

T-förmige Netze aus Sb-Atomen in dem binären Antimonid Hf_5Sb_9 **

Abdeljalil Assoud, Katja M. Kleinke, Navid Soheilnia und Holger Kleinke*

Unverzerrte quadratisch-planare Netze aus Sb-Atomen treten in zahlreichen Antimoniden auf, z.B. beim HfCuSi_2 ,^[1–6] und im SmSb_2 -Typ.^[7] Zu den selteneren Typen mit quadratischen Sb-Netzen gehören LnGaSb_2 (Ln = Seltenerdmetall),^[8] $\text{LnIn}_{1-x}\text{Sb}_2$,^[9] und LaMSb_3 (M = Übergangsmetall).^[10,11] Solche quadratischen Netze von Hauptgruppenelementen weisen eine ideale Valenzelektronenzahl von sechs auf (z.B. bei formalen Sb[–]-Ionen). Pro Atom gibt es vier so genannte „halbe“ („hypervalente“ Einelektronen-)Bindungen mit einer Länge von 300–310 pm.^[12,13] Diese Netze neigen dazu, Peierls-Verzerrungen einzugehen, zum Beispiel zu *cis-trans*-Ketten (gefunden in GdPS mit zwei Einfachbindungen pro P-Atom^[14]) oder Zickzackketten (in CeAsS mit zwei As-As-Einfachbindungen^[15] und in CeSbTe mit zwei Sb-Sb-Bindungen^[16]). Mehrere Defektvarianten des ZrSiS -Typs (isopunktal (pseudo-isostruktuell) mit PbFCl) sind bekannt, darunter auch entsprechende große Überstrukturen wie der $\text{Gd}_8\text{Se}_{15}$ -Typ (eine 24-fache Überstruktur des ZrSiS -Typs^[17]) und der GdS_{2-x} -Typ (eine 144-fache Überstruktur).^[18] Darüber hinaus können inkommensurabile Überstrukturen gebildet werden, z.B. in Telluriden.^[19]

Wir interessieren uns für nichtklassische Sb-Sb-Bindungen bei Antimoniden der Gruppe 4, seitdem wir 1998 lineare Sb-Atom-Ketten in einem metallreichen Antimonid entdeckten.^[20] Vor kurzem konnten wir nachweisen, dass das so genannte „ β - ZrSb_2 “ mit planaren „Sb“-Bändern in Wirklichkeit ein ternäres Silicidantimonid ist.^[46] Dies motivierte uns zur Untersuchung der tetragonalen Hochtemperaturform von orthorhombischem HfSb_2 ,^[21] von der bislang nur die Gitterparameter bekannt waren.^[22] In Pearsons Handbuch^[23] wurde sie dem Cu_2Sb -Typ zugeordnet, isopunktal mit $\text{ZrSiS}/\text{PbFCl}$. Dementsprechend müssten die Sb-Atome ein unverzerrtes quadratisch-planares Netz mit einem interatomaren Abstand von 277 pm bilden. Dies wäre aber zu kurz für „halbe“ („hypervalente“) Sb-Sb-Bindungen, die typischerweise zwischen 300 und 310 pm lang sind (z.B. 302 pm bei USb_2 ,^[24] und 307 pm bei ThSb_2 ,^[25] beide sind vom ZrSiS -Typ). Außerdem müsste bei einer Stöchiometrie von $\text{Hf/Sb} = 1:2$ die Dichte von Hochtemperatur-Hafniumantimonid um etwa 6 % höher sein als die der Tieftemperaturform. Daher beschlossen wir,

[*] Dr. A. Assoud, K. M. Kleinke, N. Soheilnia, Prof. H. Kleinke
Department of Chemistry
University of Waterloo
Waterloo, Ontario, N2L 3G1 (Kanada)
Fax: (+1) 519-746-0435
E-mail: kleinke@uwaterloo.ca

[**] Wir danken dem Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada für finanzielle Unterstützung.

seine Kristallstruktur aufzuklären, um Defizite und Abweichungen von der idealen Geometrie festzustellen.

Wir synthetisierten orthorhombisches HfSb_2 wie früher beschrieben durch Tempern von elementarem Hafnium und Antimon im Verhältnis 1:2 bei 650°C .^[26] Anschließend führten wir eine Differenzthermoanalyse (DTA) kombiniert mit einer Thermogravimetriemessung (TG) zwischen Raumtemperatur und 1080°C durch.^[27] Während des Aufheizens wurde bei 1020°C eine endotherme Reaktion beobachtet, während des anschließenden Abkühlens wurde keine Reaktion festgestellt. Unter der Annahme, dass der Gewichtsverlust der Probe beim Aufheizen ausschließlich durch Verdampfung von Antimon entsteht, berechneten wir einen Verlust von 5.5% Sb. Im Pulverdiagramm des Produkts (INEL-Pulverdiffraktometer) konnte kein orthorhombisches HfSb_2 mehr nachgewiesen werden – das Diagramm glich dagegen stark dem postulierten Diagramm für HfSb_2 vom ZrSiS-Typ und Spuren von elementarem Sb.

Zur Herstellung von Einkristallen füllten wir Hf und Sb im Verhältnis 1:4 (mit Sb als reaktivem Flussmittel) in einen kleinen keramischen Tiegel und überführten diesen in eine Quarzampulle, die unter dynamischem Vakuum von 10^{-3} mbar versiegelt wurde. Die Ampulle wurde in einem Widerstandsofen unter dynamischem Vakuum 32 Stunden bei 1075°C erhitzt und dann mit 5°C min^{-1} innerhalb von zwei Stunden auf 500°C abgekühlt. Danach wurde der Ofen zur Maximierung der Abkühlgeschwindigkeit ausgeschaltet. Kleine Perlen von überschüssigem Antimon setzten sich an der Spitze der Ampulle ab. Der keramische Tiegel am Boden der Ampulle enthielt den Großteil der Probe, die hauptsächlich aus kleinen schwarzen plättchenförmigen Kristallen bestand. Ein Pulverdiagramm der Probe zeigte fast ausschließlich Reflexe von tetragonalem „ HfSb_2 “. Dies belegt, dass die Abkühlgeschwindigkeit ausreichend war, um die Bildung von orthorhombischem HfSb_2 zu verhindern (orthorhombisches HfSb_2 ist unterhalb von 1020°C in der Gegenwart von überschüssigem Antimon thermodynamisch bevorzugt). Kristalle von schlechterer Qualität können auch durch Aufschmelzen von HfSb_2 im Lichtbogenofen unter Argon erhalten werden. EDS-Analysen (EDS = energiedispersive Röntgenspektrometrie) von ausgesuchten Kristallen der Ampullenreaktion mit orthorhombischem HfSb_2 als Standard ergaben ein Hf/Sb-Verhältnis von 37(1):63 At-%.^[28]

Die Kristallstrukturanalyse eines plättchenförmigen Kristalls zeigte, dass das so genannte Hochtemperatur-„ HfSb_2 “ in Wirklichkeit Hf_5Sb_9 ist, das eine $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times \sqrt{1}$ -Überstruktur der ursprünglich angegebenen Struktur (und somit einen neuen Strukturtyp) aufweist.^[29] Das Hf/Sb-Verhältnis (36:64 in At-%) ist im Einklang mit den EDS-Ergebnissen und sehr ähnlich zum Zr/Sb-Verhältnis (38:62) in $\text{Zr}_{11}\text{Sb}_{18}$ mit einem dreidimensionalen Sb-Netz.^[30] Die Projektion der Kristallstruktur entlang [100] belegt, dass die Hf_5Sb_9 -Struktur eine verzerrte (Defizit-)Überstrukturvariante des ZrSiS-Typs ist (Abbildung 1).

Von den beiden symmetrieeinabhängigen Hf-Positionen ist eine (Hf1) von neun Sb-Atomen koordiniert und die zweite (Hf2) von acht (die Multiplizitäten von Hf1 und Hf2 sind zwei bzw. acht); dagegen ist die Koordinationszahl der M-Atome beim ZrSiS-Typ immer neun. Beide Koordinati-

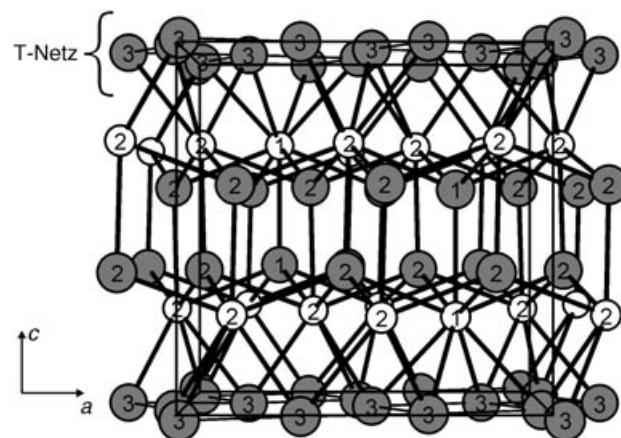


Abbildung 1. Projektion der Struktur von Hf_5Sb_9 entlang [010]. Kleine, weiße Kreise: Hf; große, graue Kreise: Sb. Die Zahlen entsprechen den Atomnummern (siehe Abbildung 2).

onspolyeder werden am besten als verzerrte, einfach überdachte quadratische Antiprismen mit einer unbesetzten Ecke im Falle von Hf2 beschrieben (Abbildung 2). Alle diese Hf-Sb-Bindungen von Hf_5Sb_9 (Bindungslängen 289–319 pm) sind vergleichbar mit denen von HfSb_2 (293–339 pm), dessen Hf-Atome ebenfalls acht- und neunfach koordiniert sind.

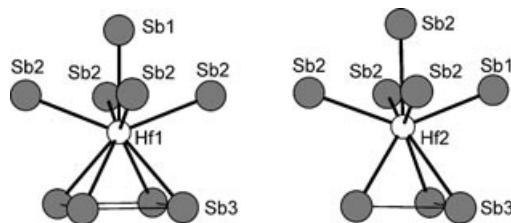


Abbildung 2. Hf_1Sb_5 - (links) und Hf_2Sb_8 -Polyeder (rechts).

Das interessanteste Strukturmerkmal ist das einzigartige, von den Sb3-Atomen gebildete T-förmige Netz: Jedes Atom zeigt die T-förmige Koordination, die z.B. auch die Interhalogenverbindungen BrF_3 und ClF_3 aufweisen. Die Winkel weichen signifikant von denjenigen eines orthogonalen T ab: 70.5° , 90° und 160.5° . In einem vor kurzem veröffentlichten Artikel über T-Netze berichteten Hoffmann et al., dass ein solches Netz – obwohl das einfachste zweidimensionale in dieser Familie – bis dato noch nicht verwirklicht worden war.^[31] Abbildung 3 zeigt, wie das beobachtete Sb3-Netz vom unverzerrten quadratischen Netz abgeleitet werden kann: Nach Entfernung jedes fünften Atoms werden die vier Atome mit dem kleinsten Abstand zur entstandenen Lücke aufeinander zu verschoben und die vier mit dem nächstgrößeren Abstand voneinander weg. Dies führt zu drei Sb-Sb-Kontakten mit Atom-Atom-Abständen von einmal 299 pm und zweimal 303 pm pro Sb3-Atom (anstelle von viermal 277 pm im hypothetischen unverzerrten, voll besetzten Netz).

Das Netz setzt sich aus unverzerrten quadratischen $(\text{Sb}_3)_4$ -Schichten mit idealer D_{4h} -Symmetrie zusammen, die durch vier Sb3-Sb3-Bindungen pro Quadrat mit den benachbarten Quadranten verbunden sind. Die benachbarten Qua-

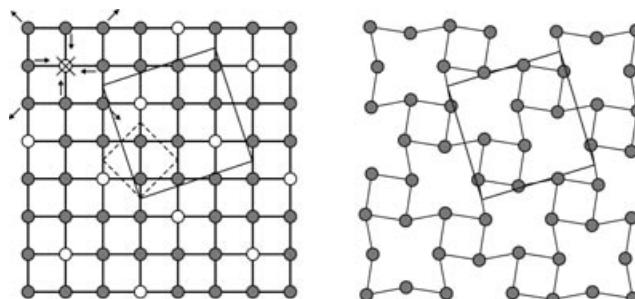


Abbildung 3. Entlang [001] projizierte Sb-Netze in Hf_5Sb_9 , die ausschließlich aus den Sb3-Atomen bestehen (großes Quadrat: Elementarzelle). Links: hypothetisches unverzerrtes, quadratisches Netz (gestricheltes Quadrat: ZrSiS-Elementarzelle); rechts: beobachtetes T-förmiges Netz. Jede fünfte Sb-Position ist unbesetzt (nicht gefüllte Kreise im linken Teil).

drate sind um 3.6 pm längs [001] gegeneinander verschoben, sodass die Sb3-Schicht leicht gewellt ist. Bisher waren T-koordinierte Sb-Atome nur in eindimensionalen Teilstrukturen, d.h. in Leitern wie bei FeSb_2 ,^[32] MoSb_2S ^[33] und $(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Sb}$ ^[34] gefunden worden. Ein zweidimensionales Netz von T-koordinierten Te-Atomen kommt in $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ ^[35] und in $\text{Cs}_4\text{Te}_{28}$ ^[36] vor: Hier sind die Te_4 -Quadratene über ein zusätzliches, linear koordiniertes Te-Atom verbunden. Dies führt zur Bildung von Te_{12} -Quadraten mit einem zentralen Cs-Atom. Die Te-Te-Abstände von 300–308 pm in $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ sind vergleichbar mit den Sb-Sb-Abständen in Hf_5Sb_9 (die Sb- und Te-Atome haben ähnliche Kovalenzradien von 139 bzw. 137 pm).^[37] Wegen der besonderen Natur des CsTe_6 -Netzes wurde seine elektronische Struktur durch Extended-Hückel-^[38] und Linear-Muffin-Tin-Orbital(LMTO)-Methoden^[39, 40] detailliert untersucht.

Unsere LMTO-Untersuchungen an Hf_5Sb_9 und seiner hypothetischen unverzerrten Variante mit Gitterlücken (siehe Abbildung 3, links) ergaben, dass die Verzerrung zu einer niedrigeren Gesamtenergie von 2.1 eV pro Elementarzelle führt. Die Zustandsdichten (DOS; Abbildung 4, links) weisen auf metallische Eigenschaften hin, das Fermi-Niveau (E_F) liegt nahe an einem lokalen, von null verschiedenen Minimum. Der Bereich unterhalb von E_F wird von den Sb-Beiträgen dominiert. Die Kristallorbital-Hamilton-Populations(COHP)-Kurven^[41] der beiden unterschiedlichen Sb3-Sb3-Kontakte sind im rechten Teil der Abbildung 4 gezeigt.

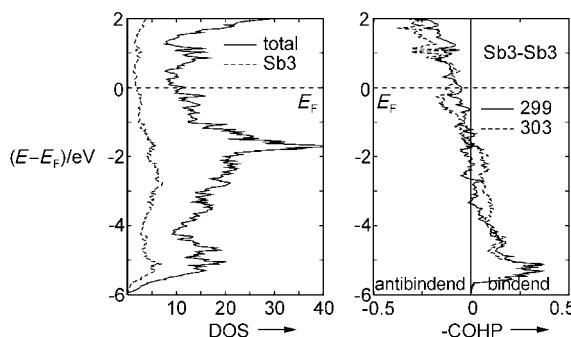


Abbildung 4. Zustandsdichten (links) und Sb3-Sb3-COHP-Kurven (rechts) von Hf_5Sb_9 .

Die integrierten COHP-Werte (ICOHPs) von –0.72 und –0.71 eV pro Bindung sprechen für eine insgesamt deutlich bindende Wechselwirkung der beiden Sb-Atome, allerdings bedeutend schwächer als für eine Zweielektronen-Zweizentren-Einfachbindung zu erwarten wäre. Die kürzeste Sb-Sb-Bindung in $\text{Zr}_{11}\text{Sb}_{18}$ (311 pm in einer ankerähnlichen Sb_6^- -Einheit) weist eine ICOHP von –0.41 eV auf; in ZrSb_2 hat die kürzeste Sb-Sb-Bindung (eine reguläre Einfachbindung)^[42, 43] von 289 pm in einem zweidimensionalen Band) eine ICOHP von –1.21 eV.^[30] Die Besetzung antibindender Sb3-Sb3-Zustände schon bei –1.5 eV unter E_F deutet darauf hin, dass das Sb3-Netz mehr als die ideale Zahl von Valenzelektronen enthält. Beide COHP-Kurven sind qualitativ den entsprechenden Te-Te-Bindungen in $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ sehr ähnlich.^[39]

Eine detaillierte Untersuchung der elektronischen Struktur dieses T-Netzes von Sb3-Atomen sowie temperaturabhängige Messungen der physikalischen Eigenschaften werden zeigen, ob das Netz stabil bleibt oder bei tieferen Temperaturen eine Peierls-Verzerrung eingeht. Eine weitere Frage ist, was bei einer Änderung der Valenzelektronenkonzentration geschieht. Bisher sind drei verschiedene binäre Antimonide der Gruppe 4 mit M/Sb-Verhältnissen zwischen 1:1 und 1:2 entdeckt worden: Ti_5Sb_8 ,^[44] $\text{Zr}_{11}\text{Sb}_{18}$ und Hf_5Sb_9 . Ti_5Sb_8 kann die anderen Elemente der Gruppe 4 (Zr und Hf in großem Ausmaß) aufnehmen,^[45] und in $\text{Zr}_{11}\text{Sb}_{18}$ können V-Atome integriert werden.^[30] Daher werden sich die weiteren Untersuchungen mit der Möglichkeit und den Folgen eines teilweisen Austauschs von Hf gegen Ti, Zr, V, Nb oder Mo sowie von Sb gegen Se oder Te im Aristotypen Hf_5Sb_9 beschäftigen.

Eingegangen am 28. April 2004

Stichwörter: Antimon · Elektronische Struktur · Festkörperstrukturen · Hafnium

- [1] G. Cordier, H. Schäfer, P. Woll, *Z. Kristallogr.* **1985**, *40B*, 1097–1099.
- [2] A. Leithe-Jasper, P. Rogl, *J. Alloys Compd.* **1994**, *203*, 133–136.
- [3] O. Sologub, K. Hiebl, P. Rogl, H. Noël, O. Bodak, *J. Alloys Compd.* **1994**, *210*, 153–157.
- [4] P. Wollesen, W. Jeitschko, M. Brylak, L. Dietrich, *J. Alloys Compd.* **1996**, *245*, L5–L8.
- [5] J. H. Albering, W. Jeitschko, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 257–262.
- [6] K. D. Myers, S. L. Bud'ko, I. R. Fisher, Z. Islam, H. Kleinke, A. H. Lacerda, P. C. Canfield, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *205*, 27–52.
- [7] R. Wang, H. Steinfink, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1685–1692.
- [8] A. M. Mills, A. Mar, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1151–1158.
- [9] M. J. Ferguson, R. E. Ellenwood, A. Mar, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4503–4509.
- [10] M. Brylak, W. Jeitschko, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 899–904.
- [11] M. J. Ferguson, R. W. Hushagen, A. Mar, *J. Alloys Compd.* **1997**, *249*, 191–198.
- [12] W. Tremel, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 124–140.
- [13] G. A. Papoian, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2500–2544; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2408–2448.
- [14] F. Hulliger, R. Schmelzler, D. Schwarzenbach, *J. Solid State Chem.* **1977**, *21*, 371–374.
- [15] R. Ceolin, N. Rodier, P. Khodadad, *J. Less-Common Met.* **1977**, *53*, 137–140.

- [16] Y. C. Wang, K. M. Poduska, R. Hoffmann, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Compd.* **2001**, *314*, 132–139.
- [17] E. Dashjav, O. Oeckler, T. Doert, H. Mattausch, P. Böttcher, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2089–2091; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1987–1988.
- [18] R. Tamazyan, S. van Smaalen, I. G. Vasilyeva, H. Arnold, *Acta Crystallogr. B* **2003**, *59*, 709–719.
- [19] R. Patschke, M. G. Kanatzidis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 3266–3281.
- [20] H. Kleinke, *Chem. Commun.* **1998**, 2219–2220.
- [21] A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 1633–1639.
- [22] W. Rossteutscher, K. Schubert, *Z. Metallkd.* **1965**, *56*, 813–822.
- [23] P. Villars, *Pearson's Handbook, Desk Edition*, American Society for Metals, Materials Park, OH, **1997**.
- [24] R. Ferro, *Accad. Lincei* **1952**, *13*, 151–157.
- [25] R. Ferro, *Acta Crystallogr.* **1956**, *9*, 817–818.
- [26] H. Kleinke, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2931–2935.
- [27] Die Messung wurde mit einer NETZSCH-STA-409PC-Luxx-Apparatur in einem konstanten Argonstrom mit Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten von $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ durchgeführt. Die Probe verlor ab 780°C an Masse (Gewichtsverlust insgesamt 3.2%).
- [28] Elektronenmikroskop: LEO 1530 mit zusätzlichem EDS-Gerät (EDAX Pegasus 1200). Keine vom Reaktionsbehälter verursachten Verunreinigungen wurden beobachtet.
- [29] Die Kristallstrukturanalyse wurde mit einem Smart-APEX-CCD (Bruker) mit $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung durchgeführt ($2\theta_{\max.} = 70^{\circ}$). Hf_5Sb_9 kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4/n$, Gitterparameter $a = 874.83(3)$, $c = 866.46(6)$ pm ($Z = 2$). Die endgültigen Gütekoeffizienten betragen $R1 = 0.0355$, $wR2 = 0.0899$, $\text{GOF} = 1.246$ (alle Daten, 1330 unabhängige Reflexe, 35 Parameter). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-413979 angefordert werden.
- [30] I. Elder, C.-S. Lee, H. Kleinke, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 538–545.
- [31] A. Ienco, D. M. Proserpio, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2526–2540.
- [32] H. Holseth, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 3284–3292.
- [33] C.-S. Lee, H. Kleinke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 591–596.
- [34] H. Kleinke, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 853–860.
- [35] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 490–491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 450–451.
- [36] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Chem. Commun.* **1996**, 607–608.
- [37] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, NY, **1948**.
- [38] Q. Liu, N. Goldberg, R. Hoffmann, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 390–397.
- [39] F. Boucher, R. Rousseau, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2351–2357.
- [40] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1975**, *12*, 3060–3083.
- [41] R. Dronskowski, P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8617–8624.
- [42] E. Garcia, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1988**, *73*, 452–467.
- [43] G. Papoian, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6600–6608.
- [44] Y. Zhu, H. Kleinke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2233.
- [45] H. Kleinke, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 95–100.
- [46] N. Soheilnia, A. Assoud, H. Kleinke, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7319–7325.