

Darstellung und Kristallstruktur von BaMn_2Sb_2 , BaZn_2Sb_2 und BaCd_2Sb_2

Preparation and Crystal Structure of BaMn_2Sb_2 , BaZn_2Sb_2 and BaCd_2Sb_2

Erwin Brechtel, Gerhard Cordier und Herbert Schäfer*

Abteilung II für Anorganische Chemie im Eduard-Zintl-Institut
der Technischen Hochschule in Darmstadt, Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

Z. Naturforsch. **34b**, 921–925 (1979); eingegangen am 19. April 1979

Intermetallic Compounds, Crystal Structure, Ternary Antimonides

The new compounds BaMn_2Sb_2 , BaZn_2Sb_2 and BaCd_2Sb_2 have been prepared and structurally characterized. The crystallographic data are:

BaMn_2Sb_2 : $I4/mmm$, $a = 441.8 \pm 0.6$ pm, $c = 1440 \pm 2$ pm, ThCr_2Si_2 structure,
 BaZn_2Sb_2 : $Pnma$, $a = 1053.9 \pm 0.8$ pm, $b = 450.2 \pm 0.2$ pm, $c = 1163.9 \pm 0.8$ pm,
 BaCu_2S_2 structure,
 BaCd_2Sb_2 : $P\bar{3}m1$, $a = 477 \pm 1$ pm, $c = 808 \pm 2$ pm, $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ structure.

Ternäre Pnictide des Typs AB_2X_2 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$, $B = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}$, $X = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) kristallisieren häufig im $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ -Typ [1–6]. Daß die entsprechenden Ba-Verbindungen den ThCr_2Si_2 -Typ oder den BaCu_2S_2 -Typ ausbilden, wurde mit sterischen Gründen aufgrund des größeren Erdalkaliumatoms erklärt [3]. Um diesen Aspekt auf einer breiteren experimentellen Basis diskutieren zu können, wurden die Verbindungen BaMn_2Sb_2 , BaZn_2Sb_2 und BaCd_2Sb_2 dargestellt und strukturell aufgeklärt.

Darstellung und analytische Charakterisierung

Zur Darstellung wurden stöchiometrische Gemenge der Elemente unter Argon als Schutzgas in Korundtiegel aufgeschmolzen. BaMn_2Sb_2 wurde auf 1600 K, BaCd_2Sb_2 und BaZn_2Sb_2 auf 1300 K erhitzt und innerhalb von 10 h auf Raumtemperatur abgekühlt. BaMn_2Sb_2 bildet plattig kristallisierte Reguli mit metallisch spiegelnden Einkristallen, die sehr weich und duktil sind. Unter geringster mechanischer Beanspruchung verbiegen sie sich plastisch. Zur röntgenographischen Untersuchung wurden daher frei gewachsene Einkristalle in lunkerförmigen Einschlüssen in Kunstharz eingegossen. Im Falle des BaZn_2Sb_2 und BaCd_2Sb_2 entstanden dagegen metallisch graue, glänzende, spröde Reguli, aus denen unregelmäßig begrenzte Einkristalle gebrochen werden konnten. Die drei Verbindungen waren gegenüber feuchter Luft empfindlich und wurden daher unter trockenem Paraffinöl gehand-

habt. Von allen Verbindungen wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen angefertigt, die sich mit den aus den Einkristalluntersuchungen ermittelten Gitterkonstanten quantitativ indizieren ließen und auch im Intensitätsgang sehr gute Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Pulverdiagrammen zeigten. Analysen und Dichtebestimmungen konnten daher mit Proben, die aus den Reguli gebrochen waren, durchgeführt werden. Barium wurde dabei atomabsorptionsspektrometrisch, Cadmium und Zink komplexometrisch, Mn über MnO_4^- und Sb iodometrisch bestimmt.

Analysenergebnisse (Angaben in Gew.%)

BaMn_2Sb_2 :

Gef.	Ba 27,3	Mn 22,2	Sb 51,5,
Ber.	Ba 28,0	Mn 22,4	Sb 49,6.

BaZn_2Sb_2 :

Gef.	Ba 26,5	Zn 25,0	Sb 48,8,
Ber.	Ba 26,8	Zn 25,6	Sb 47,6.

BaCd_2Sb_2 :

Gef.	Ba 22,1	Cd 37,1	Sb 39,5,
Ber.	Ba 22,7	Cd 37,1	Sb 40,2.

Die Dichten wurden pyknometrisch unter getrocknetem Xylol bestimmt (vgl. Tab. I).

Kristallstrukturbestimmungen

a) BaMn_2Sb_2

Weißenberg ($\text{CuK}\alpha$)- und Precessionaufnahmen ($\text{MoK}\alpha$) eines in Harz eingebetteten Einkristalls zeigten die Lauesymmetrie $4/mmm$ mit der Interferenzbedingung Reflexe hkl nur vorhanden für

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Herbert Schäfer.

$h + k + l = 2n$. Damit waren die Raumgruppen I4₂2, I4mm, I4₂m2 und I4/mmm möglich. Die Gitterkonstanten wurden aus mit halbleiterreinem Siliciumpulver geeichten Guinieraufnahmen bestimmt. Zur Strukturbestimmung wurden die Intensitäten von 110 Reflexen aus integrierten Precessionaufnahmen der $h0l$ -, $h1l$ - und $h2l$ -Serien mit einem Mikrodensitometer vermessen. Symmetrie, Intensitätsverlauf der Reflexe sowie die Gitterkonstanten wiesen auf eine Isotypie zur ThCr₂Si₂-Struktur (Raumgruppe I4/mmm) hin. Ein Modell mit diesen Atomparametern ließ sich nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate in wenigen Zyklen auf einen R -Wert von 0,135 verfeinern, wobei isotrope Temperaturfaktoren eingeführt wurden. Absorptionseinflüsse blieben dabei unberücksichtigt. Die

kristallographischen Daten sind in Tab. I, die wichtigsten Atomabstände in Tab. II zusammengefaßt. Danach liegen in dieser Struktur tetragonale SbMn₄-Pyramiden vor, die über die Mn-Atome der Basis über gemeinsame Kanten zu unendlichen Schichten verbunden sind. Diese Pyramidenschichten sind durch Einfachschichten aus Erdalkaliatomen voneinander getrennt. Während jedoch in den entsprechend zusammengesetzten Siliciden und Germaniden, die häufig in diesem Strukturtyp kristallisieren [8, 9], die Pyramidenspitzen übereinanderliegender Schichten soweit zusammenrücken, daß direkte Si-Si- und Ge-Ge-Bindungen resultieren, beobachtet man in dem hier beschriebenen BaMn₂Sb₂ Sb-Sb-Abstände von 386,2 pm, bei denen direkte Wechselwirkungen nicht mehr diskutiert werden

Tab. I. Kristallographische Daten der Verbindungen BaMn₂Sb₂, BaZn₂Sb₂ und BaCd₂Sb₂. Der isotrope Temperaturfaktor ist definiert als $\exp[-8\pi^2 \cdot U \cdot \sin^2 \theta / \lambda^2]$. (In Klammern die Standardabweichungen.)

	BaMn ₂ Sb ₂	BaZn ₂ Sb ₂	BaCd ₂ Sb ₂
Kristallsystem	tetragonal	orthorhombisch	trigonal
Raumgruppe	I4/mmm-D _{4h} ¹⁷	Pnma-D _{2h} ⁶	P3m1-D _{3d} ^{3a}
Gitterkonstanten [pm]	$a = 441,8 \pm 0,6$ $c = 1440 \pm 2$	$a = 1053,9 \pm 0,8$ $b = 450,2 \pm 0,2$ $c = 1163,9 \pm 0,8$	$a = 477 \pm 1$ $c = 808 \pm 2$
c/a	3,26		1,69
Volumen der EZ [pm ³]	281,07	552,23	159,21
Dichte röntg. [g/cm ³]	5,80	6,15	6,32
Dichte exp. [g/cm ³]	5,84	6,08	6,29
μ [cm ⁻¹]	194,9	238,5	195,8
Zahl der Formeleinheiten	2	4	1
Zahl der unabhängigen Reflexe	110	650	180
R -Wert	0,135	0,075	0,101
Punktlagen und Temperaturfaktoren	2 Ba auf 2a $U = 285(17)$	4 Ba auf 4c $x = 0,2455(3)$ $z = 0,8211(2)$ $U = 168(7)$	1 Ba auf 1a $U = 168(8)$
	4 Mn auf 4d $U = 270(29)$	4 Zn(1) auf 4c $x = 0,0533(5)$ $z = 0,1173(5)$ $U = 183(12)$	2 Cd auf 2d $z = 0,3696(5)$ $U = 199(8)$
	4 Sb auf 4c $z = 0,3659(4)$ $U = 240(12)$	4 Zn(2) auf 4c $x = 0,0936(5)$ $z = 0,5485(5)$ $U = 184(12)$	2 Sb auf 2d $z = 0,7369(5)$ $U = 146(7)$
		4 Sb(1) auf 4c $x = 0,4765(3)$ $z = 0,1639(3)$ $U = 135(7)$	
		4 Sb(2) auf 4c $x = 0,3470(3)$ $z = 0,5357(3)$ $U = 126(7)$	

Tab. II. Atomabstände (pm) in den Verbindungen BaMn₂Sb₂ und BaCd₂Sb₂. (Standardabweichungen in Klammern.)

BaMn ₂ Sb ₂			BaCd ₂ Sb ₂				
	Abstände	Häufigkeit	KZ		Abstände	Häufigkeit	KZ
Ba – Sb	367,3(5)	8 ×		Ba – Sb	347,8(2)	6 ×	
Ba – Ba	441,8	4 ×	12 + 8	Ba – Cd	406,1(3)	6 ×	6 + 12
Ba – Mn	422,4	8 ×		Ba – Ba	477	6 ×	
Mn – Sb	276,9(3)	4 ×		Cd – Sb	288,3(6)	3 ×	
Mn – Mn	312,4	4 ×	4 + 8	Cd – Sb	296,9(6)	1 ×	
Mn – Ba	422,4	4 ×		Cd – Cd	346,7(5)	3 ×	4 + 6
Sb – Mn	276,9(3)	4 ×	8	Cd – Ba	406,1(3)	3 ×	
Sb – Ba	367,3(5)	4 ×		Sb – Cd	288,3(6)	3 ×	
				Sb – Cd	296,9(6)	1 ×	7
				Sb – Ba	347,8(5)	3 ×	

können. Dieses Verhalten ist für die im ThCr₂Si₂-Typ kristallisierenden Pnictide mit d⁵ oder d¹⁰ Elektronenkonfiguration der Übergangselemente charakteristisch. So beträgt der As–As-Abstand im früher beschriebenen BaMn₂As₂ 374,5 pm [6], der P–P-Abstand im BaMn₂P₂ 368,5 pm [3]. Auch diese Abstände sind gegenüber den Abständen, wie sie in den Elementen beobachtet werden, so deutlich aufgeweitet, daß direkte Bindungen ausgeschlossen sind.

b) BaZn₂Sb₂

Einkristallaufnahmen nach dem Weißenberg (CuK α)- und Precessionverfahren (MoK α) zeigten orthorhombische Symmetrie mit den zonalen Interferenzbedingungen, Reflexe *0kl* nur vorhanden für $k+l=2n$ und Reflexe *hk0* nur vorhanden für $h=2n$. Damit sind die Raumgruppen Pnma–D_{2h}¹⁶ bzw. Pna2₁–C_{2v}⁹ möglich. Gitterkonstanten und Symmetrie wiesen auf eine Isotypie zum BaCu₂S₂ (Raumgruppe Pnma) hin. Zur Strukturbestimmung wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (StoeStadi IV, Graphitmonochromator MoK α) die Gitterkonstanten optimiert und die Intensitäten von 2601 Reflexen im Bereich $5 \leq 2\theta \leq 55^\circ$ gemessen. Nach Einführung einer Kugelabsorptionskorrektur und Mittelung über die symmetrieäquivalenten Reflexe verblieben 650 unabhängige Intensitätswerte. Ein Modell mit den Atomparametern des BaCu₂S₂ [7] ließ sich nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf einen R-Wert von 0,075 verfeinern (Tab. I). Wegen der nur annähernd korrigierten Absorption wurden isotrope Temperaturfaktoren eingeführt. In dieser Struktur sind die Zn(Cu)-Atome

verzerrt tetraedrisch von Sb(S)-Atomen, die Sb(S)-Atome analog verzerrt tetraedrisch von Zn(Cu)-Atomen umgeben. Es entsteht ein Raumnetzver-

Tab. III. Atomabstände (pm) in der Verbindung BaZn₂Sb₂. (Standardabweichungen in Klammern.)

	Abstände	Häufigkeit	Koordinationszahlen
Ba – Sb(2)	348,9(4)	1 ×	16
–Sb(2)	350,2(4)	2 ×	
–Sb(1)	370,5(4)	2 ×	
–Sb(1)	372,3(4)	2 ×	
–Zn(2)	355,5(4)	1 ×	
–Zn(2)	386,3(6)	2 ×	
–Zn(2)	397,5(6)	1 ×	
–Zn(1)	389,5(6)	2 ×	
–Zn(1)	393,7(6)	2 ×	
–Zn(1)	400,0(6)	1 ×	
Zn(1)–Sb(2)	265,9(6)	2 ×	9
–Sb(2)	281,4(6)	1 ×	
–Sb(1)	267,2(6)	1 ×	
–Ba	389,5(6)	2 ×	
–Ba	393,7(6)	2 ×	
–Ba	400,0(6)	1 ×	
Zn(2)–Sb(2)	267,2(6)	1 ×	8
–Sb(1)	272,4(6)	2 ×	
–Sb(1)	276,3(6)	1 ×	
–Ba	355,5(6)	1 ×	
–Ba	386,3(6)	2 ×	
–Ba	397,5(6)	1 ×	
Sb(1)–Zn(1)	267,2(6)	1 ×	8
–Zn(2)	272,4(6)	2 ×	
–Zn(2)	276,3(6)	1 ×	
–Ba	370,5(4)	2 ×	
–Ba	372,3(4)	2 ×	
Sb(2)–Zn(1)	265,9(6)	2 ×	7
–Zn(1)	281,4(6)	1 ×	
–Zn(2)	267,2(6)	1 ×	
–Ba	348,9(4)	1 ×	
–Ba	350,2(4)	2 ×	

band mit kanalartigen Hohlräumen, in denen die Ba-Ionen lokalisiert sind. Sie haben 7 Antimon- und 9 Zinkatome als nächste Nachbarn, so daß die Koordinationszahl 16 resultiert. Die wichtigsten Atomabstände sind in Tab. III zusammengestellt. Prinzipiell gleicht der Zn-Sb- bzw. Cu-S-Verband der Atomanordnung im ZnS, in dem ebenfalls die Komponenten jeweils tetraedrisch von Partneratomen umgeben sind.

Daß die Verbindungen BaZn₂As₂ [3] und BaZn₂Sb₂ isotyp mit BaCu₂S₂ und BaCu₂Se₂ kristallisieren, wird sicher durch passende Radienverhältnisse begünstigt. Wichtig erscheint uns aber auch der Hinweis, daß die Pnictide mit den Chalkogeniden isoelektronisch sind und daß bei ionogener Aufspaltung nach Ba²⁺(CuS⁻)₂ und Ba²⁺(ZnSb⁻)₂ der anionische Teilverband isoelektronisch und damit isoster zum ZnS ist.

c) BaCd₂Sb₂

Weißenberg (CuK α)- und Precessionaufnahmen (MoK α) eines einkristallinen Regulusbruchstücks zeigten trigonale Symmetrie ohne gesetzmäßige Auslöschungsbedingungen. Als Raumgruppen kommen daher P $\bar{3}m1$, P3m1 und P321 in Frage. Gitterkonstanten, Symmetrie und Intensitätsverlauf wiesen auf eine Isotypie zum Ce₂O₂S-Typ hin. Zur Strukturbestimmung wurden die Gitterkonstanten an einem automatischen Zweikreisdiffraktometer (Stoe Stadi II, Graphitmonochromator, MoK α , ω -scan) optimiert und die Reflexintensitäten vermessen. Nach der Datenreduktion verblieben 180 symmetrieunabhängige Strukturparameter (Winkelbereich $5 \leq 2\theta \leq 60^\circ$). Ein Modell mit den Atomparametern des Ce₂O₂S-Typs (Raumgruppe P $\bar{3}m1$) ließ sich nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate glatt zu einem Richtigkeitsquotienten von 0,101 verfeinern. Es wurden dabei isotrope Temperaturfaktoren eingeführt. Die Absorptionseinflüsse wurden annäherungsweise durch eine Kugelkorrektur berücksichtigt. Die kristallographischen Daten sind in Tab. I, die wichtigsten Atomabstände in Tab. II zusammengefaßt.

Diskussion

In Tab. IV sind die möglichen Verbindungen der allgemeinen Stöchiometrie AB₂X₂ (A = Ca, Sr, Ba, B = Zn, Cd, Mn und X = P, As, Sb, Bi) mit Angabe des Strukturtyps gelistet. Danach wird bei allen Ca-Verbindungen die trigonale Ce₂O₂S-Struktur aus-

Tab. IV. Die Strukturtypen, *c/a*-Verhältnisse und Mol.-Volumina der bisher strukturell untersuchten Verbindungen AB₂X₂ mit A = Ca, Sr, Ba, B = Mn, Zn, Cd und X = P, As, Sb, Bi.

Verbindung	Strukturtyp	<i>c/a</i>	Mol.-Vol. 10 ⁻⁶ (pm ³)
CaMn ₂ P ₂ [5]	Ce ₂ O ₂ S	1,67	99,50
CaMn ₂ As ₂ [5, 6]	Ce ₂ O ₂ S	1,66	109,14
CaMn ₂ Sb ₂ [1]	Ce ₂ O ₂ S	1,65	133,52
CaMn ₂ Bi ₂ [1]	Ce ₂ O ₂ S	1,65	141,84
SrMn ₂ P ₂ [5]	Ce ₂ O ₂ S	1,71	107,30
SrMn ₂ As ₂ [5, 6]	Ce ₂ O ₂ S	1,70	117,07
SrMn ₂ Sb ₂ [1]	Ce ₂ O ₂ S	1,69	138,66
SrMn ₂ Bi ₂	?		?
BaMn ₂ P ₂ [5]	ThCr ₂ Si ₂	3,24	106,05
BaMn ₂ As ₂ [6]	ThCr ₂ Si ₂	3,24	116,32
BaMn ₂ Sb ₂ (*)	ThCr ₂ Si ₂	3,26	140,54
BaMn ₂ Bi ₂	?		?
CaZn ₂ P ₂ [3]	Ce ₂ O ₂ S	1,69	98,69
CaZn ₂ As ₂ [3]	Ce ₂ O ₂ S	1,69	105,16
CaZn ₂ Sb ₂ [4]	Ce ₂ O ₂ S	1,68	127,49
CaZn ₂ Bi ₂	?		?
SrZn ₂ P ₂	?		?
SrZn ₂ As ₂	?		?
SrZn ₂ Sb ₂ [4]	Ce ₂ O ₂ S	1,71	135,32
SrZn ₂ Bi ₂	?		?
BaZn ₂ P ₂ [2]	ThCr ₂ Si ₂	3,29	106,83
BaZn ₂ As ₂ [2]	BaCu ₂ S ₂		115,93
BaZn ₂ Sb ₂ (*)	BaCu ₂ S ₂		138,05
BaZn ₂ Bi ₂	?		?
CaCd ₂ P ₂ [3]	Ce ₂ O ₂ S	1,64	111,38
CaCd ₂ As ₂ [3]	Ce ₂ O ₂ S	1,64	119,96
CaCd ₂ Sb ₂ [4]	Ce ₂ O ₂ S	1,63	142,20
CaCd ₂ Bi ₂	?		?
SrCd ₂ P ₂	?		?
SrCd ₂ As ₂	?		?
SrCd ₂ Sb ₂ [4]	Ce ₂ O ₂ S	1,66	150,21
SrCd ₂ Bi ₂	?		?
BaCd ₂ P ₂	?		?
BaCd ₂ As ₂	?		?
BaCd ₂ Sb ₂ (*)	Ce ₂ O ₂ S	1,69	158,91
BaCd ₂ Bi ₂	?		?

(* = diese Arbeit, ? = Struktur unbekannt.)

gebildet, wobei das jeweilige *c/a*-Verhältnis in sehr charakteristischer Weise von den Komponenten abhängt. Bei konstant gehaltenem Übergangsmetall nimmt mit steigendem Atomgewicht des Pnictids dieses Verhältnis geringfügig ab, im gleichen Sinn ändert es sich auch in der Reihenfolge Zn, Mn, Cd, wenn die sonstigen Partner konstant gehalten werden. Deutliche Effekte werden beim Ersatz der Ca-Atome durch die schweren Erdalkaliatome beobachtet. In der Reihe Ca, Sr, Ba steigt das *c/a*-Verhältnis stark an, in den meisten Fällen ändert sich beim Übergang zur Ba-Verbindung sogar der

Strukturtyp. Die vollständige im Ce₂O₂S-Typ kristallisierende Reihe (Ca, Sr, Ba) Cd₂Sb₂ macht dabei deutlich, daß offensichtlich das Radienverhältnis von Erdalkalimetall- zu Halb- und Übergangsmetallatomen wesentlich ist. Ein Vergleich der experimentellen Molvolumina der Sr-Verbindungen mit denen der Bariumverbindungen in Tab. IV zeigt außerdem, daß mit der Änderung des Strukturtyps jeweils eine Erhöhung der Packungsdichte verbunden ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Vereinigung der Freunde der Technischen Hochschule Darmstadt danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Herrn Dr. Paulus von der Abteilung für Strukturforschung an der Technischen Hochschule Darmstadt sind wir für die Vermessung des BaZn₂Sb₂-Einkristalls am dortigen Vierkreisdiffraktometer zu Dank verpflichtet.

-
- [1] G. Cordier u. H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1459 (1976).
[2] P. Klüfers u. A. Mewis, *Z. Naturforsch.* **32b**, 753 (1977).
[3] P. Klüfers u. A. Mewis, *Z. Naturforsch.* **33b**, 151 (1978).
[4] A. Mewis, *Z. Naturforsch.* **33b**, 382 (1978).
[5] A. Mewis, *Z. Naturforsch.* **33b**, 606 (1978).
[6] E. Brechtel, G. Cordier u. H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **33b**, 820 (1978).
[7] I. E. Iglesias, K. E. Pachali u. H. Steinfink, *J. Solid State Chem.* **9**, 6 (1974).
[8] B. Eisenmann, N. May, W. Müller, H. Schäfer, A. Weiß, J. Winter u. G. Ziegler, *Z. Naturforsch.* **25b**, 1350 (1970).
[9] N. May u. H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **27b**, 864 (1972).