Darstellung und Kristallstruktur von CaRh_2B_2 und CaIr_2B_2

Preparation and Crystal Structure of CaRh_2B_2 and CaIr_2B_2

Bernd Schmidt und Walter Jung

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln

Z. Naturforsch. **33b**, 1430–1433 (1978); eingegangen am 21. Juli 1978

Calcium Rhodium Boride, Calcium Iridium Boride, Crystal Structure

The isotypic compounds CaRh_2B_2 and CaIr_2B_2 were prepared and investigated by X-ray methods. They crystallize orthorhombic in space group $\text{Fddd}-D_{2h}^{24}$ with lattice constants

CaRh_2B_2 :	$a = 1060.6 \pm 0.4 \text{ pm}$,
	$b = 924.0 \pm 0.4 \text{ pm}$,
	$c = 583.2 \pm 0.2 \text{ pm}$.
CaIr_2B_2 :	$a = 1072.7 \pm 0.4 \text{ pm}$,
	$b = 925.7 \pm 0.4 \text{ pm}$,
	$c = 587.7 \pm 0.2 \text{ pm}$.

The structure contains isolated boron-atoms and can be derived from the CeCo_3B_2 - or CaCu_5 -type of structure, respectively.

Die Struktur der isotypen Boride $\text{MgNi}_{2,5}\text{B}_2$ bzw. $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{2,5}\text{B}_2$, über die wir kürzlich berichtet haben [1], leitet sich von der CeCo_3B_2 -Struktur, einer CaCu_5 -Variante ab. Untersuchungen in den Systemen Ca–Rh–B und Ca–Ir–B ergaben, daß auch hier isotype Verbindungen existieren, deren Struktur sich vom CeCo_3B_2 -Typ ableiten läßt; ihre formelmäßige Zusammensetzung ist CaRh_2B_2 bzw. CaIr_2B_2 .

Darstellung, Eigenschaften und Analysen

Folgende Ausgangsstoffe wurden verwendet:

Ca, 99,8% (Fluka; vor der Verwendung wurde das Calcium im Hochvakuum destilliert), Rh-Pulver, 99,9% (Degussa), Ir-Pulver, 99,9% (Degussa), Bor, 99,8% in Brocken (Koch-Light; nach dem Zerstößen der Brocken im Stahlmörser wurde aus dem abgesiebten Bor-Pulver eingeschlepptes Eisen mit Salzsäure herausgelöst).

Zur Darstellung von CaRh_2B_2 bzw. CaIr_2B_2 werden Gemenge der Elemente im Atomverhältnis 1:1:1 unter Argon in Tantaltiegeln in Quarzampullen eingeschmolzen und zunächst 18 h auf 850 °C erhitzt. Nach dem Homogenisieren im Argon-Trockenkasten wird nochmals im Tantal-Tiegel, der jetzt in eine Eisenbombe eingeschweißt wird, 40 h auf 950 °C erhitzt. Nach dem Herauslösen des Ca-Überschusses, der zur Bildung der Verbindungen erforderlich ist, mit einem Gemisch aus Ethanol und verdünnter Salzsäure (Verhältnis 5:1), liegen die

Verbindungen in röntgenreiner Form als graue Pulver vor. Sie sind gut kristallin und gegen Luft und nicht oxidierende, verdünnte Säuren beständig.

Zur Analyse wurden die Substanzen in einem Bombenrohr aus Duran-Glas (Außendurchmesser: 18 mm, Wandstärke: 4 mm) mit einem Gemisch aus konz. Salpetersäure und konz. Salzsäure (Verhältnis 1:1) 4 h auf 200 °C bei CaRh_2B_2 bzw. 15–20 h auf 250 °C bei CaIr_2B_2 erhitzt. Aus den erhaltenen Lösungen konnten Rhodium und Iridium nach der Reduktion zum Metall gravimetrisch bestimmt werden. Dabei wurde nach einer modifizierten Vorschrift von Wichers [2] bzw. Moser und Hackhofer [3] gearbeitet. Zur Bor-Bestimmung wurden die Substanzen in einer Wurzschmitt-Bombe mit Na_2O_2 aufgeschlossen. Das nunmehr als Borat vorliegende Bor wurde in einer Quarzapparatur als Borsäuremethylester abdestilliert und nach der Mannit-Methode unter Verwendung eines pH-Meters titriert.

Analysenergebnisse in Gew.-%:

CaRh_2B_2

Ber.	Ca 14,98	Rh 76,94	B 8,08,
Gef.	Ca 15,02	Rh 77,0	B 8,10.

CaIr_2B_2

Ber.	Ca 8,98	Ir 86,17	B 4,85,
Gef.	Ca 8,75	Ir 86,29	B 5,08.

Strukturbestimmung

Aus den Guinier-Aufnahmen von CaRh_2B_2 und CaIr_2B_2 , die sich rhombisch indizieren ließen und bereits eine Isotypie der beiden Phasen anzeigten,

ergaben sich durch Ausgleichsrechnung folgende Gitterkonstanten ($()$ = Standardabweichung):

	a [pm]	b [pm]	c [pm]
CaRh_2B_2	1060,6(4)	924,0(4)	583,2(2)
CaIr_2B_2	1072,7(4)	925,7(4)	587,7(2)

Die Dichten wurden pyknometrisch ermittelt, sie ergaben eine Zellbesetzung mit 8 Formeleinheiten:

	D_4^{25}	ρ rönt. [g · cm ⁻³]	Z
CaRh_2B_2	6,16	6,22	8
CaIr_2B_2	10,05	10,15	8

Präzessionsaufnahmen führten bei beiden Verbindungen eindeutig zur zentrosymmetrischen Raumgruppe $Fddd$. Die Intensitäten der Röntgeninterferenzen wurden an nahezu kugelförmigen Kristallen mit einem Durchmesser von 0,2 mm auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Nonius gemessen (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator). Die Rh-Verbindung lieferte einen Satz von 600 nichtäquivalenten Reflexen im Bereich $\sin \theta/\lambda = 1,2 \cdot 10^{-2}$ [pm⁻¹]. Der Datensatz der Ir-Verbindung enthielt 489 symmetrieunabhängige Reflexe im Bereich $\sin \theta/\lambda = 1,0 \cdot 10^{-2}$ [pm⁻¹]. Eine isotrope Absorptionskorrektur erwies sich nur bei der Iridium-Verbindung als notwendig.

Die Struktur des CaRh_2B_2 wurde durch Auswertung der Patterson-Synthese gelöst, aus der sich die Anordnung der Rh- und Ca-Atome ableiten ließ. Im Anschluß an eine least-squares-Verfeinerung konnten die Positionen der Bor-Atome mit Hilfe einer Differenz-Fourier-Synthese bestimmt werden. Der R -Wert betrug nach einer abschließenden Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren und unter Berücksichtigung einer isotropen Extinktionskorrektur $R = 0,047$ (alle 600 gemessenen Reflexe). Eine nachfolgend ausgeführte Differenz-Fourier-Synthese zeigte in der Umgebung der Ca- und Rh-Atome Restmaxima an, die auf eine anisotrope Schwingung der Atome in der a/c -Ebene hindeuten. Nach der Berücksichtigung anisotroper Temperaturfaktoren bei der least-squares-Verfeinerung traten in der Differenz-Fourier-Synthese keine Maxima größer als $0,5e/10^6$ pm³ auf. Der R -Wert betrug schließlich $R = 0,037$ (alle 600 gemessenen Reflexe).

In Tab. I sind die Lageparameter und die Tem-

peraturfaktoren angegeben, Tab. II enthält die Atomabstände.

Tab. I. Lageparameter und Temperaturfaktoren von CaRh_2B_2 *.

Anzahl	Atom	Punktlage	x	y	z
8	Ca	8a	0,0	0,0	0,0
16	Rh	16e	0,3707(1)	0,0	0,0
16	B	16f	0,0	0,3245(10)	0,0

Temperaturfaktoren: [pm²]

Uij**	Ca	Rh	B
U 11	99(7)	38(1)	66(23)
U 22	37(5)	26(1)	54(19)
U 33	56(5)	41(1)	68(21)
U 12	0	0	0
U 13	0	0	18(23)
U 23	0	5(1)	0

* In den Klammern sind die Standardabweichungen in Einheiten der jeweils letzten Stelle angegeben, desgleichen auch in den nachfolgenden Tabellen.

** Definiert als

$$T = \exp - 2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^* + \dots).$$

Tab. II. Interatomare Abstände in CaRh_2B_2 bis 350 pm, Ca-Ca-Abstände bis 450 pm.

Ca - Ca	4 · 380,7(1)	B - Ca	1 · 299,8(2)
Rh	4 · 301,7(1)		2 · 310,3(1)
	4 · 322,3(1)		2 · 333,7(1)
B	2 · 299,8(2)	Rh	2 · 205,8(1)
	4 · 310,3(1)		2 · 212,4(1)
	4 · 333,7(1)	B	2 · 316,7(1)
			2 · 322,5(1)
			1 · 324,3(2)
Rh - Ca	2 · 301,7(1)		
	2 · 322,3(1)		
Rh	2 · 273,3(1)		
	1 · 274,4(1)		
B	2 · 205,8(1)		
	2 · 212,4(1)		

Durch die Strukturrechnung konnte die Isotypie des CaIr_2B_2 mit der Rhodiumverbindung bestätigt werden. Der R -Wert betrug nach einer abschließenden Verfeinerung bei Anwendung einer isotropen Extinktionskorrektur unter Berücksichtigung isotroper Temperaturfaktoren $R = 0,039$. Die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren ergab über alle 489 gemessenen Reflexe einen R -Wert von $R = 0,035$.

In Tab. III sind die Lageparameter und Temperaturfaktoren angegeben, Tab. IV enthält die Atomabstände.

Tab. III. Lageparameter und Temperaturfaktoren von CaIr_2B_2 .

Anzahl	Atom	Punktlage	x	y	z
8	Ca	8a	0,0	0,0	0,0
16	Ir	16e	0,3710(1)	0,0	0,0
16	B	16f	0,0	0,3202(19)	0,0

Temperaturfaktoren: [pm^2]

Uij	Ca	Ir	B
U11	120(14)	32(1)	78(45)
U22	35(11)	34(1)	104(49)
U33	41(11)	32(1)	85(47)
U12	0	0	0
U13	0	0	18(58)
U23	0	6(2)	0

Tab. IV. Interatomare Abstände in CaIr_2B_2 bis 350 pm, Ca–Ca–Abstände bis 450 pm.

Ca – Ca	4 · 383,5(1)	B – Ca	1 · 296,4(2)
Ir	4 · 303,3(1)		2 · 312,6(1)
	4 · 324,8(1)	Ir	2 · 337,7(1)
B	2 · 296,4(2)		2 · 206,6(1)
	4 · 312,6(1)	B	2 · 216,4(1)
	4 · 337,7(1)		2 · 321,3(1)
			2 · 322,2(1)
			1 · 332,9(2)
Ir – Ca	2 · 303,3(1)		
	2 · 324,8(1)		
Ir	2 · 274,3(1)		
	1 · 276,7(1)		
B	2 · 206,6(1)		
	2 · 216,4(1)		

Beschreibung der Struktur

Die Struktur von CaRh_2B_2 bzw. CaIr_2B_2 läßt sich – wie die Struktur des $\text{MgNi}_{2,5}\text{B}_2$ – vom CeCo_3B_2 -Typ [4] herleiten, der wiederum als CaCu_5 -Variante beschrieben werden kann. In der CeCo_3B_2 -Struktur folgt auf eine ebene Schicht aus Co-Atomen jeweils eine ebene Schicht, die aus Ce- und B-Atomen besteht, wobei das Bor innerhalb dieser Schicht ein regelmäßiges Sechsecknetz bildet.

Im CaRh_2B_2 entsprechen die von Ca und B gebildeten Schichten vom Typ a (Abb. 1a) der aus Ce- und B-Atomen aufgebauten Schicht im CeCo_3B_2 . Bor bildet darin ein weitmaschiges Netz aus nicht ganz regelmäßigen Sechsecken, in deren Mitte die Ca-Atome liegen. Diese Schichten wechseln mit gewellten Rh-Schichten ab, die sich von der Co-Schicht des CeCo_3B_2 -Typs ableiten lassen (Typ b, Abb. 1b). Der Unterschied zur Co-Schicht besteht außer in der Wellung darin, daß ein Drittel der im CeCo_3B_2 besetzten Positionen frei bleibt. Diese Plätze, die in Abb. 1b durch kleine Quadrate markiert sind, können im CaRh_2B_2 aus räumlichen Gründen, nämlich wegen der Größe der Ca-Atome in den angrenzenden Schichten, nicht besetzt werden. Innerhalb einer Schicht vom Typ b ergeben sich somit schwach gewinkelte Ketten von Rh-Atomen.

Die Elementarzelle des CaRh_2B_2 enthält 4 Schichtpaare „ab“, die jeweils so gegeneinander versetzt sind, daß sich die Schichtfolge $aba'b'a''b''a'''b'''$ ergibt (Abb. 2). Durch die Versetzung der einzelnen Schichten untereinander entsteht eine sehr dichtgepackte Struktur.

Als Folge der Versetzung der Schichten und durch das Fehlen eines Drittels der Rh-Atome in Schicht b ergibt sich für das Bor eine recht ungewöhnliche Koordination. Während im CeCo_3B_2 die Bor-Atome trigonal prismatisch von Co-Atomen umgeben sind, liegt im CaRh_2B_2 lediglich eine Koordination durch vier Rh-Atome vor. Diese vier Rh-Atome können als Eckpunkte eines verzerrt trigonalen Prismas aufgefaßt werden, dessen diagonal gegenüberliegende Eckpunkte einer Prismenfläche unbesetzt sind.

Bezieht man auch weiter entfernt liegende Atome mit ein, so gelangt man zu einem Koordinationspolyeder aus 9 Atomen. Das Prisma wird nun – stark verzerrt – durch zwei Ca-Atome vervollständigt,

Abb. 1. CaRh_2B_2 , (a) Schicht a, gebildet aus Ca- und B-Atomen, (b) Schicht b, gebildet aus Rh-Atomen (Elementarzelle stark umrandet).

Abb. 2. Elementarzelle des CaRh_2B_2 .

und über jeder Prismenfläche liegt ein weiteres Ca-Atom (Abb. 3a). Der Abstand zwischen B- und Ca-Atomen liegt jedoch mit 299,8 bis 333,7 pm (bei CaRh_2B_2) so weit über der Summe der kovalenten Radien von 255 pm, daß eine Einbeziehung des Ca in die erste Koordinationssphäre des Bors nicht gerechtfertigt wäre.

Die Umgebung des Calciums besteht aus 8 Rh-Atomen in einer verzerrt quadratisch antiprismati-

Abb. 3. CaRh_2B_2 , Koordinationspolyeder von (a) Bor, (b) Calcium, (c) Rhodium.

sehen Anordnung und einem verzerrten Tetraeder aus Ca-Atomen (Abb. 3b).

Zur ersten Koordinationssphäre des Rhodiums gehören 4 B-, 4 Ca- sowie 3 Rh-Atome. Bor und Calcium bilden jeweils stark verzerrte Tetraeder, die gegeneinander gedreht sind; zwei der drei Rh-Atome sind die nächsten Glieder innerhalb einer Kette, das dritte Rh-Atom gehört zu einer Kette einer benachbarten Schicht vom Typ b (Abb. 3c).

Das tetraedrisch durch 4 B-Atome koordinierte Rhodium kann als strukturaufbauende Einheit betrachtet werden. Diese RhB_4 -Tetraeder-Einheiten sind über gemeinsame Kanten zu Ketten verknüpft, die in Ebenen senkrecht zur a -Achse liegen. Die einzelnen Glieder dieser Ketten sind wiederum über gemeinsame Kanten alternierend mit den Ketten in den darüber- und darunterliegenden Ebenen verbunden. Jedes RhB_4 -Tetraeder hat somit drei RhB_4 -Einheiten über Kanten verknüpft als Nachbarn. Das Verknüpfungsprinzip innerhalb einer Kette und zwischen benachbarten Ketten ist in Abb. 4 dargestellt.

Abb. 4. Verknüpfung der RhB_4 -Tetraeder im CaRh_2B_2 .

Herrn Prof. Dr. H.-U. Schuster danken wir herzlich für die großzügige Unterstützung unserer Untersuchungen.

- [1] W. Jung, Z. Naturforsch. **32b**, 1371 (1977).
 [2] E. Wichers, J. Am. Chem. Soc. **46**, 1822 (1924).
 [3] L. Moser u. H. Hackhofer, Monatsh. Chem. **59**, 49 (1932).

- [4] Yu. B. Kuz'ma u. P. I. Kripyakevich, Dopov. Akad. Nauk. Ukr. RSR, Ser. A **31** (10), 939 (1969).