

NOTIZEN

Darstellung und Struktur von CaPtGa₂Preparation and Structure of CaPtGa₂

K. Dascoulidou-Gritner, H.-U. Schuster*

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Greinstraße 6, D-W-5000 Köln 41

Z. Naturforsch. **48b**, 844–846 (1993);
eingegangen am 8. Januar 1993Ternary Compound, Calcium, Platinum,
Gallium, Crystal Data

The new compound CaPtGa₂ crystallizes in a MgCuAl₂ type structure, orthorhombic system, space group Cmcn (No. 63) with the lattice constants: $a = 425,8(1)$, $b = 1025,1(2)$, $c = 698,8(1)$ pm.

Durch neue Untersuchungen an intermetallischen Dreistoffsystemen A/M/X mit A = Erdalkalimetall, M = Übergangsmetall der 8. Nebengruppe und X = Element der 3. Hauptgruppe wurde im System Ca–Pt–Ga die neue Verbindung CaPtGa₂ gefunden und röntgenographisch an einem Einkristall untersucht.

Darstellung und Eigenschaften

Die Darstellung der Verbindung CaPtGa₂ erfolgte durch Einwaage der Elemente im stöchiometrischen Verhältnis (Ca:Pt:Ga = 1:1:2). Die Umsetzung wurde in verschraubbaren Molybdäntiegeln, die unter Argon in Quarzampullen eingeschmolzen wurden, durchgeführt. Das Elementgemenge wurde direkt in einen schräg stehenden, elektrisch beheizbaren Röhrenofen eingebracht, welcher auf 1000 °C vorgeheizt war. Nach einer Woche Reaktionsdauer fiel das Präparat als graumetallisches, teilkristallines Pulver an. Aus einer Probe konnte unter absolutiertem schwerem Paraffinöl ein für die Strukturuntersuchung geeigneter Einkristall von CaPtGa₂ (Größe ca. 0,04 × 0,03 × 0,03 mm) isoliert werden. Die Verbindung ist luft- und feuchtigkeitsstabil. Auf eine Bestimmung der experimentellen Dichte und einer Elementaranalyse wurde aufgrund der Inhomogenität des Präparates verzichtet.

* Sonderdruckeranforderungen an Prof. Dr. H.-U. Schuster.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-W-7400 Tübingen
0932-0776/93/0600-0844/\$ 01.00/0

Strukturbestimmung

Die Messung der Reflex-Intensitäten erfolgte auf einem Vierkreis-Diffraktometer CAD4 der Firma ENRAF NONIUS (MoK_α-Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -Geometrie, variabler ω - θ -scan, $\theta \leq 40^\circ$). Die vermessenen Reflexintensitäten wurden nach den üblichen winkelabhängigen Korrekturen zu einem Satz symmetrieunabhängiger Strukturamplituden reduziert [1].

Für die Strukturrechnung wurden Reflexe mit $|F_o| > 2\sigma(F_o)$ berücksichtigt. Die Verfeinerung der freien Parameter erfolgte durch full-matrix-least-square-Zyklen, wobei die Atom-Formfaktoren für die neutralen Atome verwendet wurden. Die Lageparameter und Temperaturfaktoren konnten mit den Programmen des Xtal-Systems [2] berechnet werden. In den letzten Verfeinerungszyklen wurden die Temperaturfaktoren anisotrop aufgespalten, wobei der anisotrope Temperaturfaktor definiert ist als:

$$T_a = \exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + \dots + 2klb^*c^*U_{23})]$$

In Tab. I werden neben den Strukturdaten der innere R_1 -Wert der Datenreduktion, der ungewichtete R -Wert sowie der gewichtete R_w -Wert angegeben (Wichtungsschema $w = 1/\sigma^2(|F_o|)$). Die Struktur ließ sich mit Hilfe der Fouriermethode lösen. Dispersions- und Extinktionseinflüsse wurden korrigiert. Eine abschließend durchgeführte Differenz-Fouriersynthese war konturlos.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Die orthorhombisch in einem C-Gitter kristallisierende Verbindung CaPtGa₂ (s. Abb. 1) ist isotyp zu MgCuAl₂ [3]. Hierbei werden die Cu-Atomlagen (4c) von Pt-Atomen eingenommen. Die Mg-Atome auf den Punktlagen 4c werden durch Ca- und die Al-Atome auf 8f durch Ga ersetzt.

So entstehen Schichten aus Pt- und Ga-Atomen parallel zur ac -Ebene, zwischen denen die Ca-Atome eingelagert sind. Innerhalb der Schichten liegen Pt–Ga-Abstände von 262,0 und 259,6 pm vor, die einer kovalenten Pt–Ga-Bindung entsprechen. Da Ca mit Pt kurze Abstände von 308,0 und 290,1 pm bildet, kann hier von einer teilweisen Ionisierung der Ca-Atome ausgegangen werden. Dies würde die im Vergleich zu anderen Schichtstrukturen verhältnismäßig hohe Stabilität gegenüber mechanischer Beanspruchung entlang der ac -Ebene erklären. Ein Ladungsübergang von einer Komponente auf andere in ternären, nach Leitungsverhalten



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

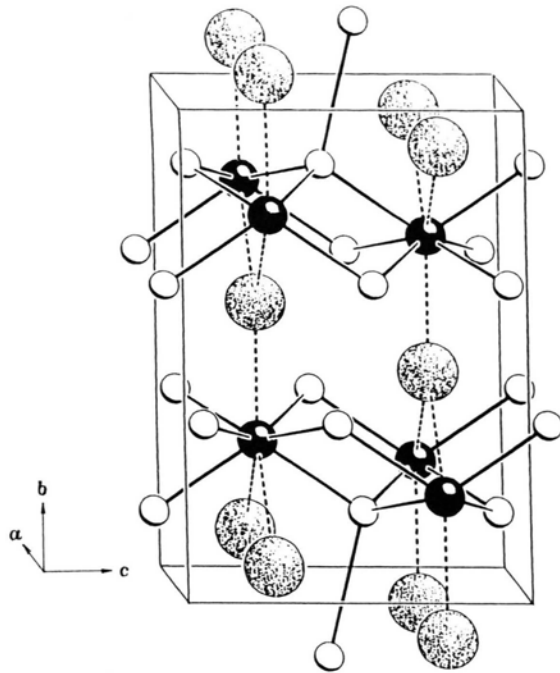
On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. I. Kristallographische Daten von CaPtGa_2 .

Raumgruppe	Cmcm (Nr. 63)
Gitterkonstanten [pm]	$a = 425,8(1)$ $b = 1025,1(2)$ $c = 698,8(1)$
Zellvolumen [$\text{pm}^3 \cdot 10^6$]	$V = 305,02$
röntgen. Dichte [g cm^{-3}]	$d_{\text{R0}} = 8,16$
Zellbesetzung	$Z = 4$
Punktlagen und Temperaturfaktoren [pm^2]	4 Pt in 4c $x = 0$ $y = 0,7890(1)$ $z = 0,25$ $U_{11} = 36(4)$ $U_{22} = 68(4)$ $U_{33} = 79(4)$ $U_{12} = 0$ $U_{13} = 0$ $U_{23} = 0$
	8 Ga in 8f $x = 0$ $y = 0,3558(2)$ $z = 0,0548(3)$ $U_{11} = 35(8)$ $U_{22} = 113(8)$ $U_{33} = 35(7)$ $U_{12} = 0$ $U_{13} = 0$ $U_{23} = 4(5)$
	4 Ca in 4c $x = 0$ $y = 0,0720(4)$ $z = 0,25$ $U_{11} = 60(20)$ $U_{22} = 50(10)$ $U_{33} = 80(20)$ $U_{12} = 0$ $U_{13} = 0$ $U_{23} = 0$
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	743
Reflexe mit $ F_o > 2\sigma(F_o)$	387
Anzahl der Variablen	16
R_f -Wert	0,079
R -Wert	0,048
R_w -Wert	0,049

metallischen Phasen hat sich schon aus ESCA-Untersuchungen an den Phasen MgMX mit $\text{M} = \text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd}$ und $\text{X} = \text{Sn}, \text{Sb}$ ergeben. Hier ist Magnesium positiv und (MX) negativ polarisiert [5].

Für Pt ergibt sich eine räumliche Umgebung, die durch ein trigonales Prisma aus vier Ga- und zwei Ca-Atomen mit zwei weiteren Ga- sowie einem Ca-Atom über den Rechtecksflächen beschrieben werden kann ($\text{KZ} = 9$). Für die Ca-Atome, die von

Abb. 1. Elementarzelle der Verbindung CaPtGa_2 (große Kugeln: Ca, schwarze Kugeln: Pt, weiße Kugeln: Ga).

drei Pt-Atomen verzerrt trigonal umgeben sind, ergibt sich mit zehn weiteren Ga-Atomen und zwei Ca-Atomen eine 15-fache Koordination. Diese läßt sich durch ein pentagonales Prisma aus acht Ga- und zwei Pt-Atomen beschreiben, über dessen Seitenflächen sich je zwei Ga-, zwei Ca- und ein Pt-Atom befinden. Eine Projektion auf die bc -Ebene ist in Abb. 2 dargestellt. Sie zeigt dreieckige Prismen aus je zwei Ga- und einem Ca-Atom, in deren Zentrum ein Pt-Atom liegt.

Ga bildet mit drei Pt-Atomen und einem weiteren Ga-Atom verzerrte Tetraeder. Diese sind innerhalb der Schichten über Pt kanten- und eckenverknüpft. Durch den längsten Ga-Ga-Abstand (305,5 pm) kommt eine Bindung zwischen den Schichten zustande. Damit liegt dieser im Bereich der größten Bindungsabstände für γ -Gallium [4]. Ga ist darüber hinaus umgeben von einem Ga-Atom mit kürzerem Bindungsabstand (272,9 pm) und fünf Ca-Atomen mit Abständen, die annähernd der Summe der metallischen Radien entsprechen.

Strukturdaten sowie ausgewählte Atomabstände und Winkel sind in Tab. I und Tab. II zusammengestellt. In Kürze werden wir über weitere Ergebnisse auf dem Gebiet der intermetallischen Ver-

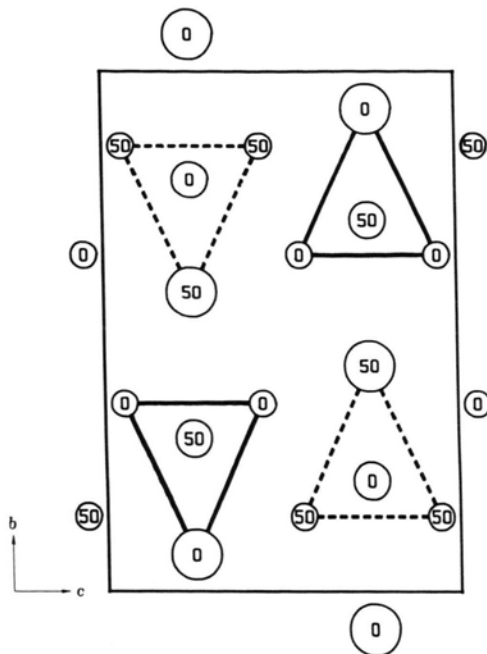


Abb. 2. Projektion auf die bc -Ebene der CaPtGa_2 -Struktur (große Kreise: Ca, mittlere Kreise: Pt, kleine Kreise: Ga), für $x = 0$ und $x = 0,5 \cdot 100$.

bindungen der Dreistoffsysteme Erdalkalimetalle/8. Nebengruppe/3. Hauptgruppe berichten. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung

Tab. II. CaPtGa_2 : Atomabstände [pm] und wichtige Bindungswinkel [°].

Pt-Ga	$4 \times 262,0(1)$ $2 \times 259,6(2)$	Ca-Pt	$2 \times 308,0(3)$ $1 \times 290,1(4)$
-Ca	$2 \times 308,0(3)$ $1 \times 290,1(4)$	-Ga	$4 \times 336,3(3)$ $2 \times 321,2(4)$ $4 \times 310,1(2)$ $2 \times 379,3(2)$
Ga-Pt	$2 \times 262,0(1)$ $1 \times 259,6(2)$	Ca-Pt-Ca	$2 \times 136,3$ $1 \times 87,5$ $2 \times 67,8$
Ga-Ga	$1 \times 305,5(3)$ $1 \times 272,9(3)$	Pt-Ca-Pt	$2 \times 136,3$ $1 \times 87,5$
-Ca	$2 \times 336,3(3)$ $1 \times 321,2(4)$ $2 \times 310,1(2)$	Pt-Ga-Pt	$1 \times 108,7$ $2 \times 106,2$
		Pt-Ga-Ga	$2 \times 112,5$ $1 \times 110,4$

können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56856, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung unserer Arbeiten, den Firmen Degussa und Heraeus für Sachspenden.

- [1] G. M. Sheldrick, SHELX-76, A Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge (1976).
[2] S. R. Hall und J. M. Stewart, Xtal 3.0 Reference Manual, Universities of Western Australia and Maryland (1990).

- [3] H. Perlitz und A. Westgren, Arkiv Foer Kemi, Mineralogi Och Geologi **16b**(13), 1-5 (1943).
[4] J. Donohue, The Structures of the Elements, Wiley, New York (1974).
[5] H. Pulm, G. Hohlneicher, H.-J. Freund, H.-U. Schuster, J. Drens und U. Eberz, J. Less-Common Met. **115**, 127 (1986).