

Die Kristallstruktur des SrAs₃The Crystal Structure of SrAs₃

KLAUS DELER und BRIGITTE EISENMANN

Abteilung II für Anorganische Chemie,
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule
Darmstadt(Z. Naturforsch. **31b**, 1550–1551 [1976];
eingegangen am 6. September 1976)Intermetallic Compounds, Arsenide,
Crystal Structure

The new intermetallic compound SrAs₃ crystallizes monoclinic, space group C2/m ($a = 9.61(1) \text{ \AA}$, $b = 7.63(1) \text{ \AA}$, $c = 5.88(1) \text{ \AA}$, $\beta = 112.9(1)^\circ$). The anionic part of the structure contains puckered layers of two- and threebonded As-atoms.

Bei der Untersuchung des arsenreichen Gebietes des binären Systems Sr-As isolierten wir aus Ansätzen der Stöchiometrie Sr:As=1:3 plättchenförmige, metallisch graue Einkristalle, deren Zusammensetzung durch eine vollständige Röntgenstrukturanalyse zu SrAs₃ bestimmt wurde.

Kristallstrukturbestimmung

SrAs₃ kristallisiert nach Weißenberg-, (CuK α)- und Precessionaufnahmen (MoK α -Strahlung) monoklin, als Auslöschungsbedingung wurde – Reflexe nur vorhanden für $h+k=2n$ – beobachtet. Damit waren die Raumgruppen C2/m und C2 möglich. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten (Tab. I) und der Struktur wurde ein plättchenförmiger Einkristall um die monokline Achse gedreht und an einem automatischen Zweikreisdiffraktometer (Stoe Stadi 2, MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -scan, $2\theta \leq 60^\circ$) die Reflexintensitäten von 10 Schichtlinien $1b$ vermessen. Die Intensitäten wurden bezüglich der Absorption nach der Kristallgestalt korrigiert. Die Struktur konnte mit direkten Methoden in der Raumgruppe C2/m gelöst werden¹. Danach besetzen die Sr-Atome die halbspezielle

Sonderdruckanforderungen an Dr. BRIGITTE EISENMANN, Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Abt. Anorganische Chemie II, Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt.

Tab. I. Kristallographische Daten der Verbindung SrAs₃.

Kristallsystem und Raumgruppe	Monoklin, C2/m
Achsen [\AA]	$a = 9,61 \pm 0,01$ $b = 7,63 \pm 0,01$ $c = 5,88 \pm 0,01$ $\beta = 112,9^\circ \pm 0,1$
Volumen der Elementarzelle	$V = 396,97 \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten in der EZ	$n = 4$
Dichte röntg. [g/cm^3]	$\rho = 5,23$
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{MoK}\alpha) = 374,05 \text{ cm}^{-1}$

Lage 4i, die Arsenatome ebenfalls die Lage 4i sowie die allgemeine achtzählige Lage. Die Parameter wurden über least-squares-Cyclen verfeinert und dabei auch eine anisotrope Temperaturkorrektur eingeführt (Tab. II). Als konventioneller R -Wert ergab sich 0,054 (798 symmetrieunabhängige Reflexe).

Strukturbeschreibung und Diskussion

Auffallendes Strukturmerkmal des SrAs₃ sind Zwölfringe aus dreibindigen und zweibindigen As-Atomen, die zu zweidimensional unendlichen, gewellten Netzen verknüpft sind. Sie sind in Abb. 1 in einer Projektion auf die a,b -Ebene dargestellt. In dieser Abb. sind auch die Bindungsabstände und -winkel innerhalb dieser Netze eingetragen. Danach liegen die As-As-Atomabstände zwischen 2,44 und 2,47 \AA . Sie sind damit kürzer als im Element (2,517 \AA)² und in den vergleichbaren Verbindungen CaAs^{3,4} (2,504 und 2,563 \AA) und Ca₂As₃⁵ (2,47 bis 2,58 \AA). Neben den drei gleichnamigen Nachbarn haben die As-Atome der Lage 4i noch zwei Sr-Nachbarn in Abständen von 3,27 \AA und 3,62 \AA und erreichen damit die Koordinationszahl 5, die beiden nächstweiteren Sr-Nachbarn sind bereits 4,07 \AA entfernt. Den As-Atomen der Lage 8j sind neben zwei gleichnamigen Nachbarn vier Sr-Atome in Abständen zwischen 3,11 und 3,51 \AA koordiniert, sie haben also die Koordinationszahl 6. Die Sr-Atome sind von 10 As-Atomen in Abständen von 3,11 \AA bis 3,62 \AA und von 4 Sr-Atomen in Abständen von 3,96 bis 4,31 \AA umgeben, so daß die Koordinationszahl 14 resultiert. In Tab. III sind die Atomabstände zusammengestellt.

Tab. II. Atomparameter der Verbindung SrAs₃ (in Klammern die Standardabweichungen).

(Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:

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

Atom	Lage	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sr	4i	0,6631(1)	0,0000	0,3345(2)	0,0030(3)	0,0108(6)	0,0071(4)	0,0000	0,0000	0,0007(3)
As _I	4i	0,0040(1)	0,0000	0,2122(2)	0,0041(4)	0,0068(6)	0,0045(4)	0,0000	0,0000	–0,0014(3)
As _{II}	8j	0,3615(1)	0,2324(1)	0,1946(2)	0,0066(3)	0,0066(4)	0,0067(3)	0,0013(3)	0,0009(3)	0,0002(3)

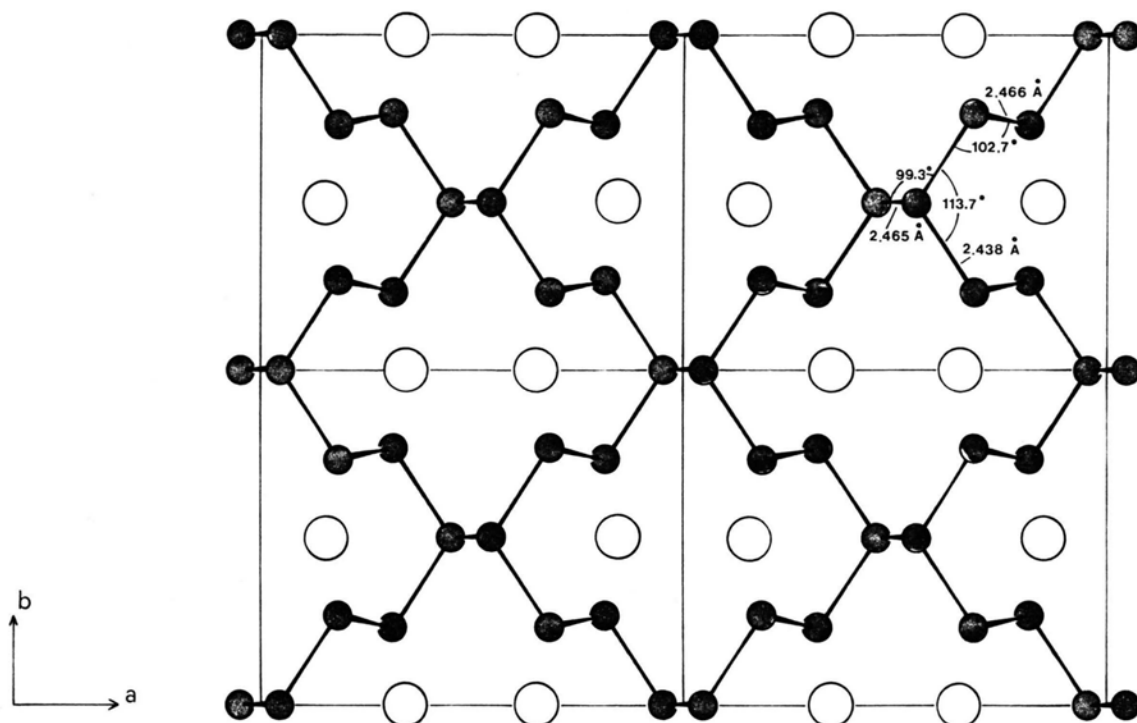


Abb. 1. Die Struktur des SrAs_3 in der Projektion auf die a,b -Ebene. Kleine Kreise As-Atome, große Kreise Sr-Atome.

Tab. III. Atomabstände in [Å] (maximale Standardabweichung 0,002 Å) in der Verbindung SrAs_3 .

$\text{As}_I - \text{As}_{II}$	2,438 (2 ×)	$\text{As}_{II} - \text{As}_I$	2,438 (1 ×)	$\text{Sr} - \text{As}_{II}$	3,114 (2 ×)
$\text{As}_I - \text{As}_I$	2,465 (1 ×)	$\text{As}_{II} - \text{As}_{II}$	2,466 (1 ×)	$\text{Sr} - \text{As}_{II}$	3,220 (2 ×)
$\text{As}_I - \text{Sr}$	3,271 (1 ×)	$\text{As}_{II} - \text{Sr}$	3,114 (1 ×)	$\text{Sr} - \text{As}_I$	3,271 (1 ×)
$\text{As}_I - \text{Sr}$	3,617 (1 ×)	$\text{As}_{II} - \text{Sr}$	3,220 (1 ×)	$\text{Sr} - \text{As}_{II}$	3,371 (2 ×)
$\text{As}_I - \text{Sr}$	4,069 (2 ×)	$\text{As}_{II} - \text{Sr}$	3,371 (1 ×)	$\text{Sr} - \text{As}_{II}$	3,507 (2 ×)
		$\text{As}_{II} - \text{Sr}$	3,507 (1 ×)	$\text{Sr} - \text{As}_I$	3,617 (1 ×)
				$\text{Sr} - \text{Sr}$	3,962 (1 ×)
				$\text{Sr} - \text{Sr}$	4,283 (1 ×)
				$\text{Sr} - \text{Sr}$	4,313 (2 ×)

Bindungswinkel:

$\text{As}_I - \text{As}_I - \text{As}_{II}$	99,3°
$\text{As}_{II} - \text{As}_I - \text{As}_{II}$	113,7°
$\text{As}_I - \text{As}_{II} - \text{As}_{II}$	102,7°

Die im SrAs_3 gefundene anionische Teilstruktur ist der P-Anordnung im triklinen CaP_3 ⁶ prinzipiell gleich. Wie dort kann man das Auftreten zweibindiger und dreibindiger As-Atome im Verhältnis 2:1 nach der erweiterten ZINTL/KLEMM/BUSMANN-Konzeption mit der formalen Formulierung eines Polyanions $[\text{As}_3^{2-}]_n$ erklären. SrAs_3 ist also wie das in

diesem System bereits beschriebene SrAs^3 eine ZINTL-Phase.

Herrn Prof. Dr. HERBERT SCHÄFER danken wir sehr für kritische und anregende Diskussionen. Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt.

¹ G. SHELDRIK, Programmsystem SHEL-X, 1976.

² J. DONOHUE, The Structures of the Elements, S. 306, J. Wiley, New York 1974.

³ A. IANDELLI u. E. FRANCESCHI, J. Less-Common Metals **30**, 211 [1973].

⁴ P. L'HARIDON, J. GUYADER u. M. HAMON, Rev. Chim. Miner. **13**, 185 [1976].

⁵ K. DELLER u. B. EISENMANN, Z. Naturforsch. **31b**, 1023 [1976].

⁶ W. DAHLMANN u. H. G. v. SCHNERING, Naturwissenschaften **60**, 518 [1973].

Nachtrag bei der Korrektur:

Nach privater Mitteilung von H. G. v. SCHNERING sind EuP_3 und EuAs_3 dem SrAs_3 isotyp.