

Neue elektrovalente ternäre Verbindungen des Kaliums mit Magnesium und Elementen der 5. Hauptgruppe

New Ternary Compounds of Potassium with Magnesium and Elements of the 5. Main Group

Rainer Vogel und Hans-Uwe Schuster*

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

Z. Naturforsch. **34b**, 1719–1721 (1979); eingegangen am 14. August 1979

Ternary Potassium Compounds, Crystal Data

The compounds KMgP, KMgAs, KMgSb and KMgBi were prepared and their structures determined by powder and single crystal data. The compounds crystallize in a modified Cu_2Sb type structure, space group $P4/nmm-D_{4h}^2$. The cell parameters are:

KMgP: $a = 444,6$ pm, $c = 754,4$ pm, $c/a = 1,69$,
KMgAs: $a = 454,6$ pm, $c = 771,6$ pm, $c/a = 1,69$,
KMgSb: $a = 481,2$ pm, $c = 820,2$ pm, $c/a = 1,70$,
KMgBi: $a = 488,1$ pm, $c = 838,2$ pm, $c/a = 1,72$.

Über valenzmäßig zusammengesetzte ternäre Kaliumverbindungen der allgemeinen Formel KM_2X mit $M = \text{Zink, Cadmium oder Mangan}$, die als formal „zweiwertig“ anzusehen sind, und $X = \text{Phosphor, Arsen, Antimon oder Wismut}$ wurde schon mehrfach berichtet [1–3], ferner über einige Kriterien für das Auftreten bestimmter Strukturtypen (Cu_2Sb - oder Ni_2In -Variante) [4]. Die Reihe dieser Verbindungen wird nun durch KMgP, KMgAs, KMgSb und KMgBi erweitert, die nach Pulveraufnahmen isotyp sind und in der modifizierten Cu_2Sb -Struktur kristallisieren. Eine Strukturbestimmung wurde an einem gut ausgebildeten KMgSb-Kristall durchgeführt.

Darstellung und Eigenschaften

Zur Synthese wurden Elementgemenge eingesetzt, die in Tantalfingertiegeln unter Argon (Eisenampulle) zunächst 5 h auf 1150 °C erhitzt, dann mehrere Tage bei 800 °C getempert und anschließend innerhalb von 6 h auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Die Verbindungen fielen mit Ausnahme der metallisch grauen Verbindung KMgBi als farbige (KMgP goldgelb, KMgAs hellrot, KMgSb rubinrot) Pulver durchsichtiger, spröder und extrem luftempfindlicher Kristalle an. Die Kristalle hatten Plättchenform und waren gegenüber mechanischen Einwirkungen sehr empfindlich.

Zur Analyse wurden die Substanzen entweder in

Königswasser oder in einem $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$ -Gemisch gelöst. Der K- und Sb-Gehalt wurde flammenphotometrisch, der Mg- und Bi-Gehalt durch komplexometrische Titration bestimmt. Die P- und As-Werte wurden photometrisch [5] ermittelt.

Tab. I gibt die Analysenergebnisse wieder.

Tab. I. Analysenergebnisse.

Zusammen-		ber. [Gew.-%]	gef. [Gew.-%]
setzung			
KMgP	K	41,43	42,3
	Mg	25,76	25,4
	P	32,82	32,3
KMgAs	K	28,27	28,6
	Mg	17,57	17,7
	As	54,16	55,2
KMgSb	K	21,12	21,2
	Mg	13,13	13,2
	Sb	65,75	64,4
KMgBi	K	14,35	14,4
	Mg	8,93	9,0
	Bi	76,72	76,1

Röntgenographische Untersuchungen und Strukturbestimmung

Die Gitterkonstantenbestimmung erfolgte mit STRAUMANIS-Aufnahmen; die Verbindungen hatten keine Phasenbreite. Abb. 1 zeigt die Strichdiagramme der vier Verbindungen.

Die Dichten wurden pyknometrisch mit Brombenzol als Sperrflüssigkeit gemessen. Die Abmessungen der Elementarzellen, die Dichten und die aus Präzessions- und cone-axis-Aufnahmen erhaltenen Einkristalldaten sind in Tab. II zusammengestellt.

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

Tab. II. Kristallographische Daten.

	KMgP	KMgAs	KMgSb	KMgBi
Kristallsystem:	tetragonal			
Gitterkonstanten:	$a = 444,6 \text{ pm}$ $c = 754,4 \text{ pm}$ $c/a = 1,69$	$a = 454,6 \text{ pm}$ $c = 771,6 \text{ pm}$ $c/a = 1,69$	$a = 481,2 \text{ pm}$ $c = 820,2 \text{ pm}$ $c/a = 1,70$	$a = 488,1 \text{ pm}$ $c = 838,2 \text{ pm}$ $c/a = 1,72$
Zellvolumen:	$149,1 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$159,5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$189,9 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$199,7 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Dichte D_4^{25} :	2,114	2,853	3,213	4,548
Röntgengichte g/cm^3 :	2,103	2,881	3,223	4,528
Zellbesetzung:	2,0	2,0	2,0	2,0
Auslöschungsbedingungen:	$h k 0$ nur vorhanden für $h + k = 2n$			

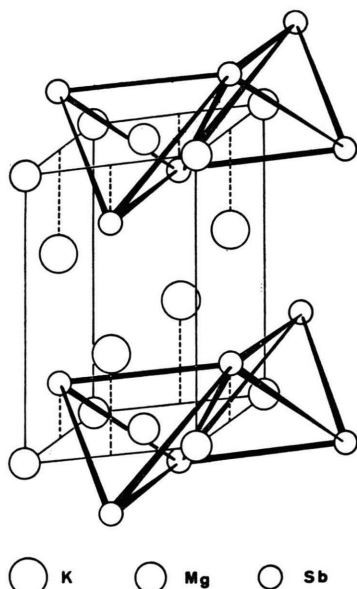


Abb. 1. Struktur der Verbindung KMgSb.

Zur Kristallstrukturbestimmung wurden Kristalle der Verbindung KMgSb unter absolutiertem Paraffinöl isoliert. Zur Intensitätsmessung wurde ein rubinroter, plättchenförmiger Kristall mit den Abmessungen $0,015 \text{ mm} \times 0,06 \text{ mm} \times 0,15 \text{ mm}$ auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD 4, ENRAF-NONIUS, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator) im Bereich $\theta \leq 40^\circ$ vermessen. Für die Strukturbestimmung wurden 406 symmetrieunabhängige Reflexe verwendet. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt.

Die Strukturrechnung in Raumgruppe Nr. 129, $P4/nmm-D_{4h}^7$, führte nach anisotroper Verfeinerung zu einem R_f -Wert von 0,049. Tab. III gibt die Ergebnisse der Strukturrechnung wieder.

Tab. III. Strukturdaten des KMgSb.

Raumgruppe Nr. 129	$P4/nmm-D_{4h}^7$
Atomlagen	2 K auf $2c$
	$x = 0,0$
	$y = 0,5$
	$z = 0,6456 \pm 0,003$
	$U_{11} = 0,0194 \pm 0,0009$
	$U_{22} = 0,0194 \pm 0,0009$
	$U_{33} = 0,0219 \pm 0,0019$
	$U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0$
	2 Mg auf $2a$
	$x = 0,0$
	$y = 0,0$
	$z = 0,0$
	$U_{11} = 0,0109 \pm 0,0012$
	$U_{22} = 0,0109 \pm 0,0012$
	$U_{33} = 0,0164 \pm 0,0027$
	$U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0,0$
	2 Sb auf $2c$
	$x = 0,0$
	$y = 0,5$
	$z = 0,2001 \pm 0,004$
	$U_{11} = 0,0101 \pm 0,0002$
	$U_{22} = 0,0101 \pm 0,0002$
	$U_{33} = 0,0148 \pm 0,0004$
	$U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0,0$
	$R_f\text{-Wert} = 0,049$ (406 Reflexe)

Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:
 $\exp. [-\pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2hk a^* b^* U_{12} + 2hl a^* c^* U_{13} + 2kl b^* c^* U_{23})]$.

Beschreibung der Struktur

Abb. 2 zeigt die Struktur von KMgSb, die Elementarzelle ist umrandet.

Danach bildet Sb leicht verzerrte, kantenverknüpfte Tetraeder, die Mg-Atome besetzen jeweils die Zentren dieser Tetraeder. Die Kanten von vier kantenverknüpften Sb-Mg-Tetraedern bilden zusammen ein Quadrat. Unterhalb bzw. oberhalb der Mitte der Quadrate befindet sich je ein K-Atom. Die zweidimensionalen Sb-Mg-Tetraederschichten sind also durch eine Doppelschicht aus K-Atomen von-

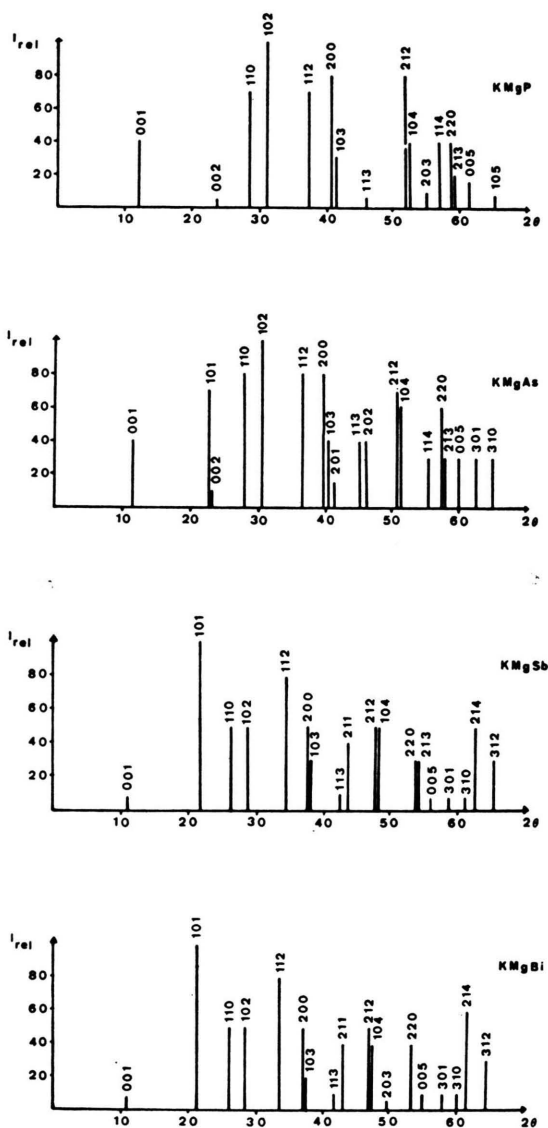


Abb. 2. Strichdiagramme der Verbindungen KMgP , KMgAs , KMgSb und KMgBi .

einander getrennt. Der Abstand zwischen diesen Tetraederschichten beträgt 328,2 pm. Der ausgeprägte Schichtcharakter dieser Struktur erklärt die geringe mechanische Stabilität der Kristalle. Die Schwerpunktsabstände der Atome sind in Tab. IV zusammengefaßt.

Tab. IV. Schwerpunktsabstände der Atome in pm.

K - K	(4 ×)	$415,8 \pm 0,20$
- Mg	(4 ×)	$377,3 \pm 0,25$
- Sb	(4 ×)	$363,0 \pm 0,19$
- Sb	(1 ×)	$365,5 \pm 0,32$
Mg - Sb	(4 ×)	$291,2 \pm 0,22$
- Mg	(4 ×)	$340,3 \pm 0,20$
- K	(4 ×)	$377,3 \pm 0,25$
Sb - Mg	(4 ×)	$291,2 \pm 0,22$
- K	(4 ×)	$363,0 \pm 0,19$
- K	(1 ×)	$365,5 \pm 0,32$

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

- [1] L. Linowsky u. W. Bronger, Z. Anorg. Allg. Chem. **409**, 221 (1974).
- [2] H.-U. Schuster u. G. Achenbach, Z. Naturforsch. **33b**, 113 (1978).
- [3] H.-U. Schuster u. H. Kahlert, Z. Naturforsch. **32b**, 1538 (1976).

- [4] C. Tiburtius u. H.-U. Schuster, Z. Naturforsch. **32b**, 1133 (1977).
- [5] S. A. Morosanova, L. A. Shkatova u. N. V. Shamshurova, Zh. Anal. Chim. **29**, 529 (1974).