

**Ternäre Verbindungen in den
Dreistoffsystemen
Calcium-Kupfer-Phosphor (Arsen)**

Ternary Compounds in the Systems
Calcium-Copper-Phosphorus (Arsenic)

Albrecht Mewis und Peter Blumstengel
Institut für Anorganische Chemie
der Universität zu Köln

Z. Naturforsch. **33b**, 671-672 (1978);
eingegangen am 3. März/4. April 1978

Calcium Compounds, Copper, Phosphides,
Arsenides, Crystal Data

By investigations in the systems Ca-Cu-P(As) we found two ternary phases of the formulas CaCuP and CaCuAs, which crystallize in a hexagonal lattice. We suppose a modified Ni_2In -type structure. Some details about a Calcium Copper Phosphide with a $ThCr_2Si_2$ -type structure are given.

Im Rahmen unserer Arbeiten über elektrovalent zusammengesetzte ternäre Erdalkaliphosphide und -arsenide wurden die beiden Verbindungen CaCuP und CaCuAs dargestellt und röntgenographisch untersucht. Die Synthese erfolgte durch Erhitzen der Elementgemenge in Korundtieglern unter Argon. Zur Darstellung von CaCuP wurden die Proben nach einer Vorreaktion bei 1000 °C und anschließendem Homogenisieren noch einmal 10-15 h bei 1100 °C getempert, wobei die Temperatur für 2-3 h auf 1200 °C gesteigert wurde. CaCuAs entsteht bei 48-stündigem Erhitzen des Elementgemenges auf 1000 °C. Beide Verbindungen fallen dabei als grobkristalline, blau-grau schimmernde, spröde Pulver an; dünne Kristallblättchen sind im Durchlicht rubinrot. Die Präparate sind gegen Luftfeuchtigkeit und Wasser stabil, in konz. Mineralsäuren zersetzen sie sich.

Zur Analyse wurden die Proben in einem Gemisch aus konz. HNO_3 und konz. H_2SO_4 gelöst. In den verdünnten Lösungen wurde Calcium gravimetrisch als Oxalat, Kupfer elektrolytisch und Phosphor spektralphotometrisch als Phosphat nach der Vanadat-Molybdat-Methode bestimmt. Die Arsenanalyse erfolgte ebenfalls spektralphotometrisch nach der Molybdänblaumethode mit Ascorbinsäure als Reduktionsmittel. Die Analyse ergab folgende Werte (Gew.-%):

CaCuP

Ber. Ca 29,78 Cu 47,21 P 23,01,
Gef. Ca 29,3 Cu 47,2 P 22,9.

CaCuAs

Ber. Ca 22,45 Cu 35,59 As 41,96,
Gef. Ca 22,1 Cu 35,4 As 41,5.

CaCuP und CaCuAs sind nach Einkristalluntersuchungen isotyp und kristallisieren im hexagonalen Kristallsystem. Die beobachteten Symmetrieebenen führen zu der Laue-Klasse $6/mmm$; ($hh2\bar{h}l$)-Reflexe sowie Reflexe mit $h-k=3n$ treten nur mit $l=2n$ auf, so daß für die Struktur die Raumgruppen $P6_3mc-C_{6v}^4$, $P6_2c-D_{3h}^4$ und $P6_3/mmc-D_{6h}^4$ zur Verfügung stehen. Die Elementarzelle enthält nach der pyknometrisch mit Brombenzol als Sperrflüssigkeit bestimmten Dichte jeweils zwei Formeleinheiten. Die Röntgendaten der Verbindungen - die Gitterkonstanten wurden aus Guinier-Aufnahmen erhalten - und die Dichtewerte sind in Tab. I zusammengefaßt.

Tab. I. Röntgendaten und Dichtewerte der Verbindungen.

	CaCuP	CaCuAs
Kristallsystem	hexagonal	hexagonal
Gitterkonstanten [Å]	$a = 4,055$ $c = 7,803$ $c/a = 1,92$	$a = 4,184$ $c = 7,868$ $c/a = 1,88$
Dichte		
exp.	$D_{425}^{25} = 3,98$	$D_{425}^{25} = 4,91$
theor. [g/cm ³]	$D_{R0} = 4,02$	$D_{R0} = 4,97$
Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle	2	2

Nach der Reflexfolge, der Abstufung der Intensitäten sowie den Abmessungen der Elementarzelle sind CaCuP und CaCuAs isotyp mit den von B. Eisenmann, G. Cordier und H. Schäfer [1] untersuchten Phasen der Zusammensetzung CaCuSb(Bi) bzw. SrCuSb(Bi), die in dem hexagonalen Ni_2In -Typ, einer aufgefüllten NiAs-Struktur, kristallisieren (Raumgruppe $P6_3/mmc-D_{6h}^4$). Danach besetzt Ca die Punktlage (2a) 0, 0, 0, Cu die Punktlage (2d) $1/3, 2/3, 3/4$ und P bzw. As die Punktlage (2c) $1/3, 2/3, 1/4$. Über die ebenfalls in der Ni_2In -Struktur kristallisierenden Verbindungen SrCuP, SrCuAs, SrAgP und SrAgAs soll in Kürze berichtet werden.

In dem System Ca-Cu-P wurde bei der Zusammensetzung $CaCu_2P_2$ durch Umsetzen der Elemente bei 1000 °C und anschließendem 15-20-stündigem Tempern bei 950 °C eine silbergraue, metallisch glänzende Phase erhalten, die nach Einkristalluntersuchungen in einem tetragonal innenzentrierten Gitter ($a = 4,014$ Å, $c = 9,627$ Å; Gitterkonstanten aus Guinier-Aufnahmen) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert. Die Pulveraufnahmen der Verbindung enthalten allerdings stets zusätzlich einige schwache Reflexe, die einer weiteren ternären Phase dieses Dreistoffsystems zuzuordnen sind. Zur Strukturbestimmung

wurde ein Einkristall auf einem 2-Kreis-Diffraktometer (Stoe-Stadi-2) vermessen. Danach kristallisiert CaCu_2P_2 in der ThCr_2Si_2 -Struktur [2] (Raumgruppe $I4/mmm-D_{4h}^{17}$) mit Ca in (2a) 0, 0, 0, Cu in (4d) 0, 1/2, 1/4 und P in (4e) 0, 0, z mit $z = 0,383$.

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

[1] B. Eisenmann, G. Cordier und H. Schäfer, Z. Naturforsch. **29b**, 457 (1974).

[2] Z. Ban u. M. Sikirica, Acta Crystallogr. **18**, 594 (1965).