AB₂X₂-Verbindungen im CaAl₂Si₂-Typ, II¹**(A = Ca; B = Zn, Cd; X = P, As)****AB₂X₂ Compounds with the CaAl₂Si₂ Structure, II¹****(A = Ca; B = Zn, Cd; X = P, As)****PETER KLÜFERS und ALBRECHT MEWIS**Institut für Anorganische Chemie
der Universität zu Köln(Z. Naturforsch. **32b**, 353–354 [1977]; eingegangen am 3. Dezember 1976)Calcium Compounds, Zinc, Cadmium, 5 B-elements,
Crystal Data

Four new ternary calcium compounds of zinc (cadmium) with a 5 B-element have been prepared. Analytic, pycnometric and X-ray powder data are given. The compounds are supposed to crystallize trigonally in a CaAl₂Si₂-type structure.

In den Systemen Calcium–Zink(Cadmium)–Phosphor(Arsen) wurden durch Erhitzen der Elementgemenge auf zunächst 900–1000 °C, dann auf 1100–1200 °C die Verbindungen CaZn₂P₂, CaCd₂P₂, CaZn₂As₂ und CaCd₂As₂ als grau glänzende, spröde Kristallpulver dargestellt. Die Präparate sind gegen Luft und Wasser beständig, in Mineralsäuren zersetzen sie sich. Eine Phasenbreite wurde nicht gefunden.

Zur Analyse wurden die Proben in einem Gemisch aus konz. H₂SO₄ und konz. HNO₃ gelöst. In den verdünnten Lösungen wurden dann zuerst Calcium und Zink(Cadmium) komplexometrisch bestimmt, anschließend wurde in einer zweiten Probelösung das Calcium durch Fluorid maskiert und das Zink(Cadmium) allein titriert. Der Calciumgehalt ergab sich aus der Differenz der beiden Bestimmungen.

Die Bestimmung des Calciums durch Atomabsorptionsphotometrie und die spektralphotometrische Messung des Zink(Cadmium)-Gehaltes als Dithizonat führten zu denselben Ergebnissen.

Phosphor-(Arsen) wurde spektralphotometrisch als Phosphat(Arsenat) nach der Molybdänblau-methode mit Ascorbinsäure als Reduktionsmittel bestimmt. In Tab. I sind die gefundenen Werte den aus der Einwaage berechneten gegenübergestellt (Gew.-%).

Die Röntgenpulveraufnahmen der Verbindungen konnten hexagonal indiziert werden. Die aus GUINIER-Aufnahmen bestimmten Röntgendaten der Phosphide sind in Tab. II aufgeführt. Für die Dichtemessungen wurde trockenes Brombenzol als Sperrflüssigkeit verwendet. Die entsprechenden

Sonderdruckanforderungen an Dr. A. MEWIS, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Greinstraße 6, D-5000 Köln 41.

Tab. I. Analysenergebnisse.

Präparat	Calcium		Zink (Cadmium)		Phosphor (Arsen)	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
CaZn ₂ P ₂	17,22	17,3	56,17	56,0	26,61	25,9
CaCd ₂ P ₂	12,26	12,4	68,78	68,6	18,95	18,7
CaZn ₂ As ₂	12,50	12,4	40,77	40,5	46,73	46,9
CaCd ₂ As ₂	9,66	9,7	54,21	54,1	36,13	36,0

Werte für die Arsenide sind in Tab. III zusammengefaßt.

Nach Pulverdiagrammen beurteilt, kristallisieren die vier Calciumverbindungen isotyp. Die Strichdiagramme (Abb. 1) zeigen in der Linienabfolge überdies Übereinstimmung mit dem trigonalen Mg_{1,75}Zn_{1,25}P₂¹, welches homöotyp mit dem von GLADISHEVSKII, KRIPYAKEVICH und BODAK beschriebenen CaAl₂Si₂ ist, wie die Strukturbestimmung an einem Kristall gezeigt hat. Wir nehmen daher für die Calciumverbindungen die CaAl₂Si₂-Struktur an.

Abb. 1. Strichdiagramme.

Tab. II. Röntgendaten und Dichtewerte der Phosphorverbindungen.

	CaZn ₂ P ₂		CaCd ₂ P ₂	
Gitterkonstanten	<i>a</i>	= 4,038 Å	<i>a</i>	= 4,277 Å
	<i>c</i>	= 6,836 Å	<i>c</i>	= 7,031 Å
	<i>c/a</i>	= 1,693	<i>c/a</i>	= 1,644
Dichte				
exp.	D _{4²⁵}	= 3,99	D _{4²⁵}	= 4,82
theor. [g/cm ³]	D _{R₀}	= 4,00	D _{R₀}	= 4,87

Über die Struktur dieser und homologer AB₂X₂-Verbindungen mit A = Sr, Ba, Yb, Eu sowie über ein ThCu₂P₂ werden wir in Kürze berichten.

¹ 1. Mitteilung: A. MEWIS, P. KLÜFERS u. H.-U. SCHUSTER, Z. Naturforsch. **30b**, 132 [1975].

Tab. III. Röntgendaten und Dichtewerte der Arsenverbindungen.

	CaZn ₂ As ₂		CaCd ₂ As ₂	
Gitterkonstanten	<i>a</i>	= 4,162 Å	<i>a</i>	= 4,391 Å
	<i>c</i>	= 7,010 Å	<i>c</i>	= 7,184 Å
	<i>c/a</i>	= 1,685	<i>c/a</i>	= 1,636
Dichte				
exp.	D _{4²⁵}	= 5,01	D _{4²⁵}	= 5,72
theor. [g/cm ³]	D _{R₀}	= 5,06	D _{R₀}	= 5,74

Herrn Prof. Dr. H.-U. SCHUSTER danken wir für die freundliche Unterstützung unserer Arbeiten.

² E. I. GLADISHEVSKII, P. I. KRIPYAKEVICH u. O. I. BODAK, Ukr. Fiz. Zh. **12**, 447 [1967].