Magnetische Eigenschaften von AB_2X_2 -Verbindungen im $CaAl_2Si_2$ -Typ

Magnetic Properties of AB_2X_2 Compounds with the $CaAl_2Si_2$ Structure

Gerhard Zwiener, Hermann Neumann und Hans-Uwe Schuster*

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

Z. Naturforsch. **36b**, 1195–1197 (1981); eingegangen am 9. Juni 1981

Ternary Intermetallic Compounds, Magnetic Properties

The magnetic susceptibilities of ternary rare earth compounds with the $CaAl_2Si_2$ structure were measured in the temperature range of 80 to 290 K. $YbZn_2Sb_2$ and the compounds $YbZn_{2-x}Cu_xX_2$ ($X = P, As$) with $x < 1$ show intermediate valence behaviour, that is a non-integral occupancy of the 4f shell. Of the compounds $EuZn_2X_2$ ($X = P, As, Sb$) the results for those with $X = P$ or Sb show good agreement with the theoretical values for $Eu(II)$. In $LuZnCuAs_2$ and $RELi_2X_2$ ($RE = Ce, Pr, Nd, Tb$; $X = P, As, Sb, Bi$) the trivalent state of the rare earth atoms can be established. With the exception of $LuZnCuAs_2$ the susceptibilities of all of the investigated compounds follow the CURIE-WEISS law.

Über ternäre AB_2X_2 -Verbindungen im $CaAl_2Si_2$ -Typ mit Lanthanoiden als A-Element und Elementen der 5. Hauptgruppe wurde bereits mehrfach berichtet [1–3]. Dabei vermuteten Klüfers und Mewis, daß eine Voraussetzung für die Bildung der $CaAl_2Si_2$ -Struktur der elektrovalente Aufbau der Verbindungen sei [1]. Die nun durchgeführten Messungen der magnetischen Suszeptibilität gestatten Aussagen über den Valenzzustand der Seltenerd-Atome. Magnetisch untersucht wurden die Verbindungen $YbZn_{2-x}Cu_xX_2$ ($X = P$ [2, 17], As [3, 18]), $YbZn_2Sb_2$ [3], $LuZnCuAs_2$ [3], $EuZn_2X_2$ [3] ($X = P, As, Sb$) sowie $CeLi_2X_2$ ($X = P$ [4], As [14], Sb [5], Bi [5]), $NdLi_2X_2$ ($X = As$ [15], Sb [5]) und $TbLi_2X_2$ ($X = Sb, Bi$).

Darstellung, Eigenschaften und Struktur

Die Darstellung der Eu- und Yb-Verbindungen erfolgte durch Umsetzung der Elementgemenge in Korundtieglern unter Argon als Schutzgas, wobei die Präparate nach 4- bis 24-stdg. Erhitzen auf 1270 K fein zerrieben und anschließend für 2 bis 24 h auf 1170–1270 K erhitzt wurden. Die Verbindungen

sind graue, metallisch glänzende Pulver, die gegen Luft, Wasser und – mit Ausnahme der Eu-Verbindungen – auch gegen verd. Mineralsäuren beständig sind.

Die Ce-, Pr-, Nd- und Tb-Verbindungen mit Lithium als B-Element wurden durch 24- bis 48-stdg. Reaktion der Elementgemenge in Tantaltiegeln bei 870–1170 K erhalten. Die Präparate fielen als schwärzliche, luft- und hydrolyseempfindliche Pulver an. Sämtliche Verbindungen kristallisieren im $CaAl_2Si_2$ -Typ.

Magnetische Untersuchungen

Nach der FARADAY-Methode wurde die magnetische Suszeptibilität im Temperaturbereich zwischen 80 und 290 K bestimmt. Die untersuchten Verbindungen folgen in diesem Bereich – mit Ausnahme von $LuZnCuAs_2$ – dem CURIE-WEISS-Gesetz.

In den Mischkristallreihen $YbZn_{2-x}Cu_xX_2$ ($X = P, As$) müßten bei elektrovalentem Aufbau die Verbindungen mit $x=1$ Yb(III)- und die mit $x=0$ Yb(II)-Atome enthalten. Wie Tab. I zeigt, in der die magnetischen Eigenschaften sowie kristallchemische Daten dieser Verbindungen zusammengestellt sind, nimmt das magnetische Moment der Yb-Atome in beiden Mischkristallreihen mit steigendem x zu, während die Gitterkonstanten kleiner werden. Der Anteil von Yb(III) auf den Yb-Gitterplätzen wurde aus den experimentell bestimmten magnetischen Momenten durch Vergleich mit den theoretischen Werten rechnerisch ermittelt ($g[J(J+1)]^{1/2}\mu_B(Yb^{3+}) = 4,54\mu_B$; $g[J(J+1)]^{1/2}\mu_B(Yb^{2+}) = 0\mu_B$). Damit zeigen die magnetischen Messungen an den Yb-Verbindungen, daß nur in $YbZnCuP_2$ und $YbZnCuAs_2$, den Endgliedern der Mischkristallreihe, Yb(III)-Atome vorliegen. Bei allen anderen Verbindungen deuten die Messungen auf eine nicht-ganzzahlige Besetzung der 4f-Schale, also auf Zwischenvalenzverhalten des Yb hin. Das gegenüber dem theoretischen Wert für Yb^{3+} um $0,17\mu_B$ erhöhte Moment von $YbZnCuP_2$ ist wahrscheinlich auf Verunreinigungen durch Yb_2O_3 zurückzuführen [6]. Die Strukturbestimmung an $YbZnCuP_2$ ergab eine Yb–P-Bindungslänge von 278,8 pm [2] und stimmt damit gut mit dem entsprechenden Wert für YbP (277,7 pm) [7] überein. Im Ytterbiumphosphid kommt dem Yb-Atom nach Suszeptibilitätsmessungen ein effektives magnetisches Moment von $4,85\mu_B$ zu, was auf Yb(III) schließen läßt [8]. Auch in der As-Reihe führt die schrittweise Substitution von Zn durch Cu zu einer Erhöhung des Anteils von Yb(III) auf den Yb-Gitterplätzen. Allerdings war die Kristallinität der Verbindungen mit $x > 0,5$ nicht gut, und die Röntgendiagramme enthielten zum Teil Fremdreflexe. Vermutlich hat die Verbindung $YbZnCuAs_2$ nicht in reiner Form vorgelegen. Der Wert von 91,8% Yb(III) ist daher zweifelhaft.

$LuZnCuAs_2$ zeigt als einzige der hier untersuchten

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H.-U. Schuster.

Tab. I. Magnetische und kristallchemische Daten der Verbindungen $\text{YbZn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{P}_2$, $\text{YbZn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{As}_2$ und YbZn_2Sb_2 .

	θ_p [K]	μ_{eff} [μ_B]	% Yb(III)	a [pm]	c [pm]	c/a	$V \cdot 10^{-6}$ [pm ³]
$\text{YbZn}_2\text{P}_2^*$	— 65	2,65	56,3	403,5	677,4	1,679	95,51
$\text{YbZn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25}\text{P}_2^*$	— 118	3,39	72,0	401,3	666,9	1,662	92,99
$\text{YbZn}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{P}_2^*$	— 121	3,68	78,1	398,7	657,8	1,650	90,56
$\text{YbZn}_{1,25}\text{Cu}_{0,75}\text{P}_2^*$	— 110	4,53	96,2	396,4	650,9	1,642	88,58
YbZnCuP_2^*	— 108	4,71	100,0	394,6	646,2	1,638	87,14
$\text{YbZn}_2\text{As}_2^*$	— 62	1,96	43,5	416,0	696,1	1,673	104,32
$\text{YbZn}_{1,75}\text{Cu}_{0,25}\text{As}_2^*$	— 205	2,14	47,5	414,1	687,8	1,661	102,14
$\text{YbZn}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{As}_2^*$	— 160	2,01	44,7	411,9	680,5	1,652	99,99
$\text{YbZn}_{1,25}\text{Cu}_{0,75}\text{As}_2^{**}$	— 140	3,82	84,9	409,9	673,7	1,643	98,03
YbZnCuAs_2^{**}	— 114	4,13	91,8				
$\text{YbZn}_2\text{Sb}_2^{**}$	— 108	2,38	52,9	444,4	742,4	1,670	126,97

+ Röntgendiagramm enthält Fremdrefflexe.

++ Wegen schlechter Kristallinität konnte das Röntgendiagramm nicht ausgewertet werden.

* Zur Korrektur des Diamagnetismus und des PAULI-Paramagnetismus wurde bei den P-Verbindungen der Suszeptibilitätswert von YbZnCuP_2 ($-45 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$), bei den As-Verbindungen der von CaZn_2As_2 ($-51,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$) verwendet.

** Die Korrektur bezüglich Dia- und PAULI-Paramagnetismus wurde mit Hilfe des Ionendiamagnetismus aus Literaturangaben durchgeführt [9].

Verbindungen keine lineare Änderung der Suszeptibilität mit der Temperatur, so daß die magnetischen Momente nach der Gleichung $\mu_{\text{eff}} = 2,8278 (\chi_{\text{mol}} \cdot T)^{1/2} \mu_B$ berechnet wurden (Tab. II). Als Mittelwert ergibt sich ein Moment von $0,67 \mu_B$. Die Abweichung vom theoretischen Wert $(g[J(J+1)]^{1/2} \mu_B (\text{Lu}^{3+}) = 0 \mu_B)$ wird vermutlich durch röntgenographisch nicht nachweisbare paramagnetische Verunreinigungen verursacht.

Tab. II. Magnetische Daten der Verbindungen LuZnCuAs_2 sowie EuZn_2X_2 ($\text{X} = \text{P, As, Sb}$).

	θ_p [K]	μ_{eff} [μ_B]
LuZnCuAs_2^*		0,67
$\text{EuZn}_2\text{P}_2^*$	43	7,85
$\text{EuZn}_2\text{As}_2^*$	20	6,89
$\text{EuZn}_2\text{Sb}_2^{**}$	6	7,95

*, ** Siehe Tab. I.

Tab. III. Magnetische und kristallchemische Daten der Verbindungen SELi_2X_2 und SEX ($\text{SE} = \text{Ce, Pr, Nd, Tb}$; $\text{X} = \text{N, P, As, Sb, Bi}$).

	θ_p [K]	μ_{eff} [μ_B]	SE-X-Abstand [pm]	„Wertigkeit“ der SE-Atome
CeLi_2N_2			253 [10]	4 [10]
CeN			251 [11]	3,85 [12]
$\text{CeLi}_2\text{P}_2^{**}$	— 9	2,52	305 [4]	3
CeP			296 [7]	3 [13]
$\text{CeLi}_2\text{As}_2^{**}$	— 12	2,67	307 [14]	3
CeAs			304 [7]	3 [13]
$\text{CeLi}_2\text{Sb}_2^{**}$	— 17	2,63		3
CeSb				3 [13]
$\text{CeLi}_2\text{Bi}_2^{**}$	— 10	2,70		3
CeBi				3 [19]
$\text{PrLi}_2\text{P}_2^{**}$	— 7	3,72	298 [4, 15]	3
PrP			294 [7]	3 [13]
$\text{PrLi}_2\text{As}_2^{**}$	— 11	3,57	313 [15]	3
PrAs			300 [7]	3 [13]
$\text{PrLi}_2\text{Sb}_2^{**}$	— 9	3,75		3
PrSb				3 [13]
$\text{PrLi}_2\text{Bi}_2^{**}$	— 15	3,66		3
PrBi				3 [19]
$\text{NdLi}_2\text{As}_2^{**}$	6	3,61	304 [15]	3
NdAs			299 [7]	3 [16]
$\text{NdLi}_2\text{Bi}_2^{**}$	— 3	3,56		3
NdBi				3 [19]
$\text{TbLi}_2\text{Sb}_2^{**}$	3	9,20		3
$\text{TbLi}_2\text{Bi}_2^{**}$	— 9	9,23		3

Die Röntgendiagramme der ternären P- und As-Verbindungen enthalten Fremdrefflexe.

** Siehe Tab. I.

In EuZn_2P_2 und EuZn_2Sb_2 (Tab. III) stimmt das aus den Suszeptibilitäten berechnete Moment sehr gut mit dem aus den HUNDSchen Regeln für Eu(II) bestimmten Moment überein ($g[J(J+1)]^{1/2} \mu_B(\text{Eu}^{2+}) = 7,94 \mu_B$), für EuZn_2As_2 liegt das gemessene Moment um eine Einheit unter dem theoretischen Wert. Die positiven Zahlenwerte der Curie-Temperaturen weisen auf eine mögliche ferromagnetische Ordnung bei tiefen Temperaturen hin. Messungen bei tieferen Temperaturen werden in Kürze durchgeführt. Insgesamt lassen die Ergebnisse den Schluß zu, daß in den Verbindungen EuZn_2X_2 ($\text{X} = \text{P, As, Sb}$) dem Eu eine $4f^7$ -Konfiguration (Eu(II) -Atome) zukommt. Lediglich bei EuZn_2As_2 ist eine nicht-ganzzahlige Besetzung der $4f$ -Schale des Eu nicht auszuschließen.

Für die Verbindungen SELi_2X_2 ($\text{SE} = \text{Ce, Pr, Nd, Tb}$; $\text{X} = \text{P, As, Sb, Bi}$) sind die Ergebnisse der Suszeptibilitätsmessungen in Tab. III aufgeführt. Ein Vergleich der experimentell ermittelten magnetischen Momente mit den nach den HUNDSchen Regeln bestimmten Momenten für die freien SE^{3+} -

Ionen zeigt bis auf die Tb-Verbindungen gute Übereinstimmung ($g[J(J+1)]^{1/2} \mu_B(\text{Ce}^{3+}) = 2,54 \mu_B$; $g[J(J+1)]^{1/2} \mu_B(\text{Pr}^{3+}) = 3,58 \mu_B$; $g[J(J+1)]^{1/2} \mu_B(\text{Nd}^{3+}) = 3,62 \mu_B$. Bei TbLi_2Sb_2 und TbLi_2Bi_2 ist das magnetische Moment jeweils um eine halbe Einheit niedriger als für Tb(III) erwartet ($g[J(J+1)]^{1/2} \mu_B(\text{Tb}^{3+}) = 9,72 \mu_B$; $g[J(J+1)]^{1/2} \mu_B(\text{Tb}^{4+}) = 7,94 \mu_B$).

Auch eine vergleichende Betrachtung der SE-X-Abstände der ternären mit denen der binären Verbindungen legt die Vermutung nahe, daß die untersuchten Verbindungen SE(III) -Atome enthalten (Tab. III). Aus den magnetischen Untersuchungen wie auch aus einem Vergleich der Atomabstände läßt sich daher ableiten, daß im genannten Temperaturbereich in allen Verbindungen vom Typ SELi_2X_2 formal dreiwertige SE-Atome vorliegen und die Verbindungen somit nicht elektrovalent aufgebaut sind.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Förderung unserer Arbeiten.

-
- [1] P. Klüfers und A. Mewis, Z. Naturforsch. **32b**, 753 (1977).
 - [2] P. Klüfers, A. Mewis und H.-U. Schuster, Z. Kristallogr. **149**, 211 (1979).
 - [3] P. Klüfers, H. Neumann, A. Mewis und H.-U. Schuster, Z. Naturforsch. **35b**, 1317 (1980).
 - [4] A. El Maslout, J.-P. Motte, A. Courtois und C. Gleitzer, C. R. Acad. Sci. Ser. C **280**, 21 (1975).
 - [5] H.-O. Fischer, Dissertation, Köln 1981.
 - [6] J. C. P. Klaase, Dissertation, Amsterdam 1977.
 - [7] A. Iandelli, Rare Earth Research, Arrowhead Research Conf., Lake Arrowhead, Calif. 1960 (Publ. 1961).
 - [8] P. Junod, A. Menth und O. Vogt, Phys. Kondens. Mat. **8**, 323 (1969).
 - [9] L. N. Mulay, Techniques of Chemistry 1, in Weissberger, Rossiter (Hrsg.): Physical Methods of Chemistry IV.
 - [10] D. Halot und J. Flahaut, C. R. Acad. Sc. Paris, Ser. C **1971**, 465.
 - [11] A. Iandelli, Gazz. Chim. Ital. **85**, 881 (1955).
 - [12] G. L. Olcese, J. Phys. F: Metal Phys. **9**, 569 (1979).
 - [13] T. Tsuchida und W. E. Wallace, J. Chem. Phys. **43**, 2885 (1965).
 - [14] H.-U. Schuster und H.-O. Fischer, Z. Naturforsch. **34b**, 1165 (1979).
 - [15] H.-O. Fischer und H.-U. Schuster, Z. Naturforsch. **35b**, 1322 (1980).
 - [16] T. Tsuchida und Y. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn. **26**, 284 (1969).
 - [17] P. Klüfers, Dissertation, Köln 1978.
 - [18] H. Neumann, Dissertation, Köln 1978.
 - [19] T. Tsuchida und W. E. Wallace, J. Chem. Phys. **43**, 2087 (1965).