

YbMgSn und $\text{Eu}_3\text{Mg}_4\text{Sn}_4$, erste ternäre Verbindungen in den Dreistoffsystemen Seltene Erden–Magnesium–Zinn

YbMgSn and $\text{Eu}_3\text{Mg}_4\text{Sn}_4$, First Ternary Compounds in the Systems Rare Earths–Magnesium–Tin

H. Allescher-Last und H.-U. Schuster*

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

Z. Naturforsch. **48b**, 240–242 (1993); eingegangen am 31. August 1992

Ternary Intermetallic Compounds, Crystal Structure

Two new ternary compounds YbMgSn and $\text{Eu}_3\text{Mg}_4\text{Sn}_4$ have been prepared and characterized by X-ray diffraction. YbMgSn crystallizes in the Fe_2P -type structure, space group P-62m. The compound $\text{Eu}_3\text{Mg}_4\text{Sn}_4$ crystallizes orthorhombically in the space group Immm. It is isotypic to $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Sb}_4$. The structures were calculated from single crystal data.

Einleitung

Bei unseren Untersuchungen intermetallischer Dreistoffsysteme A/B/X mit A = Seltene-Erd-Metall, B = Magnesium und X = Zinn konnte in dem System Yb–Mg–Sn die Verbindung YbMgSn synthetisiert werden. Sie kristallisiert im hexagonalen Fe_2P -Typ [1]. Im System Eu–Mg–Sn wurde die im orthorhombischen $\text{Li}_4\text{Sr}_3\text{Sb}_4$ -Typ [2] kristallisierende Verbindung $\text{Eu}_3\text{Mg}_4\text{Sn}_4$ dargestellt. Bei beiden neuen Verbindungen wurde die Struktur durch Einkristallmethoden untersucht.

Experimentelles

Präparative Angaben

Die Verbindungen wurden durch Umsetzung der Elemente (SE:Mg:Sn = 1:1, 1:1) erhalten. Sie erfolgte in Korundfingertiegeln, die unter Argon in Quarzampullen eingeschmolzen waren. Die Elementgemenge wurden langsam auf 800 °C erhitzt, 24 h bei dieser Temperatur belassen und anschließend mit einer Abkühlrate von 100 °C/h auf R.T. abgekühlt.

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

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-W-7400 Tübingen
0932–0776/93/0200–0240/\$ 01.00/0

Es entstanden luft- und feuchtigkeitsempfindliche silbergraue Pulver, aus denen unter absolutiertem Paraffinöl Einkristalle ausgelesen wurden.

Da die Reaktionsprodukte mit binären Randphasen verunreinigt waren, wurde auf eine Elementaranalyse und Dichtebestimmung verzichtet.

Röntgenographische Untersuchungen

Die Gitterkonstanten wurden anhand von STRAUMANIS-Filmaufnahmen (CuK_α -Strahlung) bestimmt, die weiteren Strukturdaten (Tab. I–IV) aus Einkristalluntersuchungen (Buerger-Präzessions-Aufnahmen mit MoK_α -Strahlung, CAD4-Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius, MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator, variabler $\omega/2\theta$ -Scan ($3^\circ < \theta < 40^\circ$)).

Die Strukturrechnungen erfolgten auf einer VAX/VMS-Workstation der Firma DEC mit dem Programmsystem NRC–VAX [3].

Strukturbeschreibung der Verbindung YbMgSn

YbMgSn kristallisiert im Fe_2P -Typ. Strukturbestimmende Bauelemente sind in diesem Typ die kantenverknüpften trigonalen Prismen aus Ytterbium (Abb. 1), über deren Rechteckflächen die Magnesiumatome liegen. Im Zentrum dieser Prismen liegen Zinnatome (Sn2). Die Magnesiumatome ihrerseits umgeben wiederum auch ein Zinnatom (Sn1) trigonal prismatisch. Dieser Strukturtyp wurde auch bei den Lithium-Seltene Erden-Siliziden und -Germaniden gefunden [4], bisher aber noch nicht mit Zinn als X-Element. Es wurde vermutet, daß das Zinnatom zu groß wäre, um im Zentrum eines trigonalen Prismas aus einem Sel-

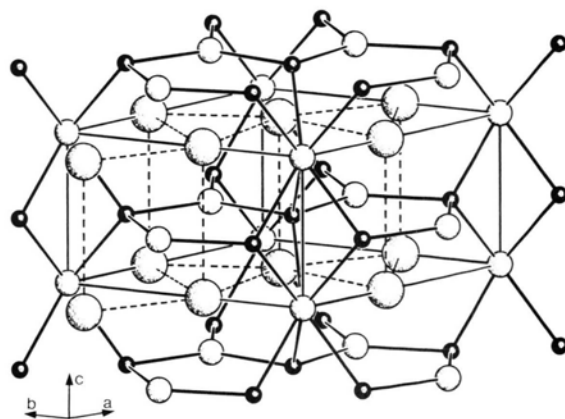


Abb. 1. Struktur von YbMgSn.
Große Kugeln: Ytterbium (Yb);
mittlere Kugeln: Zinn (Sn);
kleine Kugeln: Magnesium (Mg).



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Formel	YbMgSn
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	P-62m
Gitterkonstanten [pm]	$a = 762,8(3)$ $c = 467,9(5)$
Volumen der EZ	$V(EZ) = 235,53 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zellbesetzung	$Z = 3$
Dichte theor. [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	$D_{R0} = 8,913$
N_{gemessen}	2225
N_{ref}	425
N_{ref} mit $I > 2,5\sigma(I)$	407
R_{merg}	0,036
R	0,029
R_w	0,033

Tab. I. Strukturdaten von YbMgSn [6].

Lageparameter und Temperaturfaktoren [pm^2] ($U_{13} = U_{23} = 0$)

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}
Yb auf 3f	0,427(6)	0,427(6)	0	126(3)	126(3)	106(3)	73(4)
Sn 1 auf 1a	0,0	0,0	0	104(6)	104(6)	63(9)	52(< 1)
Sn 2 auf 2d	0,333	0,667	0,5	78(4)	78(4)	77(6)	39(< 1)
Mg auf 3g	0,749(8)	0,749(8)	0,5	130(3)	130(< 1)	140(3)	40(< 1)

(anisotrop: $\text{ATF} = \exp\{-2\pi^2 \cdot [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^* U_{12} + \dots]\}$)

			Tab. II. Atomabstände [pm] in YbMgSn.
Yb	- Sn 1	326,09(14)	
	- Sn 2	325,90(9)	
	- Mg	339,2(6)	
Sn 1	- Mg	301,8(6)	
Sn 2	- Mg	291,1(5)	

Formel	$\text{Eu}_3\text{Mg}_4\text{Sn}_4$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Immm
Gitterkonstanten [pm]	$a = 485,3(5)$ $b = 772,1(1)$ $c = 1603,8(9)$
Volumen der EZ	$V(EZ) = 598,58 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zellbesetzung	$Z = 2$
Dichte theor. [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	$D_{R0} = 5,703$
N_{gemessen}	3563
N_{ref}	1013
N_{ref} mit $I > 2,5\sigma(I)$	777
R_{merg}	0,028
R	0,026
R_w	0,027

Tab. III. Strukturdaten von $\text{Eu}_3\text{Mg}_4\text{Sn}_4$ [6].Lageparameter und Temperaturfaktoren [pm^2] ($U_{12} = U_{13} = 0$)

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}
Eu 1 auf 2b	0,0	0,5	0,5	113(4)	94(4)	107(4)	0
Eu 2 auf 4i	0,0	0,0	0,619(8)	92(2)	170(3)	105(3)	0
Sn 1 auf 4g	0,0	0,310(8)	0,0	116(3)	91(3)	84(4)	0
Sn 2 auf 4j	0,5	0,0	0,217(3)	81(3)	117(4)	103(3)	0
Mg auf 8l	0,0	0,198(8)	0,171(1)	173(13)	112(12)	122(14)	26(9)

(anisotrop: $\text{ATF} = \exp\{-2\pi^2 \cdot [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^* U_{12} + \dots]\}$)

			Tab. IV. Atomabstände [pm] in $\text{Eu}_3\text{Mg}_4\text{Sn}_4$.
Eu 2	- Eu 2	383,9(5)	
Eu 1	- Sn 1	340,8(4)	
	- Sn 2	348,0(4)	
Eu 2	- Sn 1	341,7(4)	
	- Sn 2	356,0(4)	
	- Mg	345,6(5)	
Sn 1	- Sn 1	292,1(4)	
	- Mg	287,6(4)	
Sn 2	- Mg	293,3(4)	

tenerdmetall zu liegen. Ob in YbMgSn Ytterbium zweiwertig vorliegt und daher einen deutlich größeren Radius hat als die dreiwertigen Seltenen Erden, soll durch magnetische Messungen geklärt werden.

Strukturbeschreibung der Verbindung $\text{Eu}_3\text{Mg}_4\text{Sn}_4$

Ähnlich wie in der oben beschriebenen Verbindung YbMgSn finden wir auch hier trigonale Prismen aus dem Seltenerdmetall Europium, in deren Mitte sich ein Zinnatom (Sn 1) befindet. Im Gegensatz aber zu YbMgSn sind hier die Prismen sowohl kanten- als auch flächenverknüpft. Durch die Flächenverknüpfung ist der Abstand der Zinnatome ungewöhnlich kurz. Mit 292,1 pm ist er nur geringfügig größer als der interatomare Abstand im metallischen Zinn mit 282 pm. Man kann daher von der Ausbildung von Zinnhanteln sprechen.

Daraus resultiert eine $(\text{Mg}_4\text{Sn}_4)^{6-}$ -Anionen-Teilstruktur mit planaren Mg-Sn-5- und 8-Ringen. In den Lücken befinden sich die Eu^{2+} -Kationen (Abb. 2).

Diskussion

Mit den Verbindungen YbMgSn und $\text{Eu}_3\text{Mg}_4\text{Sn}_4$ konnten erstmalig Phasen in den A/B/X-Systemen A = Selten-Erd-Metall, B = Magnesium und X = Zinn synthetisiert und strukturell aufgeklärt werden. Charakteristisches Strukturmerkmal sind bei

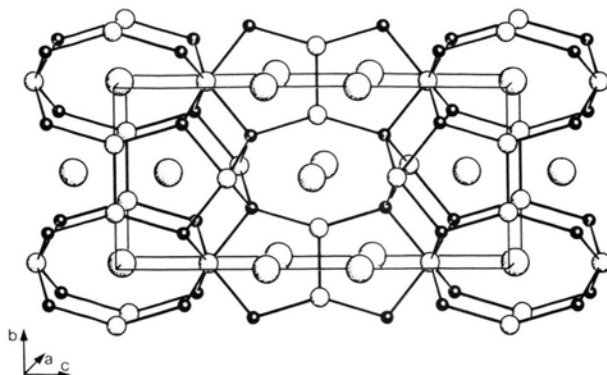


Abb. 2. Struktur von $\text{Eu}_3\text{Mg}_4\text{Sn}_4$.
Große Kugeln: Europium (Eu);
mittlere Kugeln: Zinn (Sn);
kleine Kugeln: Magnesium (Mg).

beiden Verbindungen die trigonalen Prismen aus dem Seltenerd-Metall, in denen sich jeweils ein Zinnatom befindet. In der Verbindung YbMgSn sind diese nur über die Kanten verknüpft, bei $\text{Eu}_3\text{Mg}_4\text{Sn}_4$ dagegen findet man Prismen, die abwechselnd über ihre Flächen und Kanten miteinander verbunden sind. Bedingt durch die Flächenverknüpfung kommt es zur Ausbildung von Zinnhanteln, in denen Zinn als Sn^{3-} vorliegt. Daraus ergibt sich die Möglichkeit zur Ausbildung einer $(\text{Mg}_4\text{Sn}_4)^{6-}$ -Anionen-Teilstruktur, in der sich drei Eu^{2+} in den größten Lücken befinden. Somit entspricht die Europiumverbindung durch ihre $(\text{BX})^n$ -Anionen-Teilstruktur dem ZINTL-KLEMM-Konzept [5], so daß die Verbindung $\text{Eu}_3\text{Mg}_4\text{Sn}_4$ als ZINTL-Phase diskutiert werden muß. Weitere Untersuchungen in diesen Systemen werden derzeit durchgeführt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Förderung unserer Arbeiten, der Firma Heraeus, Hanau, für eine Sachspende.

- [1] S. Rundqvist, Acta Chem. Scand. **13**, 425 (1959).
- [2] O. Liebrich, H. Schäfer und A. Weiss, Z. Naturforsch. **25b**, 650 (1970).
- [3] E. J. Gabe, Y. Le Page, J. P. Charland und F. L. Lee, J. Appl. Crystallogr. **22**, 384 (1989).
- [4] A. Czybulka, W. Schauerte und H.-U. Schuster, Z. Anorg. Allg. Chem. **580**, 45 (1990).
- [5] W. Klemm und E. Busmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **319**, 297 (1963).

- [6] Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56938, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.