (1984)
- [63] D. KUCHARCZYK, A. PIETRASZKO, K. LUKASZEWICZ  
Modulation of the intermediate antiferroelectric Phase of  $\text{NaNO}_2$   
*Ferroelectrics*, **21**, 445 (1978)
- [64] D. KUCHARCZYK, W.A. PACIOREK  
Refinement of the Incommensurate Crystal Structure of  $\text{NaNO}_2$  in (3+1)-Dimensional Space Groups  
*Acta Cryst.* **A41**, 466 (1985)

- [65] H. BRAUN, H. BÜLOW, J. NEUBÜSER, H. WONDRATSCHEK, H. ZASSENHAUS  
Crystallographic Groups of Four-dimensional Space  
John Wiley & Sons, New York (1978)
- [66] W. STEURER  
(3+1)-Dimensional Patterson and Fourier Methods for the Determination of  
One-Dimensionally Modulated Structures  
*Acta Cryst.* **A43**, 36-42 (1987)
- [67] S.B. XIANG, H.F. FAN, X.J. WU, F.H. LI, Q. PAN  
Direct Methods in Superspace, II. The First Application to an Unknown  
Incommensurate Modulated Structure  
*Acta Cryst.* **A46**, 929-934 (1990)
- [68] Z. Q. FU, H.F. FAN  
*J. Appl. Cryst.*, **27**, 124 (1994)
- [69] V. PETRICEK, M. DUSEK  
The crystallographic computing system JANA 2000  
Academy of Science, Institute of Physics, Praha, Czech Republic (2000)
- [70] A.L. RUOFF  
On the yield strength of diamond  
*J. Appl. Phys.* **50**, 3354-3356 (1979)
- [71] D.M. ADAMS, A.C. SHAW  
A computer-aided design study of the behaviour of diamonds under stress  
*J. Physics D, Applied Physics* **15**, 1609-1635 (1982)
- [72] A. SEAL  
Diamond anvils  
*High Temp. High Press* **16**, 573-578 (1984)
- [73] A.W. LAWSON, T.Y. TANG  
A diamond bomb for obtaining powder at high pressures  
*Rev. Scien. Instrum.* **21**, 815 (1950)
- [74] R.M. HAZEN, L.W. FINGER  
Comparative Crystal Chemistry  
John Wiley & Sons, New York (1982)
- [75] A. JAYARAMAN  
Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations  
*Rev. Mod. Phys.* **55**, 65-108 (1983)
- [76] H. AHSBAHS  
X-Ray diffraction on single crystals at high pressure  
*Prog. Crystal Growth and Charact.* **14**, 263-302 (1987)

- [77] G.J. PIERMARINI, S. BLOCK, J.D. BARNETT  
Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar  
*J. Appl. Phys.* **44**, 5377-5382 (1973)
- [78] R.L. MILLS, D.H. LIEBENBERG, J.C. BRONSON, L.C. SCHMIDT  
Procedure for loading diamond cells with high-pressure gas  
*Rev. Sci. Instrum.* **51**, 891-895 (1980)
- [79] R.A. FORMAN, G.J. PIERMARINI, J.D. BARNETT, S. BLOCK  
Pressure measurement made by utilization of ruby sharp-line luminescence  
*Science* **194**, 284 (1972)
- [80] J.D. BARNETT, S. BLOCK, G.J. PIERMARINI  
An optical fluorescence system für quantitative pressure measurement in the  
diamond-anvil-cell  
*Rev. Sci. Instrum.* **44**, 1-9 (1973)
- [81] H.K. MAO, P.M. BELL, K.J. DUNN, R.M. CHRENKO, R.C. DEVRIES  
Absolute pressure Measurements an analysis of diamonds subjected to  
maximum static pressures of 1.3 - 1.7 Mbar  
*Rev. Sci. Instrum.* **50**, 1002-1009 (1979)
- [82] H.K. MAO, P.M. BELL  
Design and operation of a diamond-window, high-pressure cell for the study of  
single crystal samples loaded cryogenically  
*Carnegie Inst. Washington Year Book* **79**, 409-411 (1980)
- [83] O.F. ZMII, E.I. GLADYSHEVSKII  
Crystal Structure of  $CeMg_2Si_2$   
*Sov. Phys. Crystallogr.* **15(5)**, 817 (1971)
- [84] G. WENSKI, A. MEWIS  
BaAl<sub>4</sub>-Strukturvarianten bei  $ARu_2X_2$  ( $A = Ca, Sr, Ba, Eu; X = P, As$ ) und  
 $APt_2P_{2-x}$  ( $A = Ca, Eu$ )  
*Z. Naturforsch.* **41b**, 38-43 (1986)
- [85] N. MAY, H. SCHÄFER  
Die Strukturen von SrCuSn<sub>2</sub> und BaCuSn<sub>2</sub> und ihre Verwandtschaft zum BiOCl-  
Gitter  
*Z. Naturforsch.* **29b**, 20 (1974)
- [86] YA P. YARMOLYUK, L.G. AKSEL'RUD, YU.N. GRIN', V.S. FUNDAMENSKII,  
E.I. GLADYSHEVSKII  
Crystal Structure of U<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>  
*Sov. Phys. Crystallogr.* **24(3)**, 332 (1979)

- [87] C. LUX, G. WENSKI, A. MEWIS  
Eu<sub>2</sub>Pt<sub>7</sub>AlP<sub>~3</sub> und isotype Verbindungen: Eine neue Struktur aus CaBe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>- und Cu<sub>3</sub>Au-Einheiten  
*Z. Naturforsch.* **46b**, 1035-1038 (1991)
- [88] J. DÜNNER, A. MEWIS  
BaCu<sub>6</sub>P<sub>2</sub> and BaCu<sub>6</sub>As<sub>2</sub> - two compounds with a periodic intergrowth of ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> and Cu structure-type segments  
*J. Alloys Comp.* **221**, 65 (1995)
- [89] O.I. BODAK, E.I. GLADYSHEVSKII, V.K. PECHARSKII  
Crystal structure of the compound CeRe<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>  
*Sov. Phys. Crystallogr.* **22(1)**, 100 (1977)
- [90] M. FRANÇOIS, G. VENTURINI, E. MCRÆ, B. MALAMAN, B. ROQUES  
Une nouvelle famille structurale de Germaniures ternaires: RIrGe<sub>2</sub> (R = Y, Pr-Sm, Gd-Er) et MPtGe<sub>2</sub> (M = Ca, Ce-Nd, Tm)  
*J. Less-Common Met.* **128**, 249 (1987)
- [91] E.I. GLADYSHEVSKII, E. PARTHÉ  
Crystal structure of holmium platinum digermanium, HoPtGe<sub>2</sub> with YIrGe<sub>2</sub> type  
*Z. Kristallogr.* **205**, 321 (1993)
- [92] KEIMES, A. MEWIS  
Strukturvarianten des MgCu<sub>2</sub>-Typs: Die Verbindungen Mg<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>P und Mg<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>As  
*Z. Naturforsch.* **47b**, 1351-1354 (1992)
- [93] A. LÖHKEN  
Ternäre Pnictide des Rhodiums und Iridiums mit unedlen Metallen  
*Dissertation*, Düsseldorf (2000)
- [94] G. Wenski, A. Mewis  
Darstellung und Struktur von Ca(Eu)PtX (X=P,As,Sb), CaPt<sub>x</sub>P<sub>2-x</sub>, EuPt<sub>x</sub>P(As)<sub>2-x</sub> und CaPt<sub>x</sub>As<sub>0.9</sub>  
*Z. anorg. allg. Chem.*, **543**, 49-62 (1986)
- [95] A.E. DWIGHT  
The crystal structure of DyNiSb, DyPtSb and related compounds  
*Proc. on the 11<sup>th</sup> Rare Earth Research Conf., Michigan 1974*, **2**, 642-650 (1974)
- [96] D. ROSSI, R. MARAZZA, D. MAZZONE, R. FERRO  
REInCd, REAsPd and REPtSb Compounds (RE = Rare Earth Element)  
*J. Less-Common Metals* **78**, P1-P5 (1981)
- [97] V.K. PECHARSKII, YU.V. PANKEVICH, O.I. BODAK  
Crystal structures of the compounds R Ni Sb with various rare earth elements  
*Kristallografiya* **28**, 173-174 (1983)

- 
- [98] J. DREWS, U. EBERZ, H.U. SCHUSTER  
Optische Untersuchungen an farbigen intermetallischen Phasen  
*J. Less-Common Metals* **116**, 271-278 (1986)
- [99] C. B. SHOEMAKER, D. P. SHOEMAKER  
A Ternary Alloy with PbCl<sub>2</sub>-type Structure : TiNiSi  
*Acta Cryst.* **18**, 900-905 (1965)
- [100] E. HOVESTREYDT, N. ENGEL, K.KLEPP, B. CHABOT, E. PARTHÉ  
Equiatomic Ternary Rare Earth – Transition Metal Silicides, Germanides and Gallides  
*J. Less-Common Metals* **85**, 247-274 (1982)



Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Oktober 1997 bis November 2002 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. A. Mewis durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. A. Mewis danke ich sehr herzlich für sein stetes Interesse an dieser Arbeit sowie für viele weiterführende Anregungen und Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. W. Frank gilt mein Dank für seine Bereitschaft, für diese Arbeit als Zweitgutachter zur Verfügung zu stehen.

Herrn Prof. Dr. D. Johrendt danke ich herzlichst für seine stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

Herrn Dr. H. Wunderlich, Herrn Dr. W. Poll und Herrn Dr. G. Reiß danke ich für Ihre stete Diskussionsbereitschaft.

Bei Herrn Dr. J. Graf möchte ich mich für einige Einkristall-Messungen sowie für seine Unterstützung bei der Lösung und Interpretation der modulierten Struktur bedanken.

Herrn Dr. V. Petricek vom Institut für Physik, Prag danke ich für seine Hilfe bei der Lösung der modulierten Struktur.

Den Herren S. König, P. Roloff sowie D. Dethmann danke ich für die Ausführung von DSC-Messungen, Beschaffung von Chemikalien sowie für die Hilfe bei technischen Problemen.

Weiterhin möchte ich allen Mitarbeitern im Institut für ihr fortwährendes Interesse und ihre Gesprächsbereitschaft danken.

Allen hier nicht namentlich erwähnten, die in irgendeiner Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich ebenfalls herzlich danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.