NaCdAs und TlCdSb, ternäre Verbindungen mit modifizierter *anti*-PbCl₂-Struktur

NaCdAs and TlCdSb,

Ternary Compounds in a Modified *anti*-PbCl₂-Structure

Burkhard Krenkel, Christoph Tiburtius und Hans-Uwe Schuster*

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

Z. Naturforsch. **34b**, 1686–1689 (1979); eingegangen am 18. Juli 1979

Intermetallic Compounds, Crystal Structure, Sodium, Thallium

The compounds NaCdAs and TlCdSb were prepared from the elements, they crystallize in a modified *anti*-PbCl₂-type lattice, space group Pnma-D_{2h}¹⁶. The lattice constants are NaCdAs: $a = 757.6(4)$ pm; $b = 447.1(4)$ pm; $c = 804.4(4)$ pm; TlCdSb: $a = 817.7(5)$ pm; $b = 488.5(5)$ pm; $c = 851.4(5)$ pm.

Einleitung

Ternäre valenzmäßig zusammengesetzte Verbindungen des Typs ABX (A = Alkalimetall, B = formal zweiwertiges Metall und X = Element der 5. Hauptgruppe) sind seit längerer Zeit bekannt. Das Bauprinzip dieser Verbindungen kann analog zu denen der Zintl-Phasen durch die hier meist tetraedrisch koordinierte Anionenteilstruktur charakterisiert werden, wobei nach dem Zintl-Konzept das elektropositivere Alkalimetall sein Valenzelektron auf das BX⁻-Teilgitter überträgt. Über verschiedene "zweiwertige Metalle", die als B-Element eingesetzt werden können, wurde berichtet [1–4]; aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß die Struktur einer Verbindung des Typs ABX in erster Näherung nicht durch die Größe des X-Elementes bestimmt wird, sondern offenbar durch das Radienverhältnis $r_A:r_B$ [3, 4].

Bisher sind nur wenige Verbindungen des Typs ABX mit *anti*-PbCl₂-Struktur bekannt; zwei neue Vertreter dieses Strukturtyps, NaCdAs und eine NaCdSb-analoge [5] Thalliumverbindung TlCdSb, wurden dargestellt und röntgenographisch untersucht.

Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen NaCdAs und TlCdSb

Über die Darstellung von NaCdAs wurde bereits berichtet [2], die Synthese der Verbindung TlCdSb gelang durch 40-stündiges Erhitzen der im stöchio-

metrischen Verhältnis eingewogenen Elemente auf 1000 K. Als Reaktionsgefäße wurden Korundtiegel in argongefüllte Quarzampullen eingeschmolzen. Die luftstabilen Präparate waren anthrazitfarben und metallisch glänzend. Der differentialthermoanalytisch bestimmte Schmelzpunkt beträgt 679(2) K. Für die valenzmäßig zusammengesetzte Verbindung TlCdSb wurde eine Phasenbreite nicht festgestellt. Auch ein schrittweiser Austausch von Thallium gegen Natrium war nicht möglich, obgleich, wie sich aus der Strukturbestimmung ergab, TlCdSb und NaCdSb [5] isotyp sind. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden die 2θ -Werte auf einem mit Silizium geeichten Pulverdiffraktometer (Fabr. Seifert) vermessen. Die Zellparameter und die Dichten, nach der Pyknometermethode unter absolutiertem Petroleum bestimmt, sind in Tab. II wiedergegeben.

Kristallstrukturbestimmung

Die Kristalle für die Strukturbestimmung wurden unter absolutiertem Paraffinöl ausgelesen. Drehkristallaufnahmen bestätigten die röntgenographische Identität der Einkristalle mit dem Pulver. Aus Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen folgte, daß NaCdAs und TlCdSb in der Laue-Klasse mmm kristallisieren und die folgenden Auslöschungen aufweisen:

$0kl$ mit $k+l=2n$ vorhanden und $h0l$ mit $h=2n$ vorhanden.

Die Intensitäten der Reflexe wurden auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius, MoK α -, Graphitmonochromator, ω - 2θ -scan) im Bereich von $6^\circ \leq \theta \leq 31^\circ$ gemessen.

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

Für die Strukturrechnung am Rechenzentrum der Universität zu Köln, mit dem X-Ray-Programm (Version 72) durchgeführt, wurden nur Reflexe berücksichtigt, deren Intensität mindestens $I=2\sigma(I)$ betrug. Die Parameter für die Strukturrechnung wurden durch Auswertung einer 3D-Patterson-Synthese erhalten und über least-squares-Zyklen verfeinert. Unter Berücksichtigung aller 1200 (NaCdAs) bzw. 277 (TlCdSb) symmetrieunabhängigen Reflexe und nach Verfeinerung der Parameter ergab sich für die Atomanordnung in der höchstsymmetrischen zentrischen Raumgruppe Pnma (Nr. 62) für das NaCdAs ein Zuverlässigkeitsfaktor von $R_f = 0,086$ und für TlCdSb $R_f = 0,072$. Kontrollrechnungen in der niedersymmetrischen azentrischen Raumgruppe Pna2₁ (Nr. 33) ergaben die gleiche Atomanordnung mit demselben Zuverlässigkeitsfaktor. Die Ergebnisse der Strukturbestimmungen sind in Tab. I und II zusammengefaßt.

Tab. I. Kristallographische Daten und Schwerpunktabstände der Verbindung NaCdAs.

Raumgruppe:	Pnma (Nr. 62)	
Gitterkonstanten:	$a = 757,6(4)$ pm	
	$b = 447,1(4)$ pm	
	$c = 804,4(4)$ pm	
Dichte: exp.	$D_4^{25} = 5,05$	
theor.	$D_{r0} = 5,13$ g/cm ³	
Zellbesetzung:	$Z = 4$	
Atomlagen: Na	$x = 0,4839$	$\sigma(x) = 0,0004$
	$y = 0,75$	
	$z = 0,6732$	$\sigma(z) = 0,0005$
	$U = 0,0213$	$\sigma(U) = 0,0013$
Cd	$x = 0,3498$	$\sigma(x) = 0,0003$
	$y = 0,75$	
	$z = 0,0745$	$\sigma(z) = 0,0003$
	$U = 0,0145$	$\sigma(U) = 0,0001$
As	$x = 0,7209$	$\sigma(x) = 0,0002$
	$y = 0,75$	
	$z = 0,1092$	$\sigma(z) = 0,0003$
	$U = 0,0106$	$\sigma(U) = 0,0002$
Zuverlässigkeitsfaktor	$R_f = 0,086$	(1200 Reflexe)
Atomabstände	Abstand [qm]	Abweichung
Na – As	301,9	0,72
As	320,9 (2 ×)	0,52
As	323,1 (2 ×)	0,52
Cd	327,2 (2 ×)	0,52
Cd	337,7	0,71
Cd	342,2	0,72
Cd	346,3 (2 ×)	0,55
Na	358,9 (2 ×)	0,78
As	393,8	0,72
Na	398,2 (2 ×)	1,01

Tab. I (Fortsetzung)

Atomabstände	Abstand [pm]	Abweichung
Cd – As	272,7	0,15
As	273,2 (2 ×)	0,09
As	282,6	0,16
Na	327,2 (2 ×)	0,52
Na	337,7	0,71
Cd	340,7 (2 ×)	0,10
Na	342,2	0,72
Na	346,3 (2 ×)	0,55
As – Cd	272,7	0,15
Cd	273,2 (2 ×)	0,09
Cd	282,6	0,16
Na	301,9	0,72
Na	320,9 (2 ×)	0,52
Na	323,1 (2 ×)	0,52
Na	393,8	0,72
As	439,1 (2 ×)	0,15
As	441,5 (2 ×)	0,18
Bindungswinkel:		
As – Cd – As	115,73°	0,23
	105,33°	0,14
	109,85°	0,16
	104,38°	0,20
Cd – As – Cd	125,07°	0,24
	116,62°	0,21
	109,85°	0,15
	75,62°	0,19

Tab. II. Kristallographische Daten und Schwerpunktabstände der Verbindung TlCdSb.

Raumgruppe:	Pnma (Nr. 62)	
Gitterkonstanten:	$a = 817,7(5)$ pm	
	$b = 488,5(5)$ pm	
	$c = 851,4(5)$ pm	
Dichten: exp.	$D_4^{25} = 8,47$	
theor.	$D_{r0} = 8,56$ g/cm ³	
Zellbesetzung:	$Z = 4$	
Atomlagen: Tl	$x = 0,4952$	$\sigma(x) = 0,0004$
	$y = 0,75$	
	$z = 0,6724$	$\sigma(z) = 0,0003$
	$U = 0,0227$	$\sigma(U) = 0,0009$
Cd	$x = 0,8427$	$\sigma(x) = 0,0007$
	$y = 0,75$	
	$z = 0,4136$	$\sigma(z) = 0,0008$
	$U = 0,0199$	$\sigma(U) = 0,0020$
Sb	$x = 0,6963$	$\sigma(x) = 0,0006$
	$y = 0,75$	
	$z = 0,0987$	$\sigma(z) = 0,0007$
	$U = 0,0139$	$\sigma(U) = 0,0016$
Zuverlässigkeitsfaktor	$R_f = 0,072$	(277 Reflexe)
Atomabstände	Adstand [qm]	Abweichung
Tl – Sb	336,2	0,62
Cd	345,6 (2 ×)	0,52
Sb	349,5 (2 ×)	0,45
Sb	356,7 (2 ×)	0,43

Tab. II (Fortsetzung)

Atomabstände	Abstand [pm]	Abweichung
Cd	359,5	0,71
Cd	373,9	0,75
Cd	375,9 (2 ×)	0,52
Tl	381,9 (2 ×)	0,32
Sb	398,5	0,64
Tl	429,7 (2 ×)	0,50
Cd – Sb	289,4	0,75
Sb	292,4 (2 ×)	0,50
Sb	293,6	0,89
Tl	345,6 (2 ×)	0,52
Tl	359,5	0,71
Tl	373,9	0,75
Tl	375,9 (2 ×)	0,52
Cd	384,1 (2 ×)	0,67
Sb – Cd	289,4	0,75
Cd	292,4 (2 ×)	0,50
Cd	293,6	0,89
Tl	336,2	0,62
Tl	349,5 (2 ×)	0,45
Tl	356,7 (2 ×)	0,43
Tl	398,5	0,64
Sb	473,0 (2 ×)	0,58
Sb	483,3	0,71
Bindungswinkel:		
Sb – Cd – Sb	111,98°	0,26
	116,59°	0,16
	97,38°	0,18
	113,29°	0,26
Cd – Sb – Cd	116,12°	0,26
	122,45°	0,15
	82,62°	0,17
	113,29°	0,25

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Der Aufbau von Strukturen im modifizierten *anti*-PbCl₂-Typ ist schon beschrieben worden [6, 7]; als Koordinationspolyeder treten verzerrte drei-, vier- und fünfseitige Prismen auf, über deren Seitenflächen weitere Atome angeordnet sind. In TiCdSb hat das Antimon-Atom im Zentrum eines verzerrten trigonalen Prismas aus 4 Thallium- und 2 Cadmium-Atomen die Koordinationszahl 9, da sich noch 1 Thallium- und 2 Cadmium-Atome über den Seitenflächen in Höhe des Zentralatoms befinden. Die Koordinationszahl 12 ergibt sich für das Cadmium-Atom im Zentrum eines verzerrten „quadratischen“ Prismas aus 4 Thallium-, 2 Cadmium- und 2 Antimon-Atomen, über dessen Seitenflächen 2 Thallium- und 2 Antimon-Atome liegen. Im Zentrum eines verzerrten pentagonalen Prismas aus 4 Cadmium-, 4 Antimon- und 2 Thallium-Atomen liegt ein Thallium-Atom mit der Koordinationszahl 15, über den Seitenflächen dieses Prismas sind 2 Thallium-, 2 Cadmium- und 1 Antimon-Atom angeordnet.

Wird nur die Koordination der Antimon-Atome um das Cadmium-Atom betrachtet, so kann die Umgebung um das Cadmium-Atom als verzerrtes Tetraeder aus 4 Antimon-Atomen beschrieben werden, wie aus den Winkelangaben in Tab. II zu ersehen ist. Dagegen ist das Tetraeder aus 4 Cadmium-Atomen um das Antimon-Atom stärker verzerrt.

Abb. 1. Die Struktur der Verbindung TiCdSb.

Abb. 1 zeigt die Struktur der hier beschriebenen Verbindung TiCdSb. Außerhalb der Elementarzelle sind einige weitere Atome eingezeichnet, die die beschriebene tetraedrische Koordination und das trigonale Prisma verdeutlichen.

Für die Verbindung NaCdAs wurden die gleichen Koordinationspolyeder und -zahlen gefunden, aber die Cd-As- und As-Cd-Tetraeder sind weitaus weniger verzerrt.

Nach C. B. und D. P. Shoemaker [6, 7] ist das Achsenverhältnis $a:c$ für die Unterteilung der *anti*-PbCl₂-Typen in Varianten des Co₂Si ($a:c=0,66$ bis $0,74$) und des Co₂P ($a:c=0,88$ bis $0,96$) mit entscheidend. Die Achsenverhältnisse für TiCdSb ($a:c=0,960$) und NaCdAs ($a:c=0,942$) zeigen, daß diese Verbindungen zu dem Co₂P-Typ gehören.

Bei einer Betrachtung der Ionen- und Atomradien des Natriums ($r_{\text{Na}} = 192$ pm, $r_{\text{Na}^+} = 95$ pm) und des Thalliums ($r_{\text{Tl}} = 171$ pm, $r_{\text{Tl}^+} = 147$ pm, $r_{\text{Tl}^{3+}} = 95$ pm) wird verständlich, daß die beiden Verbindungen TiCdSb und NaCdAs isotyp sind. Natrium und Thallium können aber nicht schrittweise gegeneinander ausgetauscht werden, dies kann durch die unterschiedlichen $a:c$ -Achsenverhältnisse und die damit unterschiedlich stärker verzerrten Koordinationspolyeder erklärt werden. Der Vergleich der Schwerpunktabstände in beiden Verbindungen zeigt

jedoch, daß bei NaCdAs die kürzeren Abstände nur zwischen Natrium und Arsen auftreten. Dagegen sind bei TICdSb auch kürzere Abstände zwischen Thallium und Cadmium vorhanden, was auf einen stärker kovalenten Bindungsanteil hindeutet. TICdSb hat mit 679 K einen auffallend niedrigen Schmelzpunkt.

Über weitere Untersuchungen, das Thallium als A-Element, in ABX-Verbindungen einzusetzen, werden wir demnächst berichten.

Dem Verband der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung unserer Untersuchungen.

-
[1] H.-U. Schuster, Internat. Tagung – Solid State Chemistry – Straßburg 1978. [2] H. Kahlert und H.-U. Schuster, Z. Naturforsch. 31b, 1538 (1976). [3] C. Tiburtius und H.-U. Schuster, Z. Naturforsch. 32b, 1133 (1977).	[4] B. Krenkel und H.-U. Schuster, Z. Naturforsch. 33b, 1080 (1978). [5] G. Savelsberg und H. Schäfer, Z. Naturforsch. 33b, 370 (1978). [6] C. B. und D. P. Shoemaker, Acta Crystallogr. 18, 900 (1965). [7] W. Jeitschko, Acta Crystallogr. B 24, 930 (1968).