ABX-Verbindungen mit Ni_2In -Struktur

Darstellung und Struktur der Verbindungen $\text{CaCuP}(\text{As})$, $\text{SrCuP}(\text{As})$, $\text{SrAgP}(\text{As})$ und EuCuAs

ABX Compounds with the Structure Ni_2In

Preparation and Crystal Structure of $\text{CaCuP}(\text{As})$, $\text{SrCuP}(\text{As})$, $\text{SrAgP}(\text{As})$, and EuCuAs

Albrecht Mewis

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln

Z. Naturforsch. **33b**, 983–986 (1978); eingegangen am 26. Juni 1978

Intermetallic Compounds, Ternary Phosphides, Ternary Arsenides, Crystal Structure

The compounds $\text{CaCuP}(\text{As})$, $\text{SrCuP}(\text{As})$, $\text{SrAgP}(\text{As})$ and EuCuAs were prepared and investigated by X-ray methods. They are isotypic and crystallize in a modified Ni_2In structure (space group $\text{P}6_3/\text{mmc}-\text{D}_{6h}^1$) with the lattice constants:

CaCuP	$a = 405.5(1) \text{ pm}, c = 780.3(3) \text{ pm},$
CaCuAs	$a = 418.4(1) \text{ pm}, c = 786.8(2) \text{ pm},$
SrCuP	$a = 414.6(1) \text{ pm}, c = 837.6(3) \text{ pm},$
SrCuAs	$a = 427.3(2) \text{ pm}, c = 845.2(3) \text{ pm},$
EuCuAs	$a = 425.4(2) \text{ pm}, c = 827.4(3) \text{ pm},$
SrAgP	$a = 440.9(1) \text{ pm}, c = 823.0(3) \text{ pm},$
SrAgAs	$a = 452.9(1) \text{ pm}, c = 829.1(2) \text{ pm}.$

Kürzlich [1] haben wir mit CaCuP und CaCuAs zwei Verbindungen vorgestellt, die – zunächst nach Pulveraufnahmen beurteilt – in der hexagonalen Ni_2In -Struktur, einem „aufgefüllten“ NiAs -Typ, kristallisieren und isotyp mit den bereits bekannten Kupferverbindungen $\text{CaCuSb}(\text{Bi})$ bzw. $\text{SrCuSb}(\text{Bi})$ [2] sind. Die Ni_2In -Struktur, in der eine ganze Reihe elektrovalent zusammengesetzter ABX-Verbindungen kristallisiert, wird meist dann gebildet, wenn bei relativ großem A- und kleinem B-Element eine tetraedrische Umgebung des B-Atoms durch das X-Element in Varianten des Wurtzit-, Zinkblende- oder Cu_2Sb -Typs praktisch nicht mehr möglich ist. Entscheidend für die Bildung der Ni_2In -Struktur ist dabei das Radienverhältnis $r_A : r_B$, das z.B. einen Wert von 1,5–1,6 übersteigen sollte, wenn A ein Alkalimetall ist [3]; die Größe des X-Elementes spielt nur eine untergeordnete Rolle. Mit sinkendem Radienverhältnis $r_A : r_B$ dagegen werden im allgemeinen Strukturen aufgebaut, bei welchen das B-Element verzerrt oder ideal tetraedrisch von X-Atomen umgeben ist. So kristallisieren z.B. $\text{LiZnAs}(\text{Sb})$ [4, 5] in einer aufgefüllten Blende- bzw. Wurtzit-Struktur, während $\text{LiBeP}(\text{As})$ [6, 7], $\text{KCdAs}(\text{Sb})$ [8] oder $\text{NaCuSe}(\text{Te})$ [9] die Cu_2Sb -

Struktur (*anti*- PbFCl -Typ) einnehmen. Interessant ist, daß sich bei den bisher in der Ni_2In -Struktur beschriebenen Verbindungen mit einem stark elektropositiven A-Element bei der Zuordnung der Valenzen für das B-Element eine kugelsymmetrische Anordnung der d-Elektronen (d^0 : z. B. $\text{NaBeAs}(\text{Sb})$ [3]; d^{10} : $\text{KZnP}(\text{As}, \text{Sb})$ [9, 10], $\text{KCuSe}(\text{Te})$ [9], $\text{CaCuSb}(\text{Bi})$, $\text{SrCuSb}(\text{Bi})$ [2]) ergibt. Demnach sind hier ähnliche Voraussetzungen erfüllt, wie sie an die Bildung der CaAl_2Si_2 -Struktur für AB_2X_2 -Verbindungen geknüpft sind [11]. Es war also zu erwarten, daß die Verbindungen $\text{CaCuP}(\text{As})$, $\text{SrCuP}(\text{As})$, $\text{SrAgP}(\text{As})$ und auch EuCuAs (mit formal zweiwertigem Europium) in der Ni_2In -Struktur kristallisieren. Durch Strukturbestimmungen wurde dies bestätigt.

Darstellung, Eigenschaften und Analyse

Über Darstellung, Eigenschaften und Analyse von CaCuP und CaCuAs haben wir bereits berichtet [1]. Die Synthese der anderen Verbindungen erfolgte in entsprechender Weise durch 10–20-stündiges Erhitzen der Elementgemenge in Korundtiegel auf 1000°C , wobei die Proben beim SrCuP und SrCuAs zweimal je 15–20 h bei 1100°C , beim SrAgP und SrAgAs 5 h bei 1200°C und beim EuCuAs 15 h bei 1100°C getempert wurden. Auf diese Weise werden grobkristalline, blau-grauschimmernde, spröde Pulver erhalten; dünne Plätt-

chen der Erdalkali-Kupferphosphide bzw. -arsenide sind im Durchlicht rubinrot. Während sich SrCuP, SrCuAs und SrAgP an der Luft nach einiger Zeit unter Schwarzfärbung zersetzen, sind die übrigen Verbindungen gegen Luftfeuchtigkeit und Wasser stabil und werden erst von halbkonzentrierten Mineralsäuren angegriffen.

Zur Analyse wurden die Proben in konz. Salpetersäure gelöst. Strontium wurde flammenphotometrisch, Europium komplexometrisch, Kupfer und Silber elektrolytisch und Phosphor spektralphotometrisch als Phosphat nach der Vanadat-Molybdat-Methode bestimmt. Der Arsengehalt wurde ebenfalls spektralphotometrisch nach der Molybdänblau-methode mit Ascorbinsäure als Reduktions-

mittel ermittelt. In Tab. I sind die Analysenergebnisse den theoretischen Werten gegenübergestellt.

Strukturbestimmung

Die Verbindungen CaCuP(As), SrCuP(As), EuCuAs und SrAgP(As) sind nach Einkristalluntersuchungen isotyp und kristallisieren im hexagonalen Kristallsystem. Die bereits durch die Zellabmessungen und die Abstufung der Reflexintensitäten angedeutete Isotypie dieser Verbindungen mit den in der hexagonalen Ni₂In-Struktur kristallisierenden Phasen CaCuSb(Bi) und SrCuSb(Bi) [2] wurde durch Strukturbestimmung bestätigt. Die

Tab. II. Röntgendaten und Dichtewerte. In Klammern sind die Standardabweichungen in Einheiten der jeweils letzten Stelle angegeben.

Tab. I. Analysenergebnisse in Gew.-%.

Verbindung	Strontium (Europium)		Kupfer (Silber)		Phosphor (Arsen)	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
SrCuP	48,11	47,5	34,89	34,4	17,01	16,5
SrCuAs	38,76	38,2	28,10	27,7	33,14	33,1
EuCuAs	52,32	52,0	21,88	22,0	25,80	25,5
SrAgP	38,69	38,2	47,63	47,3	13,68	13,6
SrAgAs	32,40	31,9	39,89	40,0	27,71	27,3

Verbindung	Gitterkonstanten		Dichte		
	a [pm]	c [pm]	c/a	D ₄ ²⁵	D _{Rθ} [g/cm ³]
CaCuP	405,5(1)	780,3(3)	1,92	3,98	4,02
CaCuAs	418,4(1)	786,8(2)	1,88	4,91	4,97
SrCuP	414,6(1)	837,6(3)	2,02	4,82	4,85
SrCuAs	427,3(2)	845,2(3)	1,98	5,54	5,62
EuCuAs	425,4(2)	827,4(3)	1,94	7,42	7,44
SrAgP	440,9(1)	823,0(3)	1,87	5,42	5,43
SrAgAs	452,9(1)	829,1(2)	1,83	6,12	6,10

Tab. III. Daten zur Struktur. In Klammern sind die Standardabweichungen in Einheiten der jeweils letzten Stelle angegeben.

	CaCuP	CaCuAs	SrAgAs
Raumgruppe		P 6 ₃ /mmc-D _{6h} ⁴	
Besetzte Punktlagen	2a (0, 0, 0),	2c (1/3, 2/3, 1/4),	2d (1/3, 2/3, 3/4)
Lageparameter und	2 Ca auf 2a	2 Ca auf 2a	2 Sr auf 2a
Temperaturfaktoren*	U ₁₁ = U ₂₂ U ₃₃ 0,0069(2) 0,0089(5) U ₂₃ = U ₁₃ U ₁₂ 0,0 0,0035(2)	U ₁₁ = U ₂₂ U ₃₃ 0,0063(8) 0,0071(27) U ₂₃ = U ₁₃ U ₁₂ 0,0 0,0031(8)	U ₁₁ = U ₂₂ U ₃₃ 0,0112(3) 0,0106(9) U ₂₃ = U ₁₃ U ₁₂ 0,0 0,0056(3)
	2 Cu auf 2d	2 Cu auf 2d	2 Ag auf 2d
	U ₁₁ = U ₂₂ U ₃₃ 0,0064(1) 0,0111(4) U ₂₃ = U ₁₃ U ₁₂ 0,0 0,0032(1)	U ₁₁ = U ₂₂ U ₃₃ 0,0067(7) 0,0133(24) U ₂₃ = U ₁₃ U ₁₂ 0,0 0,0033(7)	U ₁₁ = U ₂₂ U ₃₃ 0,0094(3) 0,0198(10) U ₂₃ = U ₁₃ U ₁₂ 0,0 0,0047(3)
	2 P auf 2c	2 As auf 2c	2 As auf 2c
	U ₁₁ = U ₂₂ U ₃₃ 0,0042(3) 0,0101(8) U ₂₃ = U ₁₃ U ₁₂ 0,0 0,0021(3)	U ₁₁ = U ₂₂ U ₃₃ 0,0017(4) 0,0121(18) U ₂₃ = U ₁₃ U ₁₂ 0,0 0,0008(4)	U ₁₁ = U ₂₂ U ₃₃ 0,0055(4) 0,0097(13) U ₂₃ = U ₁₃ U ₁₂ 0,0 0,0028(4)
Größe des untersuchten Kristalls			
(Kantenlänge in mm/100)	8 × 7 × 5	5 × 5 × 2	6 × 5 × 4
R-Wert	0,024	0,057	0,028

* Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:
exp. [− 2 π² (h² a*² U₁₁ + k² b*² U₂₂ + l² c*² U₃₃ + 2 hka* c* U₁₂ + 2 hla* c* U₁₃ + 2 klb* c* U₂₃)].

Gitterkonstanten wurden aus Guinier-Aufnahmen durch Ausgleichsrechnungen ermittelt. Die Elementarzellen enthalten nach den pyknometrisch mit Brombenzol als Sperrflüssigkeit bestimmten Dichten je 2 Formeleinheiten. In Tab. II sind die Röntgendaten und Dichtewerte der Verbindungen aufgeführt.

Da die Atome in der Ni₂In-Struktur nur spezielle zweizählige Lagen ohne freie Parameter besetzen, wurde stellvertretend für die hier beschriebenen sieben Verbindungen eine Strukturbestimmung nur beim CaCuP, CaCuAs und SrAgAs durchgeführt. Dazu wurden die aus den Pulverpräparaten ausgelesenen Einkristalle auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Firma Enraf-Nonius vermessen (MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -scan, $\theta \leq 40^\circ$). Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt, als Atomformfaktoren wurden die Werte für neutrale Atome eingesetzt. Die anisotropen Temperaturfaktoren wurden in least-squares Verfeinerungszyklen optimiert, zu denen alle Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ herangezogen wurden. Abschließend gerechnete Differenzfouriersynthesen waren konturlos. Die Daten zur Struktur der Verbindungen sind in Tab. III aufgeführt.

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Die Atomanordnung bei den hier beschriebenen Verbindungen entspricht der Ni₂In-Struktur, einem „aufgefüllten“ NiAs-Typ, in der die Nickelatome durch ein A-Element (hier Ca, Sr, Eu) und ein B-Element (hier Cu, Ag) ersetzt sind (s. Abb. 1, B). Die A-Atome bilden in dieser Struktur planare Schichten aus, die sich längs der *c*-Achse im Abstand von *c*/2 wiederholen. In die Mittelpunkte der dadurch gebildeten trigonalen Prismen sind abwechselnd B- und X-Atome eingelagert, so daß planare BX-Sechsecknetze gebildet werden, die längs der *c*-Achse so angeordnet sind, daß über jedem B-Atom ein X-Atom und umgekehrt zu liegen kommt. Die A-Atome werden dabei von 6 B- und 6 X-Atomen umgeben, die ein sechsstufiges Prisma ausbilden mit A-Atomen über den Deck-, Basis- und Seitenflächen. Das B-Element besetzt das Zentrum eines vom A-Element gebildeten trigonalen Prismas mit je einem X-Atom über den Seitenflächen. Analog ist die Anordnung um die X-Atome, über den Seitenflächen des A-Atomprismas sind hier ent-

Abb. 1. A) Atomanordnung bei der CaAl₂Si₂-Struktur (AB₂X₂-Verbindungen). B) Atomanordnung bei der Ni₂In-Struktur (ABX-Verbindungen) (Elementarzellen hervorgehoben).

sprechend B-Atome angeordnet. Die Atomabstände sind in Tab. IV zusammengestellt.

Während bei der CaAl₂Si₂-Struktur, die unter bestimmten Voraussetzungen bei ternären AB₂X₂-Verbindungen auftritt, bei hexagonal dichter An-

Tab. IV. Atomabstände [pm] (Bezeichnung s. Abb. 1, B).

	$d_{A-B} (= d_{A-X})$	d_{B-X}
CaCuP	304,7	234,1
CaCuAs	311,5	241,6
SrCuP	318,0	239,4
SrCuAs	324,8	246,7
EuCuAs	321,1	245,6
SrAgP	327,3	254,6
SrAgAs	333,6	261,4

ordnung der X-Atome die Hälfte der Tetraederlücken mit B-Atomen und die Hälfte der Oktaederlücken mit A-Atomen belegt sind, ist bei den in der Ni₂In-Struktur kristallisierenden ABX-Verbindungen auch die zweite Oktaederlücke von A-Atomen besetzt. Dadurch werden allerdings die in der CaAl₂Si₂-Struktur aus B- und X-Atomen gebildeten gewellten Sechsringe zu planaren Sechsecknetzen mit auffallend kurzen B–X-Abständen „zusammengedrückt“. Die tetraedrische Umgebung der B-Atome geht dabei verloren und es kommt zu den oben angegebenen Koordinationsverhältnissen. In Abb. 1 werden die beiden Strukturen gegenübergestellt.

Die entsprechenden Bariumverbindungen BaCuP ($a = 423,9$ pm, $c = 900,6$ pm), BaCuAs, BaAgP

und BaAgAs kristallisieren gemäß den oben genannten Voraussetzungen für die Bildung der Ni₂In-Struktur ebenfalls in diesem Typ, während die auch hexagonal kristallisierenden Verbindungen CaAgP ($a = 704,5$ pm, $c = 417,4$ pm) und CaAgAs ($a = 720,4$ pm, $c = 427,0$ pm) erwartungsgemäß eine andere Struktur aufbauen. Über die genannten Verbindungen soll in Kürze berichtet werden.

Herrn Prof. Dr. H.-U. Schuster danke ich sehr herzlich für die großzügige Förderung dieser Arbeiten. Für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln danken wir dem Herrn Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen.

-
[1] A. Mewis und P. Blumstengel, Z. Naturforsch. 33b, 671 (1978). [2] B. Eisenmann, G. Cordier und H. Schäfer, Z. Naturforsch. 29b, 457 (1974). [3] C. Tiburtius und H.-U. Schuster, Z. Naturforsch. 32b, 1133 (1977). [4] H. Nowotny und K. Bachmayer, Monatsh. Chem. 81, 488 (1950). [5] G. Schroeder und H.-U. Schuster, Z. Naturforsch. 30b, 978 (1975).	[6] A. El Maslout, J. P. Motte, A. Courtois und C. Gleitzer, J. Solid State Chem. 15, 213 (1975). [7] C. Tiburtius und H.-U. Schuster, Z. Naturforsch. 32b, 116 (1977). [8] H. Kahlert und H.-U. Schuster, Z. Naturforsch. 31b, 1538 (1976). [9] G. Savelsberg und H. Schäfer, Z. Naturforsch. 33b, 370 (1978). [10] R. Vogel und H.-U. Schuster, unveröffentlicht. [11] P. Klüfers und A. Mewis, Z. Naturforsch. 32b, 753 (1977).