Die Struktur von SrCuSn_2 und BaCuSn_2 und ihre Verwandtschaft zum BiOCl -Gitter

The Structure of SrCuSn_2 and BaCuSn_2 and its Relationship to the BiOCl -Structure

N. MAY und H. SCHÄFER

Technische Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. **29b**, 20-23 [1974]; eingegangen am 16. Juli 1973)

Intermetallic compounds, crystal structure

The compounds SrCuSn_2 and BaCuSn_2 have been prepared and their crystal structures have been determined. They crystallize in a lattice (space-group Cmcm-D_{2h}^{17}) related to that of the BiOCl -type.

Bei ternären Salzen AXY mit Anionen stark unterschiedlicher Größe wird häufig das BiOCl -Gitter ausgebildet. In diesem Gitter bilden die O-Atome ebene, zweidimensional unendliche Schichten mit quadratischer Atomanordnung aus. Die Kationen (Bi^{3+}) liegen abwechselnd über bzw. unter den Mittelpunkten der Quadrate, so daß flache BiO_4 -Pyramiden entstehen, die über gemeinsame Basiskanten miteinander vernetzt sind (Abb. 1). Zwischen diese Pyramidenschichten werden ebene Schichten der großen Cl-Ionen eingebaut.

Bereits E. SILLEN¹ zeigte, daß diese Pyramiden-

Abb. 1. a. Aufsicht auf die quadratischen Pyramidenschichten im BiOCl bzw. BaMgSi ; b. Schnitt quer zu den Schichten.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. SCHÄFER, Abt. II für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt, Eduard-Zintl-Institut, D-6100 Darmstadt, Hochschulstr. 4.

schichten als Bauelemente auch in anderen Gittertypen auftreten. Einerseits ist nach seinen Befunden die Zahl der zwischen diese Pyramidenschichten eingelagerten Atomschichten variabel. Bei einer Halogenschicht ergibt sich der CdBiO_2Br -Typ, mit zwei Halogenschichten der oben erwähnte BiOCl -Typ, mit drei Halogenschichten der $\text{Ca}_{1,25}\text{Bi}_{1,5}\text{O}_2\text{Cl}_3$ -Typ. Andererseits können sogar ganze Strukturelemente anderer Gittertypen zwischen diesen Pyramidenschichten eingebaut werden. So wurden von SILLEN z. B. die Strukturen des $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$ und $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ in der Weise interpretiert, daß zwischen BiO_4 -Pyramidenschichten Strukturelemente des Perowskitgitters eingelagert sind.

In einer früheren Arbeit² konnten wir zeigen, daß die ternären Zintlphasen BaMgX mit $\text{X} = \text{Si, Ge,}$

Abb. 2. Schichtenfolge im Anti- BiOCl -Typ.

Sn, Pb im Anti-BiOCl-Gitter kristallisieren. Es werden Mg_4X -Pyramidenschichten ausgebildet, die durch zwei Ba-Schichten getrennt sind (Abb. 2). Weiterhin konnten wir zeigen^{3,4}, daß sich die SILLENSche Betrachtungsweise insofern auf intermetallische Verbindungen übertragen läßt, als sich auch Verbindungen der Stöchiometrie AB_2X_2 (A = Erdalkalimetall, B = Mg, Al, Nebengruppenelement, X = Si, Ge, Sn, Pb) darstellen lassen, die im Anti- CdBiO_2Br -Typ ($\triangleq \text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Typ) kristallisieren. Entsprechend diesem Typ sind B_4X -Pyramidenschichten ausgebildet, die durch eine A-Atomschicht getrennt sind. Bei den intermetallischen Verbindungen wird allerdings neben diesem Anti- CdBiO_2Br -Typ bei gleicher Stöchiometrie eine weitere Variante beobachtet, in der, getrennt durch jeweils eine A-Atomschicht, abwechselnd B_4X - und X_4B -Pyramidenschichten aufeinander folgen (CaBe_2Ge_2 -Typ⁵).

Unbekannt bei intermetallischen Verbindungen war bisher aber der Fall, daß Strukturelemente anderer Gittertypen zwischen die Pyramidenschichten eingelagert werden. Diese von SILLEN an den Salzen gefundene Möglichkeit beobachtet man in den neu aufgefundenen isotypen Phasen SrCuSn_2 und BaCuSn_2 , die aus diesem Grunde besonderes Interesse verdienen.

SrCuSn_2 und BaCuSn_2 bilden plättchenförmige Kristalle aus, die nach Precessionaufnahmen (MoK_α) dem orthorhombischen Kristallsystem zugehören. Es gelang, aus Pattersonprojektionen die Atomanordnung herzuleiten und die Struktur über Fouriersynthesen sowie programmierte trial- and,

error-Cyclen zu verfeinern. Die erhaltenen Daten sind in der Tab. I zusammengefaßt. Danach liegen in der Struktur zweidimensional unendliche CuSn_4 -Pyramidenschichten vor, die durch 2 Sr- bzw. Ba-Atomschichten getrennt sind (Abbn. 3a und 3b, vgl. Abb. 2). Zwischen diese Schichten sind zusätzlich Sn-Atome eingelagert, die so angeordnet sind, daß über Sn—Sn-Atomabstände von 2,79 Å (SrCuSn_2) bzw. 2,87 Å (BaCuSn_2) (2,80 Å = Atomabstand in grauen Zinn) Sn-Zickzackketten mit Bindungswinkeln von 108,8° (SrCuSn_2) und 108,4°

Abb. 3a. Schichtenfolge im SrCuSn_2 und BaCuSn_2 projiziert in die b - c Ebene.

Tab. I. Die kristallographischen Daten von SrCuSn_2 und BaCuSn_2 .

	SrCuSn_2	BaCuSn_2
Raumgruppe	Cmcm-D_{2h}^{17}	Cmcm-D_{2h}^{17}
Achsen [Å]	$a = 4,57 \pm 0,02$ $b = 19,55 \pm 0,03$ $c = 4,52 \pm 0,02$	$a = 4,75 \pm 0,02$ $b = 19,60 \pm 0,03$ $c = 4,65 \pm 0,02$
Dichte	$\rho_{\text{röntg.}} = 6,25 \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_{\text{röntg.}} = 6,73 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ $\rho_{\text{exp.}} = 6,63 \text{ (g/cm}^3\text{)}$
Punktlagen	4 Sr auf 4c, $y = 0,391$ 4 Cu auf 4c, $y = 0,174$ 4 Sn auf 4c, $y = 0,751$ 4 Sn auf 4c, $y = 0,042$	Ba auf 4c, $y = 0,391$ Cu auf 4c, $y = 0,176$ Sn auf 4c, $y = 0,750$ Sn auf 4c, $y = 0,043$
R-Wert über alle Reflexe (ohne Temperatur- und Absorptions-Korrektur)	0,143	0,147

Abb. 3b. Schichtenfolge im SrCuSn_2 und BaCuSn_2 projiziert in die a - b Ebene.

(BaCuSn_2) parallel der c -Achse entstehen. Solche Ketten mit vergleichbaren Atomabständen und Bindungswinkeln werden bekanntlich auch in den Phasen CaSn , SrSn und BaSn gefunden. Die sonst quadratischen Pyramidenschichten sind durch die Vorzugsrichtung der Sn-Ketten nur wenig verzerrt. Die gefundenen Atomabstände sind in der Tab. II zusammengestellt. Sie liegen in einem Bereich, den man nach den metallischen Radien der beteiligten Elemente erwartet.

In der Nahordnung haben die Erdalkaliumatome jeweils 6 gleichnamige Atome, außerdem 4 weitere Cu- und 8 Sn-Atome als Nachbarn. Dazu sind noch in einem etwas längerem Abstand 2 weitere Sn-Atome zu zählen, so daß sich als Koordinationszahl $17 + 2$ ergibt. Den Sn-Atomen in den Zickzackketten sind neben ihren beiden gleichnamigen Nachbarn 6 Erdalkaliumatome sowie 1 Cu-Atom zugeordnet. Es errechnet sich daraus die KZ 9. Demgegenüber haben die Sn-Atome in der Pyramidenschicht 8 nächste Nachbarn. Neben 4 Cu-Atomen in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung werden auch noch 4 Erdalkalinachbarn gezählt. Die 4 benachbarten Sn-Atome in der gleichen Schicht sind mit

Tab. II. Atomabstände [Å] in den Phasen ACuSn_2 mit $A = \text{Sr}$ und Ba (Die Numerierung bezieht sich auf Abb. 3a).

Atomabstände		SrCuSn_2 [Å]	BaCuSn_2 [Å]
a -Achse	} A—A	4,57	4,75
c -Achse		4,52	4,65
d_{1-4}		4,82	4,86
d_{1-2}	} A—Sn Kette	3,73	3,81
d_{1-5}		3,47	3,57
d_{1-7}	} A—Sn Pyramiden- schicht	3,58	3,61
d_{1-8}		3,57	3,64
d_{1-6}	} A—Cu	3,46	3,57
d_{7-6}		2,69	2,78
d_{8-6}	} Sn—Cu	2,69	2,74
d_{2-3}		2,58	2,61
d_{2-5}	} Sn—Sn (in Kette)	2,79	2,87
d_{7-8}		3,21	3,32

$4 \cdot 3,21$ Å (bzw. $4 \cdot 3,32$ Å) im Vergleich zu dem Sn—Sn-Abstand der Kette recht weit entfernt. Sie müssen aber – verglichen mit den Sn—Sn-Abständen im weißen Zinn ($4 \cdot 3,02$ Å und $2 \cdot 3,18$ Å) – im Koordinationspolyeder mit berücksichtigt werden, so daß sich als Koordinationszahl $8 + 4$ ergibt. Die Cu-Atome haben 5 Sn- und 4 Erdalkaliumatome als nächste Nachbarn und zeigen damit die KZ 9.

Material und Methode

Die Verbindungen wurden aus den Elementen in Korundtiegeln durch Aufheizen auf 1200°C unter Ar erschmolzen. Dabei wurden Kristalle der Zusammensetzung SrCuSn_2 bzw. BaCuSn_2 sowohl aus stöchiometrischen als auch aus Cu-reicheren Ansätzen erhalten. Die Verbindungen bilden graue, glänzende, plättchenförmige Kristalle aus, die sich an Luft schnell mit einer grauen Schicht von Hydrolyseprodukten überziehen. Zum vollständigen Aufschluß führt jedoch erst längeres Kochen mit HNO_3 . Durch die Analyse ausgelesener Einkristalle von BaCuSn_2 wurde das Atomverhältnis $\text{Ba}:\text{Cu}:\text{Sn} = 1:1:2$ sichergestellt.

Dem Fonds der chemischen Industrie, insbesondere der Firma Degussa sind wir für die Förderung dieser Arbeiten durch Sachspenden zu großem Dank verpflichtet. Dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften sind wir für die Bereitstellung von Rechenzeit zu großem Dank verpflichtet.

¹ L. G. SILLEN, Z. anorg. allg. Chem. **242**, 41 [1939];
L. G. SILLEN, Z. anorg. allg. Chem. **246**, 115 [1941];
L. G. SILLEN, Z. anorg. allg. Chem. **246**, 331 [1941];

L. G. SILLEN u. A. S. GJÖRLING-HUSBERG, Z. anorg. allg. Chem. **248**, 121 [1941]; L. G. SILLEN u. A. S. GJÖRLING-HUSBERG, Z. anorg. allg. Chem. **248**, 135

- [1941] L. G. SILLEN u. E. JÖRNSTAD, Z. anorg. allg. Chem. **250**, 173 [1941]; L. G. SILLEN u. L. MELANDER, Z. Kristallogr. **103**, 420 [1941].
- ² B. EISENMANN, H. SCHÄFER u. A. WEISS, Z. Naturforsch. **25b**, 651 [1970].
- ³ B. EISENMANN, N. MAY, W. MÜLLER, H. SCHÄFER, A. WEISS, J. WINTER u. G. ZIEGLEDER, Z. Naturforsch. **25b**, 1350 [1970].
- ⁴ N. MAY u. H. SCHÄFER, Z. Naturforsch. **27b**, 864 [1972].
- ⁵ B. EISENMANN, N. MAY, W. MÜLLER u. H. SCHÄFER, Z. Naturforsch. **27b**, 1155 [1972].