

NOTIZEN

Y₇I₆C₃O: Ein Carbidoxid mit kondensierten Y₆C-Oktaedern und Y₄O-Tetraedern

Y₇I₆C₃O: A Carbide Oxide with Condensed Y₆C-Octahedra and Y₄O-Tetrahedra

Hansjürgen Mattausch, Horst Borrmann, Arndt Simon*

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart

Z. Naturforsch. **48b**, 1828–1830 (1993); eingegangen am 1. Juli 1993

Yttrium Iodide Carbide Oxide, Crystal Structure, Condensed Clusters, Metallic Behaviour

The new compound Y₇I₆C₃O is prepared by reaction of stoichiometric amounts of Y, YI₃, Y₂O₃ and C in closed Ta capsules at 1370 K. Y₇I₆C₃O forms bronze coloured, metallic, air and moisture sensitive crystals. It crystallizes in the space group Pmma (No. 51) with the lattice constants $a = 2249.4(4)$, $b = 383.7(1)$, $c = 1079.1(1)$ pm. Within the crystal structure the C atoms and the O atoms are surrounded by Y atoms octahedrally and tetrahedrally, respectively. The Y₆C octahedra and Y₄O tetrahedra are condensed to form undulated layers, which are separated by double layers of I atoms.

Einleitung

Metallreiche Halogenide der Seltenerdmetalle mit einem Halogen/Metallverhältnis kleiner als 2 [1] sind mit Ausnahme der Sesquihalogenide SE₂X₃ [2, 3, 4] ternäre Verbindungen. In ihren Strukturen treten Nichtmetallatome wie H, B, C, N, Si oder Übergangsmetallatome wie zum Beispiel Fe, Co, Pt, Ru, Au durch SE-Atome koordiniert auf. H [5] und N [6, 7] bevorzugen tetraedrische, B, C, Si [1, 8] und die Übergangsmetallatome [9, 10, 11] oktaedrische Plätze im Metallgerüst. Für Fe und Co wurde auch trigonal-prismatische Koordination durch SE-Atome gefunden [12]. Über den Einbau von O als interstitiellem Atom ist bisher nichts bekannt.

Bei Untersuchungen im System Y/I/C erhielten wir durch Nebenreaktion bronzefarbene, lattenför-

mige Kristalle, deren Guinier-Diagramm keiner bisher bekannten Verbindung zugeordnet werden konnte. Nach Einkristallstrukturuntersuchungen besitzt die Verbindung die Zusammensetzung Y₇I₆C₃O.

Wir berichten über die gezielte Präparation und die Struktur von Y₇I₆C₃O.

Experimentelles**1. Präparation**

Yttriummetall liegt in sublimierter Form vor; Y₂O₃ wird im Vakuum bei 1000 K getrocknet (beide: 99,99%; Universal Matthey, Karlsruhe). YI₃ wird durch Reaktion von Y mit I₂ (p. a.; Merck, Darmstadt) in abgeschmolzenen Quarzglasrohren durch langsames Erhitzen auf 1070 K dargestellt [13] und durch Sublimation im Hochvakuum in Ta-Gefäßen gereinigt. C wird als Graphitpulver (Merck, Darmstadt) eingesetzt. Zur Reaktion werden Y, YI₃, Y₂O₃ und C (13:6:1:9; insgesamt 2–3 g) unter Ar im Lichtbogen in eine Ta-Kapsel eingeschweißt und auf 1370 K erhitzt. Nach 5 Tagen Reaktionsdauer wird das Produkt abgeschreckt. Man erhält röntgenographisch reine Präparate.

Y₇I₆C₃O bildet bronzefarbene, lattenförmige Kristalle, die bis zu einer Länge von 5 mm wachsen. Sie sind gegen Luft und Feuchtigkeit sehr empfindlich.

2. Charakterisierung**2.1 Chemische Analyse**

N konnte nicht nachgewiesen werden. Der O-Gehalt von Y₇I₆C₃O wird durch Vakuumschmelzextraktion bestimmt (Pascher, Remagen). Dazu werden ausgesuchte Einkristalle (≈2 mg) bei $T \geq 2800$ K im Graphittiegel erhitzt und das gebildete CO wird in einem Infrarotspektrometer bestimmt. Der gefundene Wert von $1,48 \pm 0,2$ Gew.-% O liegt über dem berechneten Wert von 1,12 Gew.-% O und ist auf anhaftende Verunreinigungen zurückzuführen.

2.2 Röntgenographische Untersuchungen

Die Gitterkonstanten von Y₇I₆C₃O werden nach der modifizierten Guinier-Technik [14] bestimmt (CuK_{α1}; $\lambda = 154,056$ pm; interner Standard Si mit $a = 543,035$ pm; Koinzidenzmaßstab; Ausgleichsrechnung).

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. A. Simon.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-72072 Tübingen
0932-0776/93/1200–1828/\$ 01.00/0



Atom	Lage	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₃
Y(1)	4i	0,6055(1)	0	0,4319(2)	17(1)	23(1)	35(2)	-1(1)
Y(2)	4i	0,3343(1)	0	0,2876(2)	23(1)	17(1)	38(2)	-1(1)
Y(3)	2f	1/4	1/2	0,4867(3)	27(1)	13(1)	37(2)	0
Y(4)	4j	0,4693(1)	1/2	0,3555(2)	14(1)	24(1)	35(1)	1(1)
I(1)	4j	0,5919(1)	1/2	0,2104(2)	11(1)	17(1)	40(1)	0(1)
I(2)	4i	0,4408(1)	0	0,1258(2)	11(1)	29(1)	37(1)	3(1)
I(3)	2f	1/4	1/2	0,1104(2)	20(1)	16(1)	41(2)	0
I(4)	2e	3/4	0	0,2920(2)	21(1)	16(1)	39(1)	0
C(1)	2c	0	0	1/2	16(7)*			
C(2)	4j	0,1375(8)	1/2	0,4202(20)	17(5)*			
O	2e	1/4	0	0,3847(20)	16(5)*			

Tab. I. Ortsparameter und anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\text{Y}_7\text{I}_6\text{C}_3\text{O}$ in $\text{Pm}\bar{m}a$; $U_{12} = U_{23} = 0$; (Standardabweichung). Die Komponenten U_{ij} beziehen sich auf einen Temperaturfaktor der Form $\exp\{-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2(U_{12}hka^*b^* + U_{13}hla^*c^* + U_{23}klb^*c^*))\}$.

* Diese Atome wurden nur mit isotropem Auslenkungsparameter verfeinert.

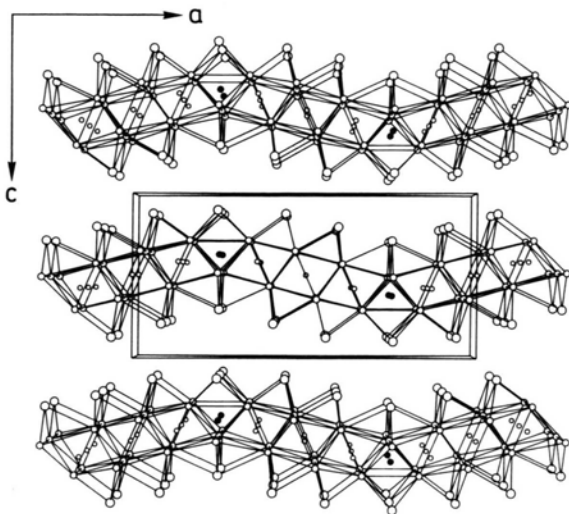


Abb. 1. Zentralprojektion der Struktur von $\text{Y}_7\text{I}_6\text{C}_3\text{O}$ längs $[010]$ [17]. I-, Y-, C- bzw. O-Atome sind mit abnehmender Größe gezeichnet. C-Atome sind leere, kleine und O-Atome gefüllte, kleine Kreise.

$\text{Y}_7\text{I}_6\text{C}_3\text{O}$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $\text{Pm}\bar{m}a\text{-D}_{2h}^5$ (Nr. 51) (aus Präzessions- und Weißberg-Aufnahmen) mit den Gitterkonstanten $a = 2249,4(4)$, $b = 383,7(1)$, $c = 1079,1(1)$ pm.

Auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD 4 (Fa. Nonius, Delft) werden mit MoK_α -Strahlung im Bereich $3,0 \leq 2\theta \leq 50,0^\circ$ die Intensitäten bei jeweils drei verschiedenen ψ -Werten für insgesamt 6301 Reflexen, $-26 \leq h \leq 26$, $0 \leq k \leq 4$, $-6 \leq l \leq 12$, gemittelt 984, davon 849 mit $F \geq 3\sigma(F)$, vermessen. Sie werden mit dem Programm XABS

[15] auf Absorption korrigiert. Die Kristallstruktur wurde mit dem Programmsystem SHELXTL-PLUS [16] gelöst und verfeinert. Die Zuverlässigkeitsfaktoren betragen $R = 0,074$ und $R_w = 0,032$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F)$. In Tab. I sind die Ortskoordinaten zusammen mit den anisotropen Auslenkungsparametern angegeben*.

Ergebnisse und Diskussion

Abb. 1 zeigt die Struktur von $\text{Y}_7\text{I}_6\text{C}_3\text{O}$ in einer Zentralprojektion [17] längs $[010]$. Die C-Atome (kleine, leere Kreise) sind oktaedrisch, die O-Atome (kleine, gefüllte Kreise) tetraedrisch von Y-Atomen koordiniert. Die Y_6C -Oktaeder sind parallel $[010]$ über *trans*-Kanten zu Ketten kondensiert. Jeweils drei solcher Ketten sind über gemeinsame Kanten zu Bändern $(\text{Y}_{6/3}\text{I}_{6/3}\text{C})_3$ verknüpft. Die Tetraederketten um die O-Ionen entstehen durch Kondensation über je eine gemeinsame Ecke der Y_4O -Tetraeder. Zwischen benachbarte Oktaederbänder sind Y_4O -Tetraederketten so eingeschoben, daß jeweils ein Y-Atom gleichzeitig zu zwei benachbarten Oktaederbändern und einer Tetraederkette gehört. Dadurch entstehen, wie aus Abb. 1 zu ersehen ist, gewellte Metallatom-Doppelschichten, die längs $[001]$ übereinandergestapelt sind. Sie sind durch Doppelschichten von I-Atomen voneinander getrennt. Die I-Atome nehmen Positionen über freien Oktaeder- und Tetraederkanten ein, wie einerseits vom M_6X_{12} -Cluster [18], andererseits vom $\text{Gd}_2\text{Cl}_3\text{N}$ [6] bekannt.

Aufgrund des hier gefundenen Verknüpfungsprinzips ergibt sich eine Verbindungsreihe der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{Y}_2\text{I}_2\text{C})_n(\text{YO})$, wobei n die Anzahl der zu Bändern kondensierten Oktaederketten angibt und im vorliegenden Fall 3 ist. Während des Schreibens dieser Mitteilung wurde uns eine weitere Verbindung dieser Reihe $\text{Y}_9\text{I}_8\text{C}_4\text{O}$ mit $n = 4$ [19] bekannt. Damit ist zu erwarten, daß noch andere Verbindungen dieser Klasse synthetisiert werden können.

* Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57390, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

	Y(1)	Y(2)	Y(3)	Y(4)
Y(1)	383,7(1)	331,6(3)	387,5(2)	343,1(3); 370,8(3)
Y(2)	331,6(3)	379,2(5); 383,7(1)	344,9(3)	366,6(3)
Y(3)	387,5(2)	344,9(3)	383,7(1)	
Y(4)	343,1(3); 370,8(3)	366,6(3)		341,1(4); 383,7(1)
I(1)	308,0(2)			317,1(3)
I(2)		296,4(3)		319,9(2)
I(3)		330,6(2)		
I(4)			306,3(3)	
C(1)	248,4(2)			256,7(2)
C(2)	259,7(14)	247,6(13)	263,0(18)	250,2(18)
O		216,6(11)	221,2(11)	

Tab. II. Die kürzesten Abstände (pm) um die Y-Atome für $Y_7I_6C_3O$ (Standardabweichung).

In Tab. II sind die kürzesten Abstände zusammengestellt. Die Y–Y-, Y–I- und Y–C-Abstände haben die üblichen Werte. Die Abstände $d_{Y-O} = 217$ ($2 \times$) bzw. 221 pm ($2 \times$) sind kürzer als in Y_2O_3 [20] (allerdings mit KZ = 6) und auch kürzer als der Abstand $d_{Y-N} = 225$ pm in β - Y_2Cl_3N [21].

Kontaktlose Messungen der elektrischen Leitfähigkeit [22] an Einkristallen weisen $Y_7I_6C_3O$ als Metall aus. Diese Eigenschaft ist aufgrund der Zu-

sammensetzung zu erwarten. Die Formulierung im ionischen Grenzfall $(Y_7)^{21+}(I_6)^{6-}(C_3)^{12-}O^{2-e-}$ zeigt, daß ein überschüssiges Elektron pro Formeleinheit, d. h. im Feststoff ein teilbesetztes Leitungsband mit Metall-Metall-bindendem Charakter vorliegt.

Wir danken Frau C. Hochrathner und Herrn R. Eger für Hilfe bei der Probenpräparation, Herrn Dr. Th. Rabenau für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

- [1] A. Simon, Hj. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer, in K. A. Gschneidner (Jr.), L. Eyring (eds): Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, Vol. 15, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1991).
- [2] D. A. Lokken, J. D. Corbett, Inorg. Chem. **12**, 556 (1973).
- [3] A. Simon, N. Holzer, Hj. Mattausch, Z. Anorg. Allg. Chem. **456**, 207 (1979).
- [4] Hj. Mattausch, J. B. Hendricks, J. D. Corbett, A. Simon, Inorg. Chem. **19**, 2128 (1980).
- [5] F. Ueno, K. Ziebeck, Hj. Mattausch, A. Simon, Rev. Chem. Miner. **t21**, 804 (1984).
- [6] U. Schwanitz-Schüller, A. Simon, Z. Naturforsch. **40b**, 705 (1985).
- [7] A. Simon, Th. Köhler, J. Less-Common Met. **116**, 279 (1986).
- [8] D. Nagaki, A. Simon, H. Borrmann, J. Less-Common Met. **156**, 193 (1989).
- [9] M. W. Payne, J. D. Corbett, Inorg. Chem. **29**, 2248 (1990).
- [10] T. Hughbanks, J. D. Corbett, Inorg. Chem. **27**, 2022 (1988).
- [11] M. W. Payne, M. Ebihara, J. D. Corbett, Angew. Chem. **103**, 842 (1991).
- [12] M. Ruck, A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. **619**, 327 (1993).
- [13] A. A. Yarovoi, G. E. Revzin, L. M. Petrova, Izvestiya Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat. **7**, 437 (1971).
- [14] A. Simon, J. Appl. Cryst. **3**, 11 (1970).
- [15] H. Hope, unveröffentlicht.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS, An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, Göttingen (1992).
- [17] C. K. Johnson, ORTEP-ORNL-3794, Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge (1971).
- [18] A. Simon, Angew. Chem. **100**, 164 (1988).
- [19] G. Meyer, H. Mattfeld, K. Kraemer, Z. Anorg. Allg. Chem. **619**, 1384 (1993).
- [20] N. Faucher, Acta Crystallogr. B **36**, 3209 (1980).
- [21] H.-J. Meyer, N. L. Jones, J. D. Corbett, Inorg. Chem. **28**, 2635 (1989).
- [22] W. Bauhofer, A. Simon, Z. Naturforsch. **37a**, 568 (1982).