AB_2X_2 -Verbindungen im $CaAl_2Si_2$ -Typ, VII [1]

Zur Struktur der Verbindungen $SrZn_2As_2$, $SrCd_2As_2$ und $YbMnCuP_2$

AB_2X_2 Compounds with the $CaAl_2Si_2$ Structure, VII [1]

The Crystal Structure of $SrZn_2As_2$, $SrCd_2As_2$, and $YbMnCuP_2$

Albrecht Mewis*

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

Z. Naturforsch. **35b**, 939–941 (1980); eingegangen am 24. März 1980

Ternary Compounds, Arsenides, Phosphide, Crystal Structure

The compounds $SrZn_2As_2$, $SrCd_2As_2$, and $YbMnCuP_2$ have been prepared and their structures determined. They are isotypic and crystallize trigonally in a $CaAl_2Si_2$ -type structure (space group $P\bar{3}m1$) with the lattice constants:

$SrZn_2As_2$	$a = 422,3(1)$ pm,	$c = 726,8(1)$ pm,
$SrCd_2As_2$	$a = 445,2(1)$ pm,	$c = 741,6(1)$ pm,
$YbMnCuP_2$	$a = 394,9(1)$ pm,	$c = 648,4(1)$ pm.

Die ternären AZn_2X_2 - und ACd_2X_2 -Verbindungen ($A = Ca, Sr, Ba$; $X = P, As, Sb$) kristallisieren in der trigonalen $CaAl_2Si_2$ -Struktur [2–5], soweit nicht die relative Größe des A -Elementes zur Ausbildung der $BaCu_2S_2$ - oder $ThCr_2Si_2$ -Struktur mit einer von dem trigonalen Strukturtyp abweichenden Verknüpfung der BX_4 -Tetraeder führt [5, 6]. Dies steht im Einklang mit den von uns vor einiger Zeit erarbeiteten Bedingungen, an die das Auftreten der $CaAl_2Si_2$ -Struktur gebunden ist [2]. Die Reihe der möglichen Verbindungen mit der Stöchiometrie AZn_2X_2 bzw. ACd_2X_2 konnten wir mit $SrZn_2P_2$, $SrCd_2P_2$, $BaCd_2P_2$, $BaCd_2As_2$ [4], $SrZn_2As_2$ und $SrCd_2As_2$ soweit ergänzen, daß nur noch die entsprechenden Wismutverbindungen fehlen. Über $SrZn_2As_2$ und $SrCd_2As_2$ wird im folgenden berichtet.

Ferner konnten wir inzwischen mit $EuZn_2P_2$ und $YbZn_2P_2$ erstmals zwei Verbindungen mit $CaAl_2Si_2$ -Struktur vorstellen, in welchen ein Seltenerdmetall die Position des A -Elements einnimmt [1]. Entsprechende Verhältnisse waren beim Ersatz des Zinks durch Mangan zu erwarten; hier führten die Untersuchungen in der Tat zu den Verbindungen $EuMn_2P_2$, $EuMn_2As_2$ und $YbMn_2As_2$, über die vor Abschluß unserer Arbeiten von Rühl und Jeitschko [7] berichtet wurde. An dieser Stelle wird deshalb nur die in Analogie zum trigonalen $YbZnCuP_2$ [1] von uns dargestellte Verbindung $YbMnCuP_2$ beschrieben.

Darstellung und Eigenschaften

Zur Darstellung von $SrZn_2As_2$ und $SrCd_2As_2$ wurde das jeweilige Elementgemenge im Korundtiegel unter einer Argonschutzgasatmosphäre für 10 h auf 1000 °C erhitzt, anschließend fein zerrieben und noch ein- bis zweimal 15–20 h bei 1100 °C getempert. Mit unseren Bemühungen, auf entsprechende Weise $YbMn_2P_2$ darzustellen, das sich nach unseren Vorstellungen ebenso problemlos wie $YbMn_2As_2$ bilden sollte, hatten wir wie auch Rühl und Jeitschko [7] keinen Erfolg. Die Röntgenpulveraufnahmen der Proben waren mehrphasig und zeigten in erster Linie Reflexe von YbP. Es gelang jedoch, in Analogie zu der Mischkristallreihe $YbZn_2P_2$ – $YbZnCuP_2$, über die wir kürzlich berichteten [1], als entsprechendes Endglied die Verbindung $YbMnCuP_2$ darzustellen. Dazu wurde das Elementgemenge 10 h auf 1000 °C erhitzt und nach dem Zerreiben zweimal je 15 h bei 1100 °C getempert. $SrZn_2As_2$, $SrCd_2As_2$ und $YbMnCuP_2$ werden auf diese Weise als kristalline, metallisch grau-schwarz glänzende Pulver erhalten, die gegen Luft und Feuchtigkeit unempfindlich sind, von verd. Mineralsäuren jedoch zersetzt werden. Da weder in früheren Fällen noch bei der Präparation dieser Verbindungen eine Reaktion der eingesetzten Elemente mit dem Tiegelmaterial festgestellt werden konnte, wurde auf eine analytische Überprüfung der angegebenen Zusammensetzungen verzichtet.

Strukturbestimmung

Die drei Verbindungen sind nach Einkristalluntersuchungen isotyp und kristallisieren trigonal. Ihre Röntgenpulverdiagramme zeigen die für die $CaAl_2Si_2$ -Struktur typische Reflexfolge und lassen sich analog den bereits bearbeiteten Verbindungen

* Sonderdruckanforderungen an Dr. Albrecht Mewis.
0340-5087/80/0800-0939/\$ 01.00/0

dieses Strukturtyps indizieren. Die Gitterkonstanten wurden aus Guinieraufnahmen durch Ausgleichsrechnung ermittelt und ergaben folgende Werte (Standardabweichung 0,1 pm):

	a [pm]	c [pm]	c/a
$SrZn_2As_2$	422,3	726,8	1,721
$SrCd_2As_2$	445,2	741,6	1,666
$YbMnCuP_2$	394,9	648,4	1,642

Eine nennenswerte Phasenbreite wurde weder bei den beiden Strontiumverbindungen noch bei $YbMnCuP_2$ beobachtet, für das durchaus ein Homogenitätsgebiet in Richtung auf die Zusammensetzung $YbMn_2P_2$ erwartet werden konnte. Statt dessen traten bereits bei Präparaten der Zusammensetzung $YbMn_{1,1}Cu_{0,9}P_2$ schwache Fremdreﬂexe auf, die bei weiterem Ersatz des Kupfers durch Mangan stärker hervortraten, während die Gitterkonstanten der trigonalen Verbindung praktisch unverändert blieben ($YbMn_{1,25}Cu_{0,75}P_2$: $a = 395,0$ pm, $c = 648,6$ pm).

Tab. I. Daten zur Struktur. Raumgruppe $P\bar{3}m1$; $1A$ in $1a$ (0, 0, 0) mit $A = Sr$ bzw. Yb ; $2B$ in $2d$ ($1/3, 2/3, z_B$) mit $B = Zn, Cd$ bzw. $Mn_{0,5}Cu_{0,5}$; $2X$ in $2d$ ($1/3, 2/3, z_X$) mit $X = P$ bzw. As . (In Klammern die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle.)

	$SrZn_2As_2$	$SrCd_2As_2$	$YbMnCuP_2$
Lageparameter			
z_B	0,6280(3)	0,6316(2)	0,6302(4)
z_X	0,2695(2)	0,2506(2)	0,2489(7)
Temperaturfaktoren [pm ²]*			
A			
U_{11}	90(3)	97(2)	70(1)
U_{33}	75(7)	99(6)	56(3)
B			
U_{11}	71(2)	99(1)	91(3)
U_{33}	75(7)	121(4)	90(9)
X			
U_{11}	48(2)	47(2)	58(5)
U_{33}	35(5)	77(5)	30(13)
Kantenlängen des untersuchten Kristalls [10 ⁻² mm]	10, 8, 8	8, 8, 5	8, 5, 3
N_{ref} (N_{ges})	202(304)	234(331)	219(242)
R -Wert	0,040	0,040	0,046

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

Nach den pyknometrisch mit Brombenzol als Sperrflüssigkeit bestimmten Dichten enthalten die Elementarzellen je eine Formeleinheit.

	D_4^{25}	D_{R0} [g/cm ³]	Z
$SrZn_2As_2$	5,47	5,446	1
$SrCd_2As_2$	6,05	6,029	1
$YbMnCuP_2$	6,75	6,702	1

Zur Strukturbestimmung wurden Einkristalle der drei Verbindungen auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Firma Enraf-Nonius vermessen (MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -scan, $\vartheta \leq 40^\circ$, $I \geq 2\sigma(I)$). Absorptionskorrekturen wurden nicht durchgeführt, für die Atomformfaktoren wurden die Werte der neutralen Atome eingesetzt. Die freien z -Parameter der B - und X -Atome konnten, ausgehend von den für $CaZn_2P_2$ [2] gefundenen Werten, mit Hilfe des Programmsystems X-Ray 72 [8] problemlos optimiert werden, wobei in den letzten Verfeinerungszyklen zusätzlich die sekundäre Extinktion berücksichtigt und die Temperaturfaktoren anisotrop aufgespalten wurden. Abschließend berechnete Differenzfouriersynthesen waren konturlos. Die Strukturdaten der drei Verbindungen sind in Tab. I aufgeführt (N_{ref} = Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$, N_{ges} = Gesamtzahl der symmetrieunabhängigen Re-

Abb. 1. Atomanordnung bei AB_2X_2 -Verbindungen mit $CaAl_2Si_2$ -Struktur (mittlere Kreise: A -, kleine Kreise: B -, große Kreise: X -Element).

flexe; es ist der ungewichtete, konventionelle R -Wert über die N_{ref} -Reflexe angegeben).

In Abb. 1 ist die Struktur der untersuchten Verbindungen dargestellt, Atomabstände und Bindungswinkel werden in Tab. II wiedergegeben.

Tab. II. Atomabstände [pm] und Bindungswinkel [°]. Benennungen nach Abb. 1 gemäß $d_{A-X} = d(1, 4)$, $d_{B-X} = d(2, 4)$, $d'_{B-X} = d(3, 4)$, $d_{B-B} = d(2, 3)$. (In Klammern die Standardabweichung der letzten Dezimalstelle.)

		SrZn ₂ As ₂	SrCd ₂ As ₂	YbMnCuP ₂
d_{A-X}	6 ×	312,8 (1)	317,2 (1)	279,3 (3)
η		84,93(3)	89,14(3)	89,96(8)
d_{B-X}	3 ×	254,9 (1)	271,5 (1)	241,1 (2)
d'_{B-X}	1 ×	260,6 (3)	282,6 (2)	247,2 (5)
ϵ		111,83(5)	110,16(4)	109,96(9)
d_{B-B}	3 ×	306,7 (2)	322,8 (1)	283,7 (2)

Diskussion

Die Ergebnisse bestätigen bei Berücksichtigung der bereits untersuchten AZn_2X_2 - bzw. ACd_2X_2 -Verbindungen ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$; $X = \text{P, As}$) [2–5] erneut, daß die Verzerrung der Koordinationspolyeder in der $CaAl_2Si_2$ -Struktur in erster Linie von dem Größenverhältnis der A -Atome zu den B -Atomen abhängt und in weit geringerem Maße von der Größe der X -Atome beeinflusst wird. Die innerhalb einer Verbindungsreihe z. B.

$CaCd_2P_2$ – $SrCd_2P_2$ – $BaCd_2P_2$ steigende Verzerrung wird dabei bereits durch ein wachsendes c/a -Verhältnis angedeutet.

Entsprechend der geringen Radiendifferenz zwischen Mangan und Zink liegen bei $YbMnCuP_2$ praktisch die gleichen Verhältnisse vor wie bei $YbZnCuP_2$ [1]; auch hier stimmt die innerhalb der Fehlergrenzen unverzerrte oktaedrische Koordination der Yb-Atome durch 6 P-Atome im Abstand von 279,3 pm gut mit der ebenfalls oktaedrischen Umgebung der Yb-Atome in YbP (277,7 pm) überein, so daß die Formulierung $Yb^{III}Mn^{II}Cu^I P_2$ gerechtfertigt erscheint. Bei $YbZnCuP_2$ wurde die Oxidationszahl $3+$ von Ytterbium inzwischen durch magnetische Untersuchungen gesichert [9]. Bei $YbMnCuP_2$, wo mit Mangan und Kupfer erstmals zwei B -Elemente mit einer formalen d^5 - und d^{10} -Elektronenkonfiguration gemeinsam auftreten, konnte eine geordnete Verteilung dieser Elemente, die auch wegen der fehlenden Phasenbreite nicht völlig auszuschließen ist, röntgenographisch nicht nachgewiesen werden.

Herrn Prof. Dr. H.-U. Schuster gilt mein herzlicher Dank für die stete Förderung dieser Arbeiten. Dem Herrn Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln.

- [1] 6. Mitteilung: P. Klüfers, A. Mewis und H.-U. Schuster, Z. Kristallogr. **149**, 211 (1979).
- [2] P. Klüfers und A. Mewis, Z. Naturforsch. **32b**, 753 (1977).
- [3] A. Mewis, Z. Naturforsch. **33b**, 382 (1978).
- [4] P. Klüfers, Dissertation, Köln 1978.
- [5] E. Brechtel, G. Cordier und H. Schäfer, Z. Naturforsch. **34b**, 921 (1979).

- [6] P. Klüfers und A. Mewis, Z. Naturforsch. **33b**, 151 (1978).
- [7] R. Rühl und W. Jeitschko, Mat. Res. Bull. **14**, 513 (1979).
- [8] J. M. Stewart, G. J. Kruger, H. L. Ammon, C. Dickinson und S. R. Hall, Report TR-192, University of Maryland, Maryland 1972.
- [9] H. Neumann, Dissertation, Köln 1978.