BaAl₄-Strukturvarianten bei ARu₂X₂ (A = Ca, Sr, Ba, Eu; X = P, As) und APt₂P_{2-x} (A = Ca, Eu)

BaAl₄-Derivative Structures of ARu₂X₂ (A = Ca, Sr, Ba, Eu; X = P, As) and of APt₂P_{2-x} (A = Ca, Eu)

Guido Wenski und Albrecht Mewis*

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

Z. Naturforsch. **41b**, 38–43 (1986); eingegangen am 3. Oktober 1985

Ternary Intermetallic Pnictides, 2 A Elements, Europium, Crystal Structure

Compounds ARu₂P(As)₂ (A = Ca, Sr, Ba, Eu) were found to have the ThCr₂Si₂-type structure (I4/mmm). Single crystals of CaRu₂P₂ (a = 404.6 pm, c = 977.1 pm) and EuRu₂P₂ (a = 402.9 pm, c = 1077.2 pm) were obtained using tin as a flux. In the case of the Pt compounds, single crystals could be isolated from powder samples. Ca(Eu)Pt₂P_{2-x} crystallizes isotypically in a new structure type which can be described as a stacking variation of the CaBe₂Ge₂-type structure (I4/mmm; CaPt₂P_{1.43}: a = 409.9 pm, c = 1895.1 pm; EuPt₂P_{1.62}: a = 414.3 pm; c = 1912.0 pm). The crystal structures of Ca(Eu)Ru₂P₂ and Ca(Eu)Pt₂P_{2-x} were refined from four-circle diffractometer data. Magnetic susceptibility measurements prove the divalent nature of Eu in all Eu compounds.

Ternäre Varianten der tetragonalen BaAl₄-Struktur treten vor allem in den Systemen Erdalkali-/Seltenerdelement (A)-Übergangsmetall (B)-Metalloid der 4./5. Hauptgruppe (X) recht häufig auf, wobei das A-Element die Ba-Plätze einnimmt und die Al-Positionen in geordneter Weise von B- und X-Atomen besetzt werden. Neben den gitteräquivalenten Vertretern ThCr₂Si₂-, CaBe₂Ge₂- und BaNiSn₃-Typ [1–3] kennt man eine größere Zahl von Strukturen unterschiedlichster Zusammensetzung, in denen sich BaAl₄-Blöcke mit solchen anderer Strukturtypen abwechseln [4].

Eine Klassifizierung der auftretenden Strukturen ist über die Koordinationspolyeder der B-Atome möglich, welche von den X-Atomen entweder tetraedrisch oder quadratisch-pyramidal umgeben sein können. Die B-Atome des ThCr₂Si₂-Typs, der in der Literatur breiten Raum einnimmt, sind ausschließlich tetraedrisch koordiniert; im wesentlich seltener auftretenden CaBe₂Ge₂-Typ wechseln sich Schichten mit tetraedrisch und quadratisch-pyramidal koordinierten B-Atomen ab. Bisher ist keine sichere Voraussage darüber möglich, welche Umgebung die B-Atome in einer bestimmten Verbindung bevorzugen, doch deutet sich an, daß der CaBe₂Ge₂-Typ vor allem bei X-Atomen höherer Perioden auftritt. Während z. B. in der Reihe der APd₂X₂-Verbindungen (A = Erdalkali- oder Seltenerdelement) die Phosphide

und Arsenide mit Ausnahme der Bariumverbindungen im ThCr₂Si₂-Typ kristallisieren [5, 6], herrscht der CaBe₂Ge₂-Typ bei den Antimoniden und Wismutiden vor [7].

Unter diesem Gesichtspunkt erschien es uns lohnend, die Untersuchungen auf weitere Metalle der 8. Nebengruppe auszudehnen und wegen seiner mit Calcium bzw. Strontium vergleichbaren Eigenschaften auch Europium einzubeziehen.

Präparative Angaben

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte durch Erhitzen der Elemente (Reinheit > 99,9 Gew.-%, Erdalkalielemente durch Hochvakuumdestillation gereinigt) in Korundtiegeln unter Argon. Dazu wurden die Gemenge zunächst über einen Zeitraum von 2 d auf 1000 °C aufgeheizt, 2–3 d bei dieser Temperatur belassen und die noch sehr inhomogenen Reaktionsprodukte nach sorgfältigem Zerreiben 10–15 d bei 1000–1100 °C getempert.

Die Ru-Verbindungen erhielten wir in röntgenhomogener Form nur unter Verwendung eines Erdalkali- bzw. Eu-Überschusses von 20–30 Mol-%. Nach Behandlung der Präparate mit Methanol wurden die Hydrolyseprodukte mit Aceton weitgehend weggeschwemmt; die noch in den Pulvern verbliebenen Verunreinigungen konnten durch Sieben mit einem Kupfergazenetz entfernt werden. Die so dargestellten feinteiligen Verbindungen waren stahl- bis dunkelgrau. Zur Sicherstellung der Zusammensetzung wurde stellvertretend an CaRu₂P₂ eine Analyse

* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. Mewis.

durchgeführt. Um ein Abdampfen von RuO_4 beim Lösevorgang zu vermeiden, erfolgte das Aufschließen der eingewogenen Substanzmenge mit konz. HCl/HNO_3 1:1 in einer abgeschmolzenen dickwandigen Glasampulle (150 °C, 15 h). Ca wurde komplexometrisch titriert, Ru absorptionsspektrometrisch und P photometrisch nach der Molybdänblau-methode bestimmt. Es ergab sich (in Gew.-%): Ca gefunden 13,9 (berechnet 13,2), Ru 65,7 (66,4), P 20,2 (20,4).

Die Röntgenpulverdiagramme aller ARu_2X_2 -Verbindungen lassen sich tetragonal indizieren, sie entsprechen denen des $ThCr_2Si_2$ -Typs. Tab. I zeigt die aus Guinieraufnahmen ($CuK_{\alpha 1}$ -Strahlung, Si als innerer Standard) ermittelten Gitterkonstanten.

Tab. I. Zelldimensionen* [pm] der ARu_2X_2 -Verbindungen.

	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
$CaRu_2P_2$	404,6	977,1	2,415
$SrRu_2P_2$	403,3	1113,5	2,761
$BaRu_2P_2$	402,9	1206,4	2,994
$EuRu_2P_2$	402,9	1077,2	2,674
$CaRu_2As_2$	417,4	1030,3	2,468
$SrRu_2As_2$	416,9	1118,7	2,683
$BaRu_2As_2$	415,2	1223,5	2,947
$EuRu_2As_2$	417,5	1077,2	2,580

* Standardabweichung für *a*: 0,1 pm, für *c*: 0,2 pm.

Da aus den mikrokristallinen Reaktionsprodukten keine für Intensitätsmessungen geeigneten Kristall-individuen ausgelesen werden konnten, wurde versucht, die Phosphide aus Zinnschmelzen zu präparieren. Dieses Verfahren führte nach dem Weglösen der Zinnmatrix mit halbkonz. HCl bei $CaRu_2P_2$ und $EuRu_2P_2$ zu sehr gut ausgebildeten silberfarbenen Kristallen (abgeflachte tetragonale Bipyramiden), die an ihrer Morphologie von den binären Zinnverbindungen unterschieden werden konnten; von $SrRu_2P_2$ erhielten wir auf diese Art ebenfalls Kristalle, die sich allerdings aufgrund ihrer schlechten Qualität für eine Strukturbestimmung als unbrauchbar erwiesen. Für $BaRu_2P_2$ kommt diese Darstellungsmethode von vornherein nicht in Betracht, da sich die Verbindung in Salzsäure zersetzt.

Einwaagen der Zusammensetzung $Ca(Eu)Pt_2P_2$ führten zu Reaktionsprodukten, deren Beugungsdiagramme neben einem tetragonal indizierbaren Beugungsmuster jeweils schwache Interferenzen von

PtP_2 zeigten. Röntgenhomogene Präparate waren nur bei der Stöchiometrie $CaPt_2P_{1,43}$ bzw. $EuPt_2P_{1,62}$ zu erhalten, die jeweils durch Strukturbestimmung (s. u.) ermittelt wurde. Nach Pulveraufnahmen beurteilt sind die beiden Verbindungen isotyp. Tab. IV zeigt die aus Guinieraufnahmen bestimmten Gitterkonstanten, eine Phasenbreite wurde in beiden Fällen nicht festgestellt. Die graubraunen, grobkörnigen Pulverpräparate sind gegen verdünnte Mineralsäuren stabil, aus ihnen wurden für Strukturrechnungen geeignete Einkristalle von silbriggelber Farbe ausgelesen.

Physikalische Eigenschaften

Widerstandsmessungen an Pulvern nach der Wechselstrom-Kontaktmethode ergaben für $CaRu_2P_2$ und $CaPt_2P_{1,43}$ im Bereich von Raumtemperatur bis 500 °C metallische Leitfähigkeit.

Zur Bestimmung der formalen Valenz von Eu wurden $EuRu_2P(As)_2$ und $EuPt_2P_{1,62}$ auf einer Faraday-Magnetwaage im Bereich von Raumtemperatur bis 4,5 K (Feldstärken im Bereich 1,56–13,40 Am^{-1}) vermessen.

Die Verbindungen zeigen im oberen Temperaturbereich Curie-Weiss-Verhalten. Die aus den $1/\chi_{mol}$ -T-Geraden ermittelten magnetischen Momente μ_{eff} und die paramagnetischen Curie-Temperaturen θ_p sind in Tab. II aufgeführt. Die theoretischen μ_{eff} -Werte betragen für Eu^{2+} 7,94 μ_B und für Eu^{3+} 3,4–3,5 μ_B ; demnach enthalten alle drei Verbindungen formal zweiwertiges Europium. Für $EuRu_2P_2$ und $EuRu_2As_2$ fanden wir bei tiefen Temperaturen ferromagnetisches Verhalten (ferromagnetische Curie-Temperaturen T_C siehe Tab. II); in beiden Fällen beträgt die Sättigungsmagnetisierung (extrapoliert auf 0 K) 7 μ_B , was einer parallelen Ausrichtung aller Spinmomente der Eu-Atome entspricht. Dagegen ergibt sich für $EuPt_2P_{1,62}$ aufgrund eines Maximums in der Suszeptibilitätskurve unterhalb der in Tab. II

Tab. II. Magnetische Daten* der Eu-Verbindungen (Temperaturintervall 4,5–295 K).

	μ_{eff} [μ_B]	θ_p [K]	T_C [K]	T_N [K]
$EuRu_2P_2$	7,8	+29	32	
$EuRu_2As_2$	7,8	+18	20	
$EuPt_2P_{1,62}$	7,6	+ 5		17

* Geschätzter Fehler:

$\mu_{eff} \pm 0,2 \mu_B$; θ_p , $T_C \pm 2$ K; $T_N \pm 1$ K.

angegebenen Néel-Temperatur T_N Antiferromagnetismus.

$EuRu_2P(As)_2$ und $EuPt_2P_{1,62}$ lassen sich in ihrem magnetischen Verhalten mit der im $ThCr_2Si_2$ -Typ kristallisierenden Verbindung $EuPd_2P_2$ vergleichen, die entgegen der Auffassung von Jeitschko und Hofmann [5] ebenfalls ausschließlich zweiwertiges Eu enthält [8]. $EuPd_2P_2$ besitzt im Gegensatz zu den von uns untersuchten Verbindungen zwar eine negative Curie-Temperatur (-30 K), jedoch findet bei *ca.* 20 K ebenfalls eine (nach [8] vermutlich antiferromagnetische) Ordnung der Spinnomente statt.

Strukturbestimmung

von $Ca(Eu)Ru_2P_2$ und $Ca(Eu)Pt_2P_{2-x}$

Nach Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen kristallisieren $CaRu_2P_2$ und $EuRu_2P_2$ tetragonal-innenzentriert ohne spezielle Auslöschungen, was der Raumgruppe $I4/mmm$ des $ThCr_2Si_2$ -Typs entspricht. Für $CaPt_2P_{1,43}$ und $EuPt_2P_{1,62}$ ergibt sich dasselbe Auslöschungssymbol, jedoch ist hier $c \approx 2 c_{ThCr_2Si_2}$. Von $Ca(Eu)Ru_2P_2$ wurden annähernd isometrische ($\varnothing$ *ca.* 0,06 mm), von $Ca(Eu)Pt_2P_{2-x}$ plättchenför-

mige Einkristalle (*ca.* $0,05 \times 0,05 \times 0,02$ mm³) auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Fa. ENRAF-NONIUS vermessen (MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -scan, $\theta \leq 40^\circ$). Nach den üblichen Korrekturen wurden die Reflexintensitäten des halben reziproken Raumes zu einem Satz symmetrieunabhängiger Strukturamplituden zusammengefaßt [9]. Bei den Verfeinerungszyklen [10] blieben Absorptionseffekte unberücksichtigt, jedoch wurden Extinktionseinflüsse korrigiert.

Für $Ca(Eu)Ru_2P_2$ ließ sich eine dem $ThCr_2Si_2$ -Typ entsprechende Atomverteilung problemlos verfeinern. Tab. III zeigt das Ergebnis der Rechnungen. Die Struktur von $CaPt_2P_{1,43}$ kann ebenfalls in $I4/mmm$ beschrieben werden, wobei sich die Pt-Lagen aus einer Pattersonsynthese, die Ca- und P-Positionen aus Differenzfouriersynthesen ergaben. Das Strukturmodell läßt sich auch auf $EuPt_2P_{1,62}$ übertragen, wobei die vom Verhältnis 1:2:2 abweichende Zusammensetzung in beiden Fällen auf die Unterbesetzung der P1-Punktlage ($1/2, 0, 1/4$) zurückzuführen ist. In Tabn. IV und V sind die Strukturdaten zusammengefaßt, F_o/F_c -Listen können auf Anfrage zur Verfügung gestellt werden.

	$CaRu_2P_2$	$EuRu_2P_2$
Dichte pyknometrisch	$D_4^{25} = 6,48$	$D_4^{25} = 7,99$
theor. [gcm ⁻³]	$D_{R0} = 6,314$	$D_{R0} = 7,901$
Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle	$Z = 2$	
Raumgruppe	$I4/mmm$	
Lageparameter und Temperaturfaktoren* [pm ²]		
2 Ca(Eu) auf 2a	U_{11}	52(5)
(0, 0, 0)	U_{33}	47(8)
4 Ru auf 4d	U_{11}	32(2)
(0, 1/2, 1/4)	U_{33}	82(2)
4 P auf 4e	z	0,3682(2)
(0, 0, z)	U_{11}	22(5)
	U_{33}	69(8)
Meßdaten (asymmetrisch)	179	193
Meßdaten mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	144	179
R_{merg} (nach SHELX-76)	0,025	0,045
R (ungewichtet, nach X-RAY '76)	0,018	0,029
Atomabstände [pm]		
Ca(Eu)–8 Ru	317,2(1)	336,3(1)
8 P	313,8(1)	324,0(2)
Ru–4 Ru	286,1(1)	284,9(1)
4 P	232,9(1)	231,9(2)
δ	120,56(7)°	120,58(12)°
ϵ	104,23(3)°	104,22(5)°
P–1 P	257,6(3)	308,7(6)

Tab. III. Strukturdaten von $CaRu_2P_2$ und $EuRu_2P_2$.

In Klammern die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle, ebenso in den folgenden Tabellen.

* ATF = $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} + \dots)]$, $U_{11} = U_{22}$, $U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0$.

	CaPt ₂ P _{1,43}	EuPt ₂ P _{1,62}
Gitterkonstanten [pm]	$a = 409,9(1)$ $c = 1895,1(3)$ $c/a = 4,623$	$a = 414,3(1)$ $c = 1912,0(3)$ $c/a = 4,615$
Dichte pyknometrisch theor. [gcm ⁻³]	$D_4^{25} = 9,99$ $D_{R0} = 9,900$	$D_4^{25} = 12,04$ $D_{R0} = 11,986$
Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle	$Z = 4$	
Raumgruppe	$I4/mmm$	
Lageparameter und Temperaturfaktoren* [pm ²]		
4 Ca(Eu) auf 4e (0, 0, z)	$z = 0,3708(3)$ $U_{11} = 119(16)$ $U_{33} = 79(21)$	$0,3704(2)$ $105(10)$ $45(11)$
4 Pt1 auf 4e	$z = 0,1949(1)$ $U_{11} = 109(4)$ $U_{33} = 70(5)$	$0,1953(1)$ $79(7)$ $37(9)$
4 Pt2 auf 4c (1/2, 0, 0)	$U_{11} = 84(5)$ $U_{22} = 159(6)$ $U_{33} = 95(5)$	$94(11)$ $147(13)$ $49(8)$
4 P1 auf 4d Besetzungsdichte (1/2, 0, 1/4)	$0,43(3)$ $U_{11} = 77(44)$ $U_{33} = 15(52)$	$0,62(5)$ $54(67)$ $155(108)$
4 P2 auf 4e	$z = 0,0746(4)$ $U_{11} = 106(21)$ $U_{33} = 29(26)$	$0,0742(9)$ $88(46)$ $49(55)$
Meßdaten (asymmetrisch)	349	353
Meßdaten mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	286	253
R_{merg} (nach SHELX-76)	0,078	0,099
R (ungewichtet, nach X-RAY '76)	0,043	0,071

Tab. IV. Strukturdaten von
CaPt₂P_{1,43} und EuPt₂P_{1,62}.

* Siehe Tab. III.

Tab. V. Atomabstände [pm] von CaPt₂P_{1,43} und
EuPt₂P_{1,62}.

		CaPt ₂ P _{1,43}	EuPt ₂ P _{1,62}
Ca(Eu)—4 Pt1	4 P2 } quadr.-prism.	315,4(3)	318,8(1)
		307,8(3)	311,6(6)
	4 Pt2 } quadr.-prism.	319,4(5)	323,0(2)
		307,2(5)	309,7(2)
	1 Pt1	333,3(7)	334,7(4)
Pt1	—4 P1 } quadr.-pyram.	230,0(1)	232,0(1)
	1 P2 }	228,0(8)	232(1)
Pt2	—4 P2 planar	249,0(4)	251(1)
	δ_2	110,8(2)°	111,2(4)°
	ε_2	69,2(2)°	68,8(4)°
	4 Pt2 planar	289,8(1)	293,0(1)
P1	—4 Pt1 tetraedr.	230,0(1)	232,0(1)
	δ_1	125,99(4)°	126,45(7)°
	ε_1	101,90(1)°	101,71(3)°
	4 P1 planar	289,8(1)	293,0(1)
P2	—4 Pt2 } quadr.-pyram.	249,0(4)	251(1)
	1 Pt1 }	228,0(8)	232(2)
	1 P2	283(1)	283(2)

Abb. 1. Struktur der ARu_2X_2 -Verbindungen (ThCr₂Si₂-Typ). Große Kugeln: Ca, Sr, Ba, Eu; schwarze Kugeln: Ru; weiße Kugeln: P, As.

Abb. 2. Struktur von $CaPt_2P_{1.43}$ und $EuPt_2P_{1.62}$. Große Kugeln: Ca, Eu; schwarze Kugeln: Pt; weiße Kugeln: P. (Die tetraedrisch koordinierte P-Lage ist nur zu 43 bzw. 62% besetzt.)

Beschreibung der Strukturen und Diskussion

Die für die ARu_2X_2 -Verbindungen gefundene $ThCr_2Si_2$ -Struktur ist in Abb. 1 dargestellt; sie wird aufgebaut von leicht abgeflachten Schichten aus kantenverknüpften RuX_4 -Tetraedern, die sich entlang [001] mit Schichten des betreffenden A-Elements abwechseln. Die Bindungsabstände innerhalb der Tetraederschichten ($CaRu_2P_2$: $d(Ru-P) = 232,9$ pm; $EuRu_2P_2$: $d(Ru-P) = 231,9$ pm) entsprechen der Summe der kovalenten Radien (231 pm für $Ru-P$). In den beiden Reihen $CaRu_2X_2$ – $EuRu_2X_2$ – $SrRu_2X_2$ – $BaRu_2X_2$ mit $X = P$ bzw. As bleibt der $Ru-Ru$ -Abstand und damit die

Gitterkonstante a sowie der Abstand innerhalb der RuX -Teilstruktur nahezu unverändert, während der $X-X$ -Abstand und damit die c -Achse durch den Einbau größerer A-Atome deutlich wächst ($CaRu_2P_2$: $d(P-P) = 258$ pm; $EuRu_2P_2$: $d(P-P) = 309$ pm). Die Ru -Verbindungen lassen sich daher gut mit den analogen Fe-, Co- und Ni-Phasen [11–13] vergleichen, in denen ebenfalls stark abgestufte $X-X$ -Abstände vorliegen. Sie unterscheiden sich kristallchemisch hingegen deutlich von den entsprechenden Pd- und Cu-Verbindungen [6, 11, 13], deren BX -Teilstrukturen sich durch große A-Atome aufweiten lassen, wodurch die im Bereich der jeweiligen Elementeinfachbindung liegenden kurzen $X-X$ -Abstände erhalten bleiben.

$CaPt_2P_{1.43}$ und $EuPt_2P_{1.62}$ kristallisieren in einer neuen Struktur, deren Koordinationsverhältnisse aus Abb. 2 ersichtlich sind und die wir an anderer Stelle [6] schon kurz beschrieben haben. Sie kann als Stapelvariante des $CaBe_2Ge_2$ -Typs aufgefaßt werden: Die dieser Struktur entsprechenden Blöcke umfassen jeweils eine Hälfte der Elementarzelle von $Ca(Eu)Pt_2P_{2-x}$ und sind um eine halbe a_1a_2 -Flächendiagonale gegeneinander verschoben. Die leicht abgeflachten Tetraederschichten mit quadratisch-pyramidal koordiniertem Pt bleiben dadurch zwar erhalten, doch die innere Koordinationssphäre derjenigen Pt-Atome, die an der Grenze der gegeneinander verschobenen Blöcke liegen, besteht nun aus einer planaren P-Umgebung, während im $CaBe_2Ge_2$ -Typ an dieser Stelle PtP_4 -Tetraeder vorliegen würden. Dadurch kommt eine von $Ca(Eu)$ -Atomen begrenzte, je eine Formeleinheit enthaltende Atomanordnung zustande, die wir für $BaPd_2P(As)_2$ als eigenständige Struktur gefunden haben und die als $CeMg_2Si_2$ -Typ [14] bezeichnet wird.

Wie im $CaBe_2Ge_2$ -Typ, so liegt auch in der Struktur von $Ca(Eu)Pt_2P_{2-x}$ ein BX -Raumnetz vor, in dem Pt ausschließlich von P-Atomen und umgekehrt umgeben ist. Dadurch sind kurze P–P-Abstände, wie sie im $ThCr_2Si_2$ -Typ auftreten können, nicht möglich; der kürzeste P–P-Abstand beträgt bei beiden Verbindungen 283 pm. Die Pt–P-Abstände liegen bei den quadratisch-pyramidal koordinierten Pt-Atomen mit 227 bis 232 pm etwas unterhalb der kovalenten Radiensumme (236 pm), während sie bei den planar umgebenen Pt-Atomen um ca. 20 pm größer sind. Dies könnte mit einer Anziehung der betreffenden P-Atome durch die Pt-Atome der benachbarten Tetraederschichten erklärt werden.

Das Auftreten von Pt_4 -Tetraederschichten mit quadratisch-pyramidal koordiniertem Pt und damit von Bauelementen der $CaBe_2Ge_2$ -Struktur ist bei den vorliegenden Verbindungen erstaunlich, da solche Koordinationsverhältnisse vor allem bei ternären Antimon- und Wismutphasen auftreten. Die nach unserer Kenntnis einzigen bislang bekannten P- bzw. As-Verbindungen mit diesen Strukturmerkmalen sind die kürzlich beschriebenen Verbindungen $SERh_2P(As)_2$ ($SE = La, Ce, Pr, Nd$) [15], die im $CaBe_2Ge_2$ -Typ kristallisieren; mit $CaPt_2P_{1,43}$ und $EuPt_2P_{1,62}$ konnten wir zwei weitere Phosphide darstellen, die dieses Strukturelement enthalten.

Bei $CaPt_2P_{1,43}$ und $EuPt_2P_{1,62}$ ist die tetraedrisch koordinierte P-Lage nur teilbesetzt, und zwar in

einem ganz bestimmten Maß, was einerseits durch die fehlende Phasenbreite, andererseits durch Strukturrechnung an einem weiteren Kristall der Ca-Verbindung bestätigt wurde. Wir hoffen, die Gründe für diese Unterbesetzung durch die Untersuchung weiterer isotyp kristallisierender Verbindungen zu finden.

Herrn Dipl.-Chem. M. Kuß gilt unser Dank für die Durchführung der magnetischen Messungen sowie Herrn Dr. A. Czybulka für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit Sachmitteln.

-
- [1] Z. Ban und M. Sikirica, *Acta Crystallogr.* **18**, 594 (1965).
 - [2] B. Eisenmann, N. May, W. Müller und H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **27b**, 1155 (1972).
 - [3] W. Dörrscheidt und H. Schäfer, *J. Less-Common Metals* **58**, 209 (1978).
 - [4] Eine Übersicht findet sich z. B. bei E. Parthé, B. Chabot, H. F. Braun und N. Engel, *Acta Crystallogr.* **B 39**, 588 (1983).
 - [5] W. Jeitschko und W. K. Hofmann, *J. Less-Common Metals* **95**, 317 (1983).
 - [6] A. Mewis, *Z. Naturforsch.* **39b**, 713 (1984).
 - [7] W. K. Hofmann und W. Jeitschko, *Monatsh. Chem.* **116**, 569 (1985).
 - [8] E. V. Sampathkumaran, B. Perscheid und G. Kaindl, *Solid State Commun.* **51**, 701 (1984).
 - [9] G. M. Sheldrick, *SHELX-76*, A Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge 1976, unveröffentlicht.
 - [10] J. M. Stewart, P. A. Machin, C. W. Dickinson, H. L. Ammon, H. Heck und H. D. Flack, *The X-RAY '76 System*, Technical Report TR-446 of the Computer Science Center, University of Maryland 1976.
 - [11] A. Mewis, *Z. Naturforsch.* **35b**, 141 (1980).
 - [12] A. Mewis und A. Distler, *Z. Naturforsch.* **35b**, 391 (1980).
 - [13] M. Pfisterer und G. Nagorsen, *Z. Naturforsch.* **38b**, 811 (1983).
 - [14] O. F. Zmii und E. I. Gladyshevskii, *Sov. Phys. Crystallogr.* **15**, 817 (1971).
 - [15] R. Madar, P. Chaudouet, D. Boursier, J. P. Senateur und B. Lambert, Postvortrag P4A13 auf der VIII. International Conference of Solid Compounds of the Transition Elements, Wien 1985.