

AB₂X₂-Verbindungen im CaAl₂Si₂-Typ, V [1]

Zur Struktur der Verbindungen CaMn₂P₂, CaMn₂As₂, SrMn₂P₂ und SrMn₂As₂

AB₂X₂-Compounds with the CaAl₂Si₂ Structure, V [1]

The Crystal Structure of CaMn₂P₂, CaMn₂As₂, SrMn₂P₂, and SrMn₂As₂

Albrecht Mewis

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln

Z. Naturforsch. **33b**, 606–609 (1978); eingegangen am 20. März 1978

Strontium Compounds, Calcium Compounds, Manganese, Phosphides, Arsenides

Four ternary compounds with the formulas CaMn₂P₂, CaMn₂As₂, SrMn₂P₂, and SrMn₂As₂ have been prepared and investigated by X-ray methods. They are isotypic and crystallize trigonally in a CaAl₂Si₂-type structure (space group $P\bar{3}m1-D_{3d}^5$) with the lattice constants:

CaMn ₂ P ₂	$a = 4,096 \pm 0,001 \text{ \AA}$	$c = 6,848 \pm 0,002 \text{ \AA}$
CaMn ₂ As ₂	$a = 4,239 \pm 0,001 \text{ \AA}$	$c = 7,027 \pm 0,003 \text{ \AA}$
SrMn ₂ P ₂	$a = 4,168 \pm 0,001 \text{ \AA}$	$c = 7,132 \pm 0,001 \text{ \AA}$
SrMn ₂ As ₂	$a = 4,306 \pm 0,001 \text{ \AA}$	$c = 7,315 \pm 0,001 \text{ \AA}$

The lattice constants of BaMn₂P₂ and BaMn₂As₂ are given.

Unsere bisherigen Arbeiten über elektrovalent zusammengesetzte ternäre Erdalkaliverbindungen der Zusammensetzung AB₂X₂ (A = Ca, Sr, Ba; B = Zn, Cd; X = P, As, Sb) [1–6] führten unter Einbeziehung entsprechend zusammengesetzter, bereits in der Literatur beschriebener Phasen zu dem Ergebnis, daß solche AB₂X₂-Verbindungen stets dann in der trigonalen CaAl₂Si₂-Struktur kristallisieren sollten, wenn das B-Element bei elektrovalentem Aufbau eine kugelsymmetrische d-Elektronenverteilung (d⁰-, d⁵-, d¹⁰-Konfiguration) besitzt. Bei Erfüllung dieser Voraussetzungen ist ferner das Radienverhältnis $r_A : r_B$ entscheidend für die Möglichkeit, diese Struktur bilden zu können, während die Größe des X-Elementes nur einen geringen Einfluß ausübt. So kristallisieren z.B. CaZn₂X₂, SrZn₂X₂, CaCd₂X₂, SrCd₂X₂ (X = P, As, Sb) [1, 3, 4, 6] und BaCd₂P₂ [6] in dem trigonalen CaAl₂Si₂-Typ, BaZn₂P₂ und BaZn₂As₂ bilden dagegen andere Strukturtypen [5].

Bei den bisher von uns untersuchten Verbindungen besitzt das B-Element mit Zink bzw. Cadmium bei elektrovalentem Aufbau eine d¹⁰-Konfiguration. Mit den Verbindungen CaMn₂P₂, CaMn₂As₂, SrMn₂P₂ und SrMn₂As₂ werden nun Vertreter des CaAl₂Si₂-Typs vorgestellt, die mit dem Mangan für B ein Element mit d⁵-Konfiguration enthalten.

Darstellung, Eigenschaften und Analyse

Zur Darstellung der vier Verbindungen wurden die Elementgemenge in Korundtiegeln unter Argon 10 h auf 900 °C erhitzt und nach dem Homogenisieren noch zweimal 14 h bei 1100 °C getempert, wobei die Temperatur für ca. 4 h auf 1200 °C gesteigert wurde. Die Proben fielen dabei als kristalline, metallisch glänzende, grau-schwarze Pulver an, die gegen Luft und Feuchtigkeit beständig sind, von Mineralsäuren jedoch zersetzt werden.

Zur Analyse wurden die Präparate in konz. Salpetersäure gelöst. Calcium und Strontium wurden flammenphotometrisch, Mangan mit Hilfe der Atomabsorption und Phosphor spektralphotometrisch als Phosphat nach der Vanadat-Molybdatmethode bestimmt. Die Arsenanalyse erfolgte ebenfalls spektralphotometrisch nach der Molybdänblaumethode mit Ascorbinsäure als Reduktionsmittel.

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

Tab. I. Analysenergebnisse in Gew.-%.

Verbindung	Calcium (Strontium)		Mangan		Phosphor (Arsen)	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
CaMn ₂ P ₂	18,91	18,9	51,86	51,4	29,23	29,1
CaMn ₂ As ₂	13,37	13,4	36,65	36,6	49,98	49,2
SrMn ₂ P ₂	33,77	33,6	42,35	41,9	23,88	23,7
SrMn ₂ As ₂	25,23	24,8	31,63	31,4	43,14	42,8

Strukturbestimmung

Die Verbindungen CaMn₂P₂, CaMn₂As₂, SrMn₂P₂ und SrMn₂As₂ sind nach Einkristalluntersuchungen isotyp und kristallisieren trigonal, ihre Röntgenpulverdiagramme lassen sich analog den entsprechenden Zinkverbindungen [4] indizieren. Die bereits in der Reflexfolge und der Abstufung der Intensitäten angedeutete Isotypie dieser vier Verbindungen mit den bisher von uns untersuchten, in der trigonalen CaAl₂Si₂-Struktur kristallisierenden Phasen wurde durch Strukturbestimmungen bestätigt. Die Gitterkonstanten wurden aus Guinier-Aufnahmen durch Ausgleichsrechnung ermittelt. Nach den pyknometrisch mit Brombenzol als Sperrflüssigkeit bestimmten Dichten enthält die Elementarzelle jeweils 1 Formeleinheit. Die Röntgendaten und Dichtewerte der Verbindungen sind in Tab. II aufgeführt.

Zur Strukturbestimmung wurde ein Einkristall

vom CaMn₂P₂ mit einem Vierkreis-Diffraktometer CAD 4 der Firma ENRAF-NONIUS vermessen, die Reflexintensitäten der übrigen drei Verbindungen wurden mit einem Zweikreis-Diffraktometer (STOE-Stadi-2) ermittelt (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 freien z-Parameter der Mn- und X-Atome wurden, ausgehend von den für das CaZn₂P₂ [4] gefundenen Werten, unter Einbeziehung isotroper Temperaturfaktoren verfeinert. Dazu wurden das least-squares-Programm ORFLS [7] und Programme des X-Ray-Systems (Version 72) [8] herangezogen, wobei alle Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ berücksichtigt wurden. Abschließend gerechnete Differenzfouriersynthesen waren konturlos. Die Strukturdaten der vier Verbindungen sind in Tab. III aufgeführt.

Tab. II. Röntgendaten und Dichtewerte.

	CaMn ₂ P ₂	CaMn ₂ As ₂	SrMn ₂ P ₂	SrMn ₂ As ₂
Gitterkonstanten [Å]	$a = 4,096(1)$ $c = 6,848(2)$ $c/a = 1,67$	$a = 4,239(1)$ $c = 7,027(3)$ $c/a = 1,66$	$a = 4,168(1)$ $c = 7,132(1)$ $c/a = 1,71$	$a = 4,306(1)$ $c = 7,315(1)$ $c/a = 1,70$
Dichte				
D ₄ ²⁵	3,60	4,53	4,00	4,82
D _{R0} [g/cm ³]	3,54	4,55	4,01	4,91
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	1	1	1	1

In den Klammern sind in den Tabn. II–IV die Standardabweichungen in Einheiten der jeweils letzten Stelle angegeben.

Tab. III. Daten zur Struktur.

	CaMn ₂ P ₂	CaMn ₂ As ₂	SrMn ₂ P ₂	SrMn ₂ As ₂
Raumgruppe	P $\bar{3}$ m1–D _{3d} ³			
Besetzte Punktlagen	1a (0, 0, 0) und 2d (1/3, 2/3, z)			
Lageparameter und Temperaturfaktoren [Å ²]	1 Ca auf 1a B = 0,60(2)	1 Ca auf 1a B = 0,44(4)	1 Sr auf 1a B = 0,53(8)	1 Sr auf 1a B = 0,81(3)
	2 Mn auf 2d $z = 0,6246(1)$ B = 0,52(1)	2 Mn auf 2d $z = 0,6239(3)$ B = 0,40(3)	2 Mn auf 2d $z = 0,6198(10)$ B = 0,62(11)	2 Mn auf 2d $z = 0,6203(4)$ B = 0,53(3)
	2 P auf 2d $z = 0,2612(2)$ B = 0,52(2)	2 As auf 2d $z = 0,2557(2)$ B = 0,42(2)	2 P auf 2d $z = 0,2726(17)$ B = 0,48(12)	2 As auf 2d $z = 0,2669(2)$ B = 0,39(2)
Größe des untersuchten Kristalls (Kantenlänge in mm/100)	10 × 7 × 5	12 × 12 × 7	10 × 7 × 7	7 × 5 × 4
Zahl der symmetrie-unabhängigen Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	185	258	114	275
R-Wert	0,021	0,052	0,077	0,058

Diskussion

Die in Abb. 1 dargestellte Struktur der untersuchten Verbindungen, die sich von dem *anti*-La₂O₃-Typ ableitet, wird bestimmt von gewellten Sechseringen aus B- und X-Atomen, sowie der Kantenverknüpfung von BX₄-Tetraedern mit je drei gleichartigen Tetraedern. Die Verzerrung der hexagonal dichten Anordnung der X-Atome sowie der BX₄-Tetraeder und AX₆-Oktaeder, die sehr stark von dem Radienverhältnis $r_A : r_B$ abhängt, ist entsprechend bei den hier untersuchten Verbindungen für das SrMn₂P₂ am größten, was bereits durch ein c/a -Verhältnis von 1,71 angedeutet wird. Dies geht aus Tab. IV hervor, in der die Atomabstände und Bindungswinkel wiedergegeben werden.

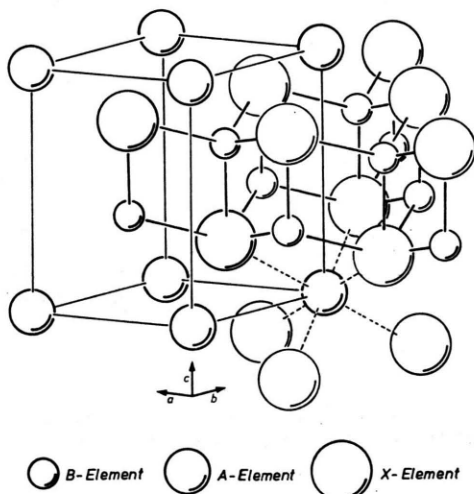


Abb. 1. Atomanordnung bei AB₂X₂-Verbindungen mit CaAl₂Si₂-Struktur (Elementarzelle hervorgehoben).

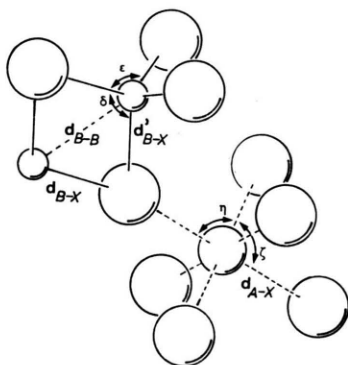


Abb. 2. Atomabstände und Bindungswinkel (Bezeichnung der Atome s. Abb. 1).

Tab. IV. Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] (Benennung nach Abb. 2).

	CaMn ₂ P ₂	CaMn ₂ As ₂	SrMn ₂ P ₂	SrMn ₂ As ₂
d _{A-X}	2,965(1)	3,036(1)	3,093(7)	3,161(1)
η	87,40(2)	88,55(2)	84,68(17)	85,86(2)
ζ	92,60(2)	91,45(2)	95,32(17)	94,14(2)
d _{B-X}	2,491(1)	2,590(1)	2,525(4)	2,619(1)
d' _{B-X}	2,488(1)	2,587(2)	2,476(13)	2,585(3)
δ	108,29(3)	109,08(5)	107,69(29)	108,36(6)
ε	110,63(3)	109,87(4)	111,19(21)	110,56(6)
d _{B-B}	2,916(1)	3,004(2)	2,951(6)	3,046(2)

Die Werte, die sich gut in die von G. Cordier und H. Schäfer [9] für CaMn₂Sb₂, CaMn₂Bi₂ und SrMn₂Sb₂ gefundenen Parameter einreihen, sind mit den für die entsprechenden Zinkverbindungen [4] gefundenen vergleichbar.

Gemäß der relativ geringen Radiendifferenz zwischen Zink und Mangan sollte beim Übergang zum Barium ein BaMn₂P₂ mit einer dem BaZn₂P₂ [5] entsprechenden Struktur gebildet werden. Präparate der Zusammensetzung BaMn₂P₂, die durch Erhitzen der Elemente auf 1100–1200 °C erhalten wurden, fielen als grauglänzende Pulver an, deren Guinier-Aufnahmen in der Tat analog dem BaZn₂P₂ tetragonal ($a = 4,037$ Å, $c = 13,061$ Å) indiziert werden konnten. Die c -Achse ist dabei mit $13,061$ Å gegenüber der des BaZn₂P₂ mit $13,228$ Å deutlich kleiner. Die demnach zu erwartenden kürzeren Bindungsabstände sind vermutlich eine Erklärung dafür, daß auch noch das BaMn₂As₂, wie es die Pulveraufnahmen andeuten, isotyp mit dem BaMn₂P₂ kristallisiert ($a = 4,165$ Å, $c = 13,461$ Å) und keine dem BaZn₂As₂ [5] entsprechende Struktur aufbaut.

Die Eigenschaften und Strukturdaten der beiden Verbindungen BaMn₂P₂ und BaMn₂As₂ sollen in Kürze beschrieben werden.

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

- [1] 4. Mitteilung: A. Mewis, Z. Naturforsch. **33b**, 382 (1978).
- [2] A. Mewis, P. Klüfers und H.-U. Schuster, Z. Naturforsch. **30b**, 132 (1975).
- [3] P. Klüfers und A. Mewis, Z. Naturforsch. **32b**, 353 (1977).
- [4] P. Klüfers und A. Mewis, Z. Naturforsch. **32b**, 753 (1977).
- [5] P. Klüfers und A. Mewis, Z. Naturforsch. **33b**, 151 (1978).
- [6] P. Klüfers und A. Mewis, unveröffentlicht.
- [7] W. R. Busing, K. O. Martin u. H. A. Levy, Oak Ridge 1962.
- [8] J. M. Stewart, G. I. Kruger, H. L. Ammon, C. Dickinson und S. R. Hall, Maryland 1972.
- [9] G. Cordier und H. Schäfer, Z. Naturforsch. **31b**, 1459 (1976).