

## Darstellung, Struktur und elektrische Eigenschaften der Phase $\text{CaCu}_4\text{As}_2$

Preparation, Crystal Structure and Electrical Conductivity of  $\text{CaCu}_4\text{As}_2$

Martin Pfisterer und Günter Nagorsen\*

Institut für anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Z. Naturforsch. **37b**, 420–422 (1982); eingegangen am 27. Oktober 1981

Calcium, Copper, Arsenide, Ternary Compound

Investigations in the system Ca–Cu–As resulted in the discovery of  $\text{CaCu}_4\text{As}_2$ . The phase crystallizes in a rhombohedral structure (Trigonal axes:  $a = 417.3(6)$  pm,  $c = 2262(3)$  pm, space group  $R\bar{3}m$ ). The conductivity varies from 47 to 89 ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup> having a minimum at 250 K.

Im Lauf unserer Untersuchungen an ternären Arseniden der Stöchiometrie  $\text{ET}_2\text{As}_2$  mit der tetragonalen  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Struktur [1] befaßten wir uns auch mit dem System Ca–Cu–As. Hier konnte eine Phase der gewünschten Stöchiometrie nicht dargestellt werden. Wir erhielten jedoch zwei andere Verbindungen, nämlich die bereits bekannte Verbindung  $\text{CaCuAs}$  [2], sowie die neue rhomboedrische Phase  $\text{CaCu}_4\text{As}_2$ . Die chemischen und elektrischen Eigenschaften dieser Verbindung und ihre Struktur wurden untersucht.

### Darstellung, Eigenschaften und Analyse

Äquimolare Mengen von Cu,  $\text{Cu}_3\text{As}$  und CaAs wurden in einem Korundtiegel in einer evakuierten Quarzampulle langsam auf 1370 K erhitzt. Dann wurde während zweier Tage auf 1070 K abgekühlt und zwei Tage getempert.

Eine Debye-Scherrer-Aufnahme des Produkts zeigte einen größeren Anteil an  $\text{CaCuAs}$ . Daraufhin wurde mit 35 Gew. %  $\text{Cu}_3\text{As}$  verrieben. Der Ansatz wurde wieder auf 1370 K erhitzt und schließlich bei 1070 K getempert.

Es ergab sich ein hellgrauer, sehr harter Regulus von metallischem Glanz. Das Produkt wurde nur von starken Oxidationsmitteln wie Königswasser oder schwefelsaurem Wasserstoffperoxid rasch angegriffen. Mit konzentrierter Salpetersäure reagierte es schon merklich langsamer. Eine Guinieraufnahme ergab eine geringe Verunreinigung mit  $\text{Cu}_3\text{As}$ .

Für die Analyse wurde die Substanz zunächst mit rauchender Salpetersäure aufgeschlossen. Nach

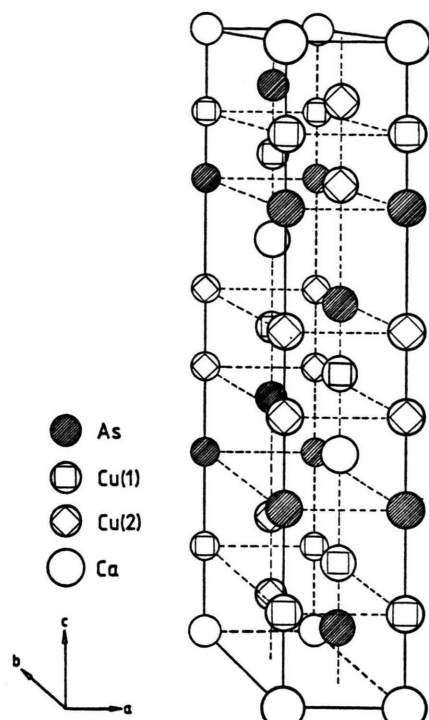
mehrmaligem Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure wurde  $\text{AsO}_4^{3-}$  mit Hydrazinsulfat in salzsaurem Milieu reduziert und als  $\text{AsCl}_3$  bromatometrisch bestimmt. Der Rückstand wurde mit 2M Ammoniak aufgenommen. Aus der ammoniakalischen Lösung wurde  $\text{Cu}^{2+}$  elektrogravimetrisch bestimmt. Anschließend wurde aus der Elektrolyse  $\text{Ca}^{2+}$  komplexometrisch bestimmt. Die Analyse brachte folgende Ergebnisse:

Element	As	Cu	Ca
Gew. %	33,2	59,8	10,0
Molverh.	2	3,8	0,95

### Strukturbestimmung

Ein dreieckiges, plättchenförmiges Bruchstück (Dicke 0,05 mm, Durchmesser ca. 0,4 mm) mit unregelmäßiger Begrenzung wurde auf ein Markröhrchen geklebt. Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ergaben trigonal-rhomboedrische Symmetrie mit den möglichen Raumgruppen  $R\bar{3}2$ ,  $R\bar{3}m$  und  $R\bar{3}m$ . Die Dichtebestimmung unter Xylol führte zu drei Formeleinheiten für die trigonale Zelle. Zur genauen Bestimmung der Achsen, Winkel und Reflexintensitäten wurde der Kristall an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer der Firma Siemens vermessen ( $\omega$ -2 $\theta$ -scan,  $\text{MoK}\alpha$ , Fünfpunktmethode). Nach der Datenreduktion verblieben 297 Reflexe. Die Struktur wurde auf Grund eines Modells, das auf einer möglichst günstigen Verteilung der vorhandenen Atomsorten basierte, mit der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt (Programm ShelX 76). Nach Verfeinerung der Lageparameter sowie der isotropen Temperaturfaktoren ergab sich ein  $R$ -Wert von 0,11 für das in Abb. 1 dargestellte und in Tab. I zusammengefaßte Modell.

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Nagorsen.

Abb. 1.  $\text{CaCu}_4\text{As}_2$ : Elementarzelle.

Tab. I. Kristallographische Daten.

$\text{CaCu}_4\text{As}_2$	Raumgruppe $R\bar{3}m$
Trigonal	Rhomboedrisch
$a = 417,3 \text{ pm}$ , $c = 2262 \text{ pm}$	$a = 791 \text{ pm}$ , $\alpha = 30,6^\circ$
$V = 341,1 (10^3 \text{ pm})^3$	$V = 113,7 (10^3 \text{ pm})^3$
$Z = 3$	$Z = 1$
Dichte $D_{\text{ex}} = 6,48$ $D_{\text{rö}} = 6,47$	
Punktlagenbesetzung (trigonal)	
3 Ca auf 3a	
6 As auf 6c mit $z = 0,252(1)$	
6 Cu 1 auf 6c mit $z = 0,143(1)$	
6 Cu 2 auf 6c mit $z = 0,436(1)$	

Dieser  $R$ -Wert spiegelt den starken Einfluß der Absorption infolge der unregelmäßigen Kristallform wider. Ausgiebige Versuche mit einer geometrischen Anpassungskorrektur ergaben keine Verbesserung, so daß schließlich die unkorrigierten Daten für die Berechnungen verwendet wurden. Aus diesem Grund wurde auch auf die Einführung anisotroper Temperaturfaktoren verzichtet.

Eine Fouriersynthese ergab scharfe Maxima auf den angegebenen Punktlagen. Sie zeigte in Übereinstimmung mit der Analyse, allerdings im Widerspruch zur Dichtebestimmung, eine Unterbesetzung der Cu1-Punktlage.

### Leitfähigkeitsmessungen

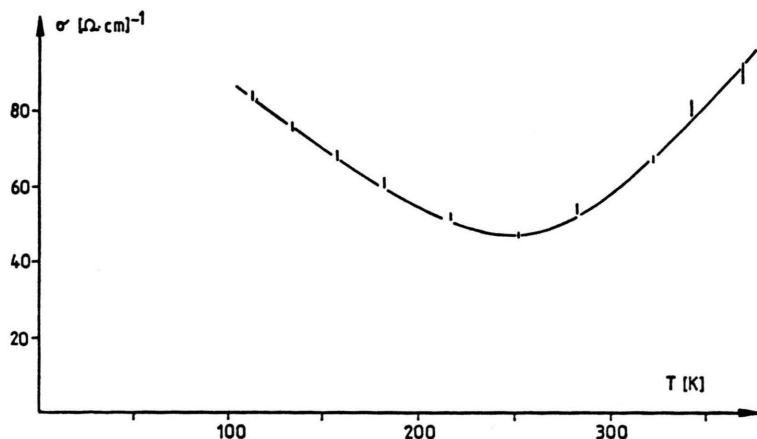
Dazu wurde ein größeres Bruchstück des Regulus in Kunstharz eingegossen und die obere Fläche plangeschliffen. Die Untersuchungen wurden mit einem Meßkopf der Firma Alessi Industries durchgeführt. Dabei werden vier Wolframsonden, die in einer Linie und in gleichen Abständen angeordnet sind, mit Federkraft auf die ebene Präparateoberfläche gepreßt. Durch die äußeren Sonden wird ein konstanter Gleichstrom geschickt, an den inneren wird das entstandene Potential gemessen.

Die Messungen bei 113–370 K wurden bei vier verschiedenen Stromstärken durchgeführt, um die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes zu überprüfen. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 dargestellt.

### Bemerkungen zur Struktur

Die Atomanordnung und -abstände sind in Tab. II und Abb. 3, die einen Schnitt durch die (110)-Ebene der trigonalen Aufstellung darstellt, angegeben.

Die Phase  $\text{CaCu}_4\text{As}_2$  ist isotyp mit der inzwischen

Abb. 2.  $\text{CaCu}_4\text{As}_2$ : Elektrische Leitfähigkeit.

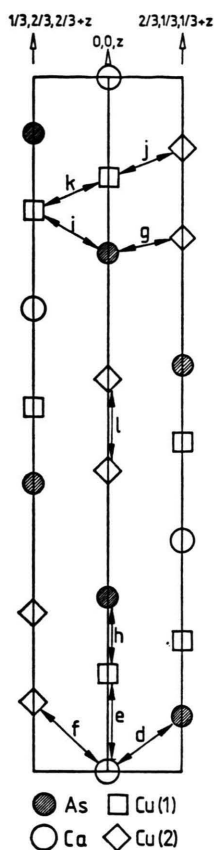


Abb. 3.  $\text{CaCu}_4\text{As}_2$ : Skizze zu den interatomaren Abständen.

Tab. II. Atomabstände (pm).

Ca	6 As	303	d	As	3 Cu 2	245	g
	2 Cu 1	323	e		1 Cu 1	247	h
	6 Cu 2	334	f		3 Cu 1	278	i
Cu 1					3 Ca	303	d
	1 As	247	h	Cu 2	3 As	245	g
	3 Cu 2	258	j		3 Cu 1	258	j
	3 Cu 1	264	k		1 Cu 2	292	l
	3 As	278	i		3 Cu 1	313	m
	1 Ca	323	e		3 Ca	334	f

von A. Mewis beschriebenen Verbindung  $\text{CaCu}_4\text{P}_2$  [3]. Auch dort findet A. Mewis eine Unterbesetzung der Punktlage Cu1 in der gleichen Größenordnung. Zur Diskussion der Nachbarschaftsverhältnisse wird auf diese Arbeit verwiesen.

Die ideale Zusammensetzung  $\text{CaCu}_4\text{As}_2$  entspricht einer elektrovalenten Verbindung mit einwertigem Kupfer, der relevante Kupferunterschuss deutet auf eine geringe Beteiligung von  $\text{Cu}^{2+}$  an der Stabilisierung der Struktur hin. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit weist zunächst auf metallisches Verhalten hin, das bei Temperaturerhöhung in Halbleitercharakteristik übergeht. Es ist denkbar, daß letztere durch eine Festelektrolyteigenschaft des fehlgeordneten Kupfergitters vorgetäuscht wird. Diese interessante Frage bedarf noch der Klärung.

[1] M. Pfisterer u. G. Nagorsen, Z. Naturforsch. **35b**, 703 (1980).

[2] A. Mewis, Z. Naturforsch. **33b**, 983 (1978).

[3] A. Mewis, Z. Naturforsch. **35b**, 942 (1980).