

CaAgP und CaAgAs – Zwei Verbindungen mit Fe₂P-Struktur

CaAgP and CaAgAs – Two Compounds with the Fe₂P-Structure

Albrecht Mewis

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln

Z. Naturforsch. **34b**, 14–17 (1979); eingegangen am 28. September 1978

Ternary Phosphide, Ternary Arsenide, Calcium, Silver, Crystal Structure

The compounds CaAgP and CaAgAs have been prepared and their structures have been determined. They are isotypic and crystallize in a modified Fe₂P-structure (space group P $\bar{6}$ 2m-D_{3h}³) with the lattice constants:

CaAgP $a = 704,5(1)$ pm, $c = 417,4(1)$ pm,
CaAgAs $a = 720,4(1)$ pm, $c = 427,0(1)$ pm.

Elektrovalent zusammengesetzte ternäre ABX-Verbindungen (A = Alkali- oder Erdalkalielelement; B = Cu, Ag, Zn, Cd oder Be; X = Element der 5. oder 6. Hauptgruppe) kristallisieren bei einem Radienverhältnis $r_A:r_B$ von ca. 1,0–1,5 [1] im allgemeinen in Zinkblende-, Wurtzit- oder Cu₂Sb-Strukturvarianten, in denen das B-Element ideal oder mehr oder weniger verzerrt tetraedisch von X-Atomen umgeben ist. Bei einem darüber hinausgehenden Radienverhältnis wird dagegen in der Regel eine Ni₂In-Variante ausgebildet, in der die tetraedische Koordination der B-Atome aufgehoben ist und statt dessen planare BX-Sechsecknetze mit trigonal prismatischer Umgebung durch A-Atome vorliegen. Im Rahmen unserer Arbeiten über elektrovalent zusammengesetzte ternäre Erdalkaliphosphide und -arsenide mit den Elementen Kupfer und Silber haben wir bisher die Verbindungen CaCuP(As), SrCuP(As), SrAgP(As) [2, 3], BaCuP(As) und BaAgP(As) [4] dargestellt und untersucht, die im Einklang mit dem oben Gesagten in der Ni₂In-Struktur kristallisieren.

Aufgrund des Größenverhältnisses Calcium zu Silber war diese Struktur bei den hier vorgestellten Verbindungen CaAgP und CaAgAs nicht zu erwarten, sondern eine Struktur mit verzerrt tetraedischer Koordination des Silbers durch Phosphor- bzw. Arsenatome. Strukturbestimmungen erschienen daher lohnend.

Darstellung, Eigenschaften und Analyse

Zur Darstellung von CaAgP und CaAgAs wurden die Elementgemenge in Korundtiegeln unter einer

Argonschutzgasatmosphäre 10 h auf 1100 °C erhitzt und nach dem Homogenisieren noch ein- bis zweimal 15–20 h bei 1100 °C getempert, wobei die Temperatur für 2–3 h auf 1200 °C gesteigert wurde. Auf diese Weise werden grobkristalline, metallisch glänzende graue Pulver mit leichtem rötlichen Schimmer erhalten, der beim CaAgP gegenüber dem CaAgAs etwas stärker ausgeprägt ist. Die Verbindungen sind gegen Luftfeuchtigkeit stabil, werden jedoch von verdünnten Mineralsäuren zersetzt.

Zur Analyse wurden die Proben in konz. Salpetersäure gelöst. Calcium wurde gravimetrisch als Oxalat, Silber elektrolytisch und Phosphor spektralphotometrisch als Phosphat nach der Vanadat-Molybdatmethode bestimmt. Die Ermittlung des Arsengehalts erfolgte ebenfalls spektralphotometrisch nach der Molybdänblaumethode mit Ascorbinsäure als Reduktionsmittel.

Die Analyse ergab folgende Werte (Gew.-%):

CaAgP	Ber.	Ca 22,40	Ag 60,29	P 17,31,
	Gef.	Ca 22,2	Ag 59,9	P 17,4.

CaAgAs	Ber.	Ca 17,98	Ag 48,40	As 33,62,
	Gef.	Ca 18,0	Ag 48,1	As 33,2.

Strukturbestimmung

CaAgP und CaAgAs sind nach Einkristalluntersuchungen isotyp und kristallisieren in der hexagonalen LAUE-Klasse 6/mmm. Da keine Auslöschungen beobachtet wurden, stehen für die Struktur die Raumgruppen P $\bar{6}$ 22-D₆¹, P6mm-C_{6v}¹, P $\bar{6}$ m2-D_{3h}¹, P $\bar{6}$ 2m-D_{3h}³ und P6/mmm-D_{6h}¹ zur Verfügung. Zur Gitterkonstantenbestimmung wurden Guinier-Aufnahmen herangezogen. Nach den pyknometrisch mit Brombenzol als Sperrflüssigkeit bestimmten Dichten enthalten die Elementarzellen je 3 Formeleinheiten. In Tab. I sind die Röntgen-

Sonderdruckanforderungen an Dr. A. Mewis, Institut für Anorganische Chemie, Greinstraße 6, D-5000 Köln 41.

Tab. I. Röntgendaten und Dichtewerte (in Klammern die Standardabweichungen).

	CaAgP	CaAgAs
Kristallsystem	hexagonal	
Gitterkonstanten [pm]	$a = 704,5(1)$ $c = 417,4(1)$ $c/a = 0,59$	$a = 720,4(1)$ $c = 427,0(1)$ $c/a = 0,59$
Zellvolumen [pm ³]	$179,41 \cdot 10^6$	$191,92 \cdot 10^6$
Dichte		
exp.	$D_{45}^{25} = 4,91$	$D_{45}^{25} = 5,76$
theor. [g/cm ³]	$D_{R\bar{6}} = 4,97$	$D_{R\bar{6}} = 5,78$
Zahl der Formel-einheiten in der Elementarzelle	3	3

daten und Dichtewerte der beiden Verbindungen aufgeführt.

Zur Strukturbestimmung wurden Einkristalle vom CaAgP und CaAgAs auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Firma ENRAF-NONIUS vermessen (MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -scan, $\theta \leq 40^\circ$), wobei nur Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ zu den Rechnungen herangezogen wurden. Absorptionseinflüsse blieben unberücksichtigt, als Atomformfaktoren wurden die Werte für neutrale Atome eingesetzt. Aus der Pattersonsynthese ließ

sich die Anordnung der Ag-Atome ableiten und in der Raumgruppe P $\bar{6}2m$ beschreiben, während die Positionen der Ca- und P(As)-Atome nach einer least-squares-Verfeinerung mit Hilfe einer Differenzfouriersynthese bestimmt werden konnten. Die Optimierung der Lageparameter und anisotroper Temperaturfaktoren ergab schließlich die in Tab. II aufgeführten Strukturparameter. Abschließend berechnete Differenzfouriersynthesen waren konturlos.

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Die gefundene Atomverteilung (s. Abb. 1) entspricht dem Fe₂P-Typ [5], wobei die beiden dreizähligen Eisenpunktlagen hier durch Calcium und Silber eingenommen werden. Dabei besetzt das P(1)- bzw. As(1)-Atom das Zentrum eines vom Ca gebildeten trigonalen Prismas mit je einem Ag-Atom über den Seitenflächen, das P(2)- bzw. As(2)-Atom befindet sich im Zentrum eines trigonalen Prismas aus Ag-Atomen mit je einem Ca-Atom über den Seitenflächen, während das Ag verzerrt tetraedrisch von P- bzw. As-Atomen umgeben ist. Die Atomabstände sind in Tab. III angegeben.

Die Koordinationsverhältnisse sind gut mit jenen vergleichbar, die bei den in der hexagonalen Ni₂In-

Tab. II. Daten zur Struktur (in Klammern die Standardabweichungen).

	CaAgP	CaAgAs
Raumgruppe	P $\bar{6}2m$ -D $_{3h}^3$	
Besetzte Punktlagen	1 b (0, 0, 1/2) 2 c (1/3, 2/3, 0)	3 f (x, 0, 0) 3 g (x, 0, 1/2)
Lageparameter und	3 Ca in 3 g 3 Ag in 3 f	3 Ca in 3 g 3 Ag in 3 f
Temperaturfaktoren*	$x = 0,5871(3)$ $x = 0,2505(1)$	$x = 0,5854(5)$ $x = 0,2492(2)$
U ₁₁	58(4) 97(1)	48(8) 89(3)
U ₂₂	46(3) 117(1)	27(5) 111(2)
U ₃₃	61(4) 139(2)	61(9) 142(4)
U ₁₂	23(3) 58(1)	14(5) 56(2)
U ₁₃ = U ₂₃	0 0	0 0
	2 P(1) in 2 c 1 P(2) in 1 b	2 As(1) in 2 c 1 As(2) in 1 b
U ₁₁ = U ₂₂	45(2) 61(4)	27(2) 48(3)
U ₃₃	52(8) 66(11)	42(5) 57(9)
U ₁₂	23(2) 31(4)	14(2) 24(3)
U ₁₃ = U ₂₃	0 0	0 0
Größe des untersuchten Kristalls (Kantenlängen in mm/100)	10 × 8 × 8	10 × 8 × 5
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$; in Klammern: Anzahl aller symmetrieunabhängigen Reflexe	238(258)	247(275)
R-Wert	0,018	0,029

* Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:

$$\exp. [-2\pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^*b^* U_{12} + 2hla^*c^* U_{13} + 2klb^*c^* U_{23})].$$

Die Tabelle enthält die Werte $U_{ij} \cdot 10^4$.

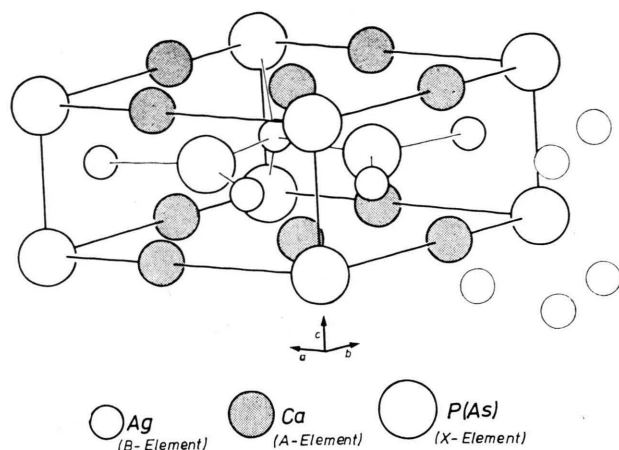


Abb. 1. Atomanordnung bei den Verbindungen CaAgP und CaAgAs (Ursprung um $c/2$ verschoben, Elementarzelle hervorgehoben).

Tab. III. Interatomare Abstände [pm] (in Klammern die Standardabweichungen).

	CaAgP	CaAgAs
Ca – 4 P(As) (1)	297,8(1)	304,3(1)
– 1 P(As) (2)	290,9(2)	298,7(4)
– 2 Ag	315,9(2)	322,9(3)
– 4 Ag	328,6(1)	336,7(2)
– 4 Ca	367,9(1)	375,6(3)
Ag – 2 P(As) (1)	268,8(1)	275,5(1)
– 2 P(As) (2)	273,3(1)	278,9(1)
– 2 Ag	305,7(1)	310,9(2)
– 2 Ca	315,9(2)	322,9(3)
– 4 Ca	328,6(1)	336,7(2)
P(As) (1) – 6 Ca	297,8(1)	304,3(1)
– 3 Ag	268,8(1)	275,5(1)
P(As) (2) – 6 Ag	273,3(1)	278,9(1)
– 3 Ca	290,9(2)	298,7(4)

Struktur kristallisierenden ABX-Verbindungen beobachtet werden. Der Unterschied zwischen den beiden Strukturen besteht im wesentlichen darin, daß bei den im Ni₂In-Typ kristallisierenden Verbindungen die von dem relativ großen A-Element gebildeten trigonalen Prismen die kleineren B- und X-Atome zu ebenen Sechsecknetzen „zusammen-drücken“, wobei die B- und X-Atome die Zentren der trigonalen Prismen besetzen. Bei den in der Fe₂P-Struktur kristallisierenden Verbindungen CaAgP und CaAgAs können dagegen die P(2)- bzw. As(2)-Atome aufgrund der Größenverhältnisse zwischen Ca und Ag die Ebene der BX-Sechsecknetze verlassen. Dadurch ergibt sich die verzerrte tetraedrische P(As)-Umgebung der nun zu trigonalen Prismen zusammengedrängten Ag-Atome (s. auch

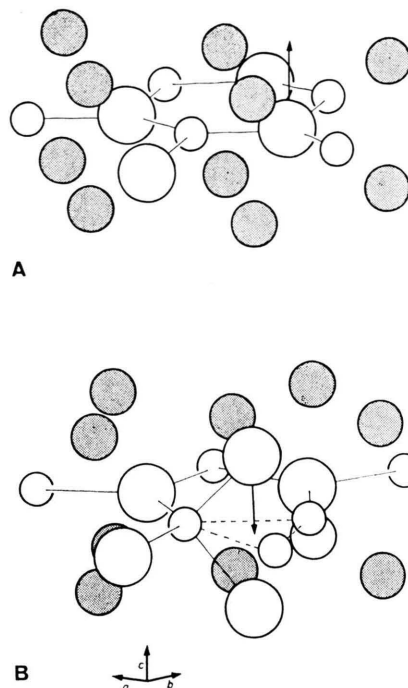


Abb. 2. Atomanordnung (Ausschnitt) bei ABX-Verbindungen mit A) Ni₂In- und B) Fe₂P-Struktur (Bezeichnung der Atome s. Abb. 1).

Abb. 2). CaAgP und CaAgAs fügen sich damit in die Reihe elektrovalent zusammengesetzter ABX-Verbindungen ein, für die mit fallendem Radienverhältnis $r_A:r_B$ in steigendem Maße eine tetraedrische Koordinierung des B-Elements durch X-Atome zu erwarten ist. Wird nun das Ca durch das größere Sr ersetzt, geht die Tetraederkoordinierung dadurch verloren, daß auch die P(2)- bzw. As(2)-Atome aus der Ebene des Erdalkalimetalls heraus in die planaren BX-Sechsecknetze „gedrückt“ werden, wie sie bei den in der Ni₂In-Variante kristallisierenden Verbindungen SrAgP und SrAgAs [3] vorliegen. In Abb. 2 werden die entsprechenden Ausschnitte der Ni₂In- und Fe₂P-Struktur einander gegenübergestellt. Die eingezeichneten Pfeile deuten dabei an, in welcher Weise die Lage des X-Atoms durch die Größe der A- und B-Atome beeinflusst wird.

Herrn Prof. Dr. H.-U. Schuster gilt mein herzlichster Dank für die wertvolle Unterstützung dieser Arbeiten. Für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln danken wir dem Herrn Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen.

-
- | | |
|--|---|
| <p>[1] C. Tiburtius und H.-U. Schuster, Z. Naturforsch. 32b, 1133 (1977).</p> <p>[2] A. Mewis und P. Blumstengel, Z. Naturforsch. 33b, 671 (1978).</p> | <p>[3] A. Mewis, Z. Naturforsch. 33b, 983 (1978).</p> <p>[4] A. Mewis, unveröffentlicht.</p> <p>[5] S. Rundquist und F. Jellinek, Acta Chem. Scand. 13, 425 (1959).</p> |
|--|---|