ABX-Verbindungen mit modifizierter Ni₂In-Struktur

ABX-Compounds with a Modified
Ni₂In Structure

Christa Tomuschat und Hans-Uwe Schuster*

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

Z. Naturforsch. **36b**, 1193–1194 (1981);
eingegangen am 25. Mai 1981

Ternary Europium Prictides, 1A-Elements,
Crystal and Magnetic Data

Ten new compounds were synthesized. They
crystallize with a Ni₂In-type structure (space
group $P6_3/mmc-D_{6h}^4$). Their magnetic behaviour
was investigated in the temperature range from
80 to 290 K.

Ternäre ABX-Verbindungen (A = 2a-Element
oder Europium, B = 1b-Element, X = 5b-Element)
kristallisieren unter bestimmten Voraussetzungen
im hexagonalen Ni₂In-Typ, wie anhand einer Reihe
von Arbeiten gezeigt werden konnte [1–3]. Dabei
werden die Strukturen dieser elektrovalent zu-
sammengesetzten ABX-Verbindungen in erster
Linie vom Radienverhältnis $r_A : r_B$ bestimmt, wobei
neben der aufgefüllten Blende- und Cu₂Sb-Struktur
mit steigendem Radienverhältnis auch Varianten
des anti-PbCl₂-, Fe₂P- und Ni₂In-Typs ausgebildet
werden. Weiterhin ergibt sich bei der Zuordnung
der Valenzen für das B-Element eine kugelsym-
metrische Anordnung der d-Elektronen.

Da das Seltenerd-Element Europium dem Stron-
tium sehr ähnlich ist, konnten auch EuBX-Verbin-
dungen dargestellt werden. Zur Überprüfung der
Oxidationsstufe des Europiums wurden magnetische
Messungen im Temperaturbereich von 80–290 K
durchgeführt.

Darstellung und Eigenschaften

Zur Darstellung der Verbindungen wurden die
Elementgemenge im Verhältnis 1:1:1 in Korund-
tiegeln unter Argon als Schutzgas umgesetzt, wobei
die Proben nach 12–16stdg. Erhitzen auf 1000 °C
fein zerrieben und anschließend 14 h lang bei 1100 °C
getempert wurden. Die Präparate fielen als grau-
blaue, spröde Pulver an, die von Luft und Feuchtig-
keit nicht angegriffen wurden.

Strukturbestimmung

Die Verbindungen sind nach Pulveraufnahmen
beurteilt isotyp und lassen sich in Analogie zu den

bereits bearbeiteten Verbindungen mit Ni₂In-Struk-
tur (Raumgruppe $P6_3/mmc$) [1–3] hexagonal indi-
zieren. Die Gitterkonstanten der Verbindungen
wurden aus Guinier-Aufnahmen mit Silizium als
Eichsubstanz ermittelt.

Verbindung	a [pm]	c [pm]	c/a
EuCuP	412,3	820,0	1,99
EuCuAs [1]	425,4	827,4	1,94
EuCuSb	451,2	854,2	1,89
EuCuBi	462,2	853,6	1,85
EuAgP	439,5	805,7	1,83
EuAgAs	451,6	810,7	1,80
EuAgSb	475,5	828,3	1,74
EuAgBi	487,7	813,9	1,67
EuAuP	431,3	825,8	1,91
EuAuAs	444,5	828,5	1,86
EuAuSb	466,9	848,6	1,82

Repräsentativ für die Verbindungsreihe wurde
von EuAgAs eine Strukturrechnung durchgeführt.
Für die Intensitätsmessungen wurde zur Vermei-
dung von Absorptionseffekten ein Einkristall ge-
eigneter Abmessungen ausgesucht, der auf einem
automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der
Firma ENRAF-NONIUS vermessen wurde (Gra-
phitmonochromator, MoK α -Strahlung, $\omega/2\theta$ -scan,
 $\theta \leq 40^\circ$).

Nach der Datenreduktion standen 76 Reflexe mit
 $I \geq 2\sigma(I)$ zur Verfügung. Zur Strukturrechnung
wurden das least-squares-Programm ORFLS [4] so-
wie Programme des X-Ray-72-Systems [5] heran-
gezogen. Mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle
konnte folgende Punktlagenbesetzung in der Raum-
gruppe Nr. 194 $P6_3/mmc-D_{6h}^4$ angenommen werden:

2 Eu in (a)	0 0 0
2 Ag in (d)	1/3 2/3 3/4, 2/3 1/3 1/4
2 As in (c)	1/3 2/3 1/4, 2/3 1/3 3/4

Als anisotrope Temperaturfaktoren* wurden fol-
gende Werte erhalten:

	Eu [pm ²]	Ag [pm ²]	As [pm ²]
$U_{11} = U_{22} = 2 U_{12}$	70	55	17
U_{33}	135	386	93
$U_{13} = U_{23} = 0$			

* Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:
exp. — $[2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} +$
 $2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23})]$.

Der R-Wert betrug 0,06.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H.-U. Schu-
ster.

Beschreibung der Struktur

Die Atomanordnung bei der Verbindung EuAgAs entspricht jener der Ni_2In -Struktur, wobei die Ni-Atome durch Europium und Silber ersetzt sind. Das Europium ist in planaren, sich jeweils im Abstand von $c/2$ wiederholenden Schichten angeordnet. In den Mittelpunkten der dadurch gebildeten trigonalen Prismen befinden sich abwechselnd je ein Ag- und ein As-Atom. Dadurch werden planare Sechsecknetze gebildet, die so im Abstand von $c/2$ übereinander geordnet sind, daß ein Ag-Atom über einem As-Atom zu liegen kommt und umgekehrt.

Magnetische Untersuchungen

Das Europium besetzt in den hier beschriebenen Verbindungen die Positionen des A-Elements, die sonst von Ca und Sr eingenommen werden.

Um die Zweiwertigkeit des Europiums in den hier vorgestellten Verbindungen zu überprüfen, wurden die Suszeptibilitäten mittels einer Faraday-Magnetwaage bestimmt. Die Messungen ergaben, daß innerhalb des Temperaturbereichs von 80–290 K die Verbindungen paramagnetisch sind und dem

Curie-Weiss-Gesetz folgen. Das jeweils ermittelte magnetische Moment zeigt, daß Europium in sämtlichen Verbindungen als Eu^{2+} vorliegt:

	μ [μ_B]	θ [K]
EuCuP	7,64	41
EuCuAs	7,67	28
EuCuSb	7,72	7
EuCuBi	7,65	— 13
EuAgP	7,52	20
EuAgAs	7,45	19
EuAgSb	7,62	2
EuAgBi	7,39	— 4
EuAuP	7,68	22
EuAuAs	7,57	11
EuAuSb	7,60	6

Der theoretische Wert für Eu^{2+} beträgt 7,94 μ_B .

Für die Förderung unserer Arbeiten danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie.

- [1] A. Mewis, Z. Naturforsch. **33b**, 983 (1978).
- [2] A. Mewis u. P. Blumstengel, Z. Naturforsch. **33b**, 671 (1978).
- [3] B. Eisenmann, G. Cordier u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. **29b**, 457 (1974).

- [4] W. R. Busing, K. O. Martin u. M. A. Levy, Oak Ridge 1962.
- [5] J. M. Steward, G. J. Kruger, H. L. Ammon, C. Dickinson u. R. S. Hall, Report TR-192, University of Maryland, Maryland 1972.