Neue Arsenide mit $ThCr_2Si_2$- oder einer damit verwandten Struktur: Die Verbindungen ARh_2As_2 (A: Eu, Sr, Ba) und $BaZn_2As_2$

New Arsenides with $ThCr_2Si_2$-type or Related Structures: The Compounds ARh_2As_2 (A: Eu, Sr, Ba) and $BaZn_2As_2$

Andrea Hellmann, Anke Löhken, Andreas Wurth und Albrecht Mewis

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II, Heinrich-Heine-Universität, Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf, Germany

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Mewis. E-mail: Albrecht.Mewis@uni-duesseldorf.de

Z. Naturforsch. **2007**, *62b,* 155 – 161; eingegangen am 22. September 2006

Four new arsenides of rhodium and zinc were prepared by heating mixtures of the elements at high temperatures (1000 – 1200 °C) and investigated by single crystal X-ray methods. $EuRh_2As_2$ (a = 4.067(1), c = 11.319(2) Å) and $BaRh_2As_2$ (a = 4.053(1), c = 12.770(3) Å) crystallize with the well-known $ThCr_2Si_2$-type ($I4/mmm$; Z = 2). Due to the rigid layers of $RhAs_4$ tetrahedra, and to the atomic size of europium and barium, the As–As distances between the layers with values of 2.97 and 3.66 Å, respectively, are very long. $SrRh_2As_2$ is polymorphic and undergoes two phase transitions at about 190 and 282 °C. Main features of the three crystal structures are also layers of $RhAs_4$ tetrahedra. At room temperature α-$SrRh_2As_2$ (a = 5.676(1), b = 6.178(2), c = 11.052(2) Å) probably crystallizes with the $BaNi_2Si_2$-type ($Cmcm$; Z = 4), whereas β-$SrRh_2As_2$ (a = 5.760(3), b = 6.067(4), c = 11.264(5) Å, $Fmmm$, Z = 4) forms a new orthorhombically distorted variant of the $ThCr_2Si_2$-type. Single crystals grown in a flux of lead and quenched at high temperature show that the γ-phase (a = 4.112(1), c = 11.431(6) Å) crystallizes with the $ThCr_2Si_2$-type. The same is true for the high temperature modification of $BaZn_2As_2$ (β-phase; a = 4.120(1), c = 13.578(1) Å), whereas the already known α-$BaZn_2As_2$ forms the α-$BaCu_2S_2$-type ($Pnma$; Z = 4) consisting of a 3D-network of edge- and vertex-sharing $ZnAs_4$ tetrahedra with Ba atoms in the voids of this network.

Key words: Arsenide, Europium, Alkaline Earth Metal, Rhodium, Zinc, Crystal Structures

Einleitung

Die bei intermetallischen Verbindungen mit weitem Abstand am häufigsten zu beobachtenden Kristallstrukturen leiten sich vom $BaAl_4$-Typ ab, dessen Besetzungsvariante $ThCr_2Si_2$-Typ das Gros der Verbindungen auf sich vereinigt [1]. Dies ist auf seine Fähigkeit zurückzuführen, sich unterschiedlichen Atomgrößen perfekt anzupassen und dabei – zumindest bei den Phosphiden – das Gleichgewicht zwischen metallischen und kovalenten Bindungsanteilen nach Bedarf auszubalancieren [2, 3]. Dies vermag die Besetzungsvariante $CaBe_2Ge_2$-Typ so gut wie gar nicht, so dass dieser nur bei vergleichsweise wenigen Verbindungen anzutreffen ist. Übergänge zwischen den beiden tetragonalen Varianten lassen sich über rekonstruktive Phasenumwandlungen erreichen. Dabei dürfte es in erster Linie von den Radien der beteiligten Atome abhängen, ob der $ThCr_2Si_2$- oder der $CaBe_2Ge_2$-Typ als die jeweilige Hochtemperaturform auftritt. Letzterer ist z. B. bei $LaIr_2Si_2$ die Hochtemperaturmodifikation [4]. $SrPd_2Sb_2$ kristallisiert dagegen bei Raumtemperatur in der $CaBe_2Ge_2$-Struktur, der $ThCr_2Si_2$-Typ wird erst oberhalb von 730 °C gebildet [5]. Verbindungen, die nach elektronischen Kriterien beurteilt eigentlich im trigonalen $CaAl_2Si_2$-Typ kristallisieren sollten [6], dies auf Grund ungünstiger Atomgrößen aber nicht können, treten ebenfalls häufig in der $ThCr_2Si_2$-Struktur auf, mitunter aber auch im orthorhombischen α-$BaCu_2S_2$-Typ. Dieser kann topologisch als „Zwischenglied“ zwischen der trigonalen und tetragonalen Struktur gesehen werden [7]. Phasenumwandlungen in die eine oder andere Richtung sollten demzufolge möglich sein bzw. wurden bei $BaCu_2S_2$ selbst bereits festgestellt [7].

Nachdem wir vor geraumer Zeit über die Phosphide ARh_2P_2 (A = Ca, Sr, Eu, Ba) berichtet und uns dabei neben strukturellen Belangen insbesondere

0932–0776 / 07 / 0200–0155 $ 06.00 © 2007 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 1. Kristallographische Daten von $EuRh_2As_2$ und $BaRh_2As_2$.

		$EuRh_2As_2$	$BaRh_2As_2$
Raumgruppe		*I4/mmm*	*I4/mmm*
Diffraktometer		CAD4	CAD4
Gitterparameter [Å]		$a = 4.067(1)$	$a = 4.053(1)$
		$c = 11.319(2)$	$c = 12.770(3)$
Formeleinheiten/Zelle		$Z = 2$	$Z = 2$
Röntg. Dichte [g cm^{-3}]		9.003	7.804
Messbereich [°]		$7 \leq 2\theta \leq 80$	$7 \leq 2\theta \leq 70$
Anzahl der Reflexe		2340	1219
symmetrieunabh.		206	229
mit $\lvert F_o \rvert \geq 4\sigma(F_o)$		194	213
Zahl der Parameter		9	9
R_{merg}		0.028	0.040
R		0.045	0.036
R_w (alle Reflexe)		0.026	0.024
besetzte Punktlagen: 2*a* (0, 0, 0); 4*d* (0, 1/2, 1/4); 4*e* (0, 0, *z*)			
Lage- und äquivalente Auslenkungsparameter [pm^2]:			
2 Eu(Ba) auf 2*a*	U_{eq}	119(4)	104(4)
4 Rh auf 4*d*	U_{eq}	161(5)	62(3)
4 As auf 4*e*	z	0.3687(2)	0.3569(1)
	U_{eq}	187(6)	69(4)

einigen temperatur- bzw. druckinduzierten Phasenumwandlungen sowie den physikalischen Eigenschaften von $EuRh_2P_2$ gewidmet haben [8, 9 – 11], richtete sich unser Interesse nun auf die analogen Arsenide. Diese konnten mit A = Eu, Sr und Ba synthetisiert und mit Einkristalldaten strukturell charakterisiert werden. Abgerundet wurden die Untersuchungen durch die Detektion einer Phasenumwandlung bei $BaZn_2As_2$. Über die betreffende Hochtemperaturform soll hier ebenfalls berichtet werden.

Ergebnisse und Diskussion

$EuRh_2As_2$ und $BaRh_2As_2$

Nach den Ergebnissen der Strukturbestimmungen, die in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst sind, kristallisieren $EuRh_2As_2$ und $BaRh_2As_2$ in der $ThCr_2Si_2$-Struktur. Diese wird von Schichten kantenverknüpfter $RhAs_4$-Tetraeder geprägt, zwischen denen sich längs [001] planare Eu- bzw. Ba-Schichten befinden (Abb. 1). Ein Blick auf die Atomabstände zeigt, dass die merkliche Differenz zwischen den Atomradien von Eu und Ba nahezu ohne Einfluss auf die Bindungslängen und -winkel innerhalb der $RhAs_4$-Tetraederschichten bleibt: Die Rh–As-Abstände ändern sich nicht und sind geringfügig kürzer als die Summe kovalenter Radien von 2,46 Å [12], was die Dominanz dieser Bindungen belegt. Deutlich schwächer dürften die Rh-Rh-Wechselwirkungen angesichts der im Vergleich zum Metall (2.68 Å) merklich größeren Abstände sein, die aber denen der analogen Phosphide [8] recht gut entsprechen. Da sich auch die Eu–As- sowie die Ba–As-Abstände im Bereich der jeweiligen Radiensumme (Eu, Ba: Atomradien, KZ 12; As: Kovalenzradius) bewegen, muss sich beim Übergang von der Eu- zur Ba-Verbindung der Tetraederschicht- und damit der As–As-Abstand längs [001] zwangsläufig signifikant von 2.97 auf 3.66 Å vergrößern. $EuRh_2As_2$ und $BaRh_2As_2$ verhalten sich demnach wie die analogen Phosphide mit dem Unterschied, dass bei $EuRh_2P_2$ bei Raumtemperatur der P–P-Abstand mit 2.30 Å recht kurz ist. Dieser vergrößert sich aber bei *ca.* 540 °C im Verlauf einer Phasenumwandlung auf *ca.* 3.03 Å. Unter diesem Aspekt wäre es durchaus möglich, dass sich bei $EuRh_2As_2$ der As–As-Abstand unter Druck diskontinuierlich ähnlich stark verringert, wie das bei $SrRh_2P_2$ der Fall ist: er nimmt im Bereich zwischen 4.2 und 6.8 GPa von *ca.* 3.13 Å auf *ca.* 2.31 Å ab [8].

Tab. 2. Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°].

		$EuRh_2As_2$	$BaRh_2As_2$
Eu(Ba) –	8 Rh	3.485(1)	3.781(1)
	8 As	3.237(1)	3.399(1)
Rh –	4 Rh	2.876(1)	2.866(1)
	4 As	2.438(1)	2.443(1)
As –	1 As	2.971(3)	3.655(2)
∠As–Rh–As		107.70(3) 4×	108.19(2) 4×
		113.07(6) 2×	112.08(4) 2×

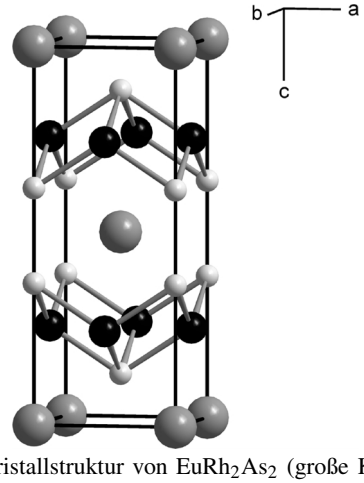

Abb. 1. Kristallstruktur von $EuRh_2As_2$ (große Kugeln: Eu; schwarze Kugeln: Rh; weiße Kugeln: As).

$SrRh_2As_2$

$SrRh_2As_2$ ist eine polymorphe Verbindung, die bei *ca.* 190 und 282 °C jeweils eine Phasenumwandlung 1.

Ordnung durchläuft, was sich auf Simon-Guinier-Aufnahmen durch sprunghafte Änderungen der Beugungswinkel bemerkbar macht. Die erste Umwandlung, d. h. der Übergang der α- in die β-Phase, ließ sich mit DSC-Messungen nicht detektieren, was vermutlich auf eine zu geringe Enthalpieänderung zurückzuführen ist. Für die Umwandlung der β- in die γ-Phase wurde dagegen ein ΔH-Wert von *ca.* 0.53 kJ mol^{-1} ermittelt. Da aus den Pulverpräparaten keine Einkristalle isoliert werden konnten, wurde zunächst die Kristallzucht in einer Bleischmelze versucht. Dies führte zwar zu gut ausgebildeten plättchen- bzw. oktaederförmigen, metallisch grau glänzenden Kristallen, deren Röntgenaufnahmen aber ausnahmslos stark verschmierte Reflexe zeigten. Dies könnte daran liegen, dass die Pb-Matrix bereits erstarrt ist und die Kristalle fest umschließt, wenn die beiden Phasenumwandlungen ablaufen. Deshalb wurden Umsetzungen in einer Pb/Bi-Schmelze (45 Gew.-% Pb) mit einem Schmelzpunkt von *ca.* 125 °C durchgeführt. Die Qualität eines dabei erhaltenen Kristalls reichte zwar nicht für eine Strukturbestimmung, ermöglichte aber die Ermittlung der Symmetrie und der Gitterparameter, mit denen sich das Guinier-Diagramm der α-Modifikation vollständig indizieren lässt. Danach kristallisiert α-$SrRh_2As_2$ in einem orthorhombisch *C*-zentrierten Gitter mit dem Beugungssymbol *mmmC-c-*. Die Struktur entspricht sehr wahrscheinlich der von $BaNi_2Si_2$ (Raumgruppe *Cmcm*) [13], was sich aus einem Vergleich der Gitterparameter ableiten lässt:

$BaNi_2Si_2$	a = 5.35(1) Å	b = 6.50(1) Å	c = 11.33(2) Å
α-$SrRh_2As_2$	a = 5.676(1) Å	b = 6.178(2) Å	c = 11.052(2) Å

Die $BaNi_2Si_2$-Struktur wurde von Dörrscheidt und Schäfer [13] als Verzerrungsvariante des $ThCr_2Si_2$-Typs beschrieben. Bei dieser nehmen die Ni-Atome die Ecken regelmäßiger Trapeze ein, die über gemeinsame Kanten zu Netzen verknüpft sind. Die charakteristischen Tetraederschichten des $ThCr_2Si_2$-Typs bleiben zwar erhalten, sie sind jedoch so verzerrt, dass die tetragonale Symmetrie verloren geht (Abb. 2). Bezogen auf α-$SrRh_2As_2$ würde dies bedeuten, dass die beim $ThCr_2Si_2$-Typ gleich langen Rh–Rh-Abstände nun aufgespalten sind und die Rh-Atome nur noch drei gleichnamige nächste Nachbarn haben. Der Abstand zwischen den $RhAs_4$-Tetraederschichten dürfte wie bei $EuRh_2As_2$ sehr groß sein, aber infolge der Verzerrung der Polyeder könnten As-Atome innerhalb einer Schicht miteinander in Wechselwirkung treten. Zum

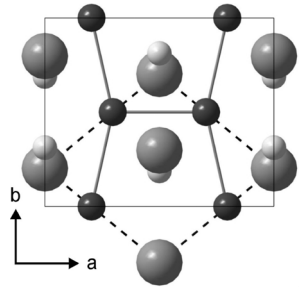

Abb. 2. [001]-Projektion des $BaNi_2Si_2$-Typs (große Kugeln: Ba; schwarze Kugeln: Ni; weiße Kugeln: Si; die Umrisse der Elementarzelle von γ-$SrRh_2As_2$ sind angedeutet).

Vergleich: Bei $BaNi_2Si_2$ beträgt der Si–Si-Abstand 4.12 Å zwischen und 2.54 Å innerhalb der Schichten.

Ein weiterer Kristall wurde zunächst auf dem Vierkreisdiffraktometer erhitzt, um den Gang der Gitterparameter zu verfolgen. Danach steigen die Werte für *a* und *c* im Bereich von 190 °C sprunghaft an, während *b* sich merklich verkleinert. Gleichzeitig verschwinden alle Reflexe, die nicht mit einem allseitig flächenzentrierten Gitter vereinbar sind. Die Gitterparameter *a* und *b* laufen zwar im Zuge der Phasenumwandlung aufeinander zu, differieren aber bei der Messtemperatur 250 °C noch merklich. Die Kristallstruktur von β-$SrRh_2As_2$ konnte in der zum Beugungssymbol *mmmF---* gehörenden zentrosymmetrischen Raumgruppe *Fmmm* mit dem in Tabelle 3 zusammengefassten Ergebnis verfeinert werden. Die Auslenkungsparameter sind relativ hoch, was sicherlich auch auf die nur *ca.* 30 °C unterhalb der zweiten Phasenumwandlung liegende Messtemperatur zurückzuführen ist. Der Kristall sollte anschließend zur Verbesserung der Qualität bei *ca.* 160 °C im Quarzmarkröhrchen getempert und dann bei Raumtemperatur vermessen werden. Er zersetzte sich jedoch unglücklicherweise bei dieser Behandlung. Ein weiterer brauchbarer Einkristall konnte trotz intensiver Suche bislang nicht isoliert werden.

β-$SrRh_2As_2$ kristallisiert in einer neuen Struktur (Abb. 3) und steht zwischen dem $BaNi_2Si_2$- und dem $ThCr_2Si_2$-Typ. Die größere Nähe zu letzterem spiegelt sich in den Koordinationsverhältnissen wider. Die Sr-Atome sind wie beim $ThCr_2Si_2$-Typ von je acht As- und Rh-Atomen umgeben, die Sr–As-Abstände sind aber in vier kürzere und vier längere aufgespalten. Die Bindungslängen in den $RhAs_4$-Tetraedern sind gleich und entsprechen denen von $EuRh_2As_2$ und $BaRh_2As_2$ sowie denen von γ-$SrRh_2As_2$ (s. u.), die Polyeder sind allerdings deutlich verzerrt. Die Rh-Atome haben zwar vier nächste Rh-Nachbarn, doch die Abstände differie-

Tab. 3. Kristallographische Daten von β- und γ-$SrRh_2As_2$.

	β-$SrRh_2As_2$	γ-$SrRh_2As_2$
Raumgruppe	*Fmmm*	*I*4/*mmm*
Diffraktometer	CAD4	P3/P2$_1$
Gitterparameter	a = 5.760(3) Å	a = 4.112(1) Å
	b = 6.067(4) Å	
	c = 11.264(5) Å	c = 11.431(6) Å
Formeleinh./Zelle	$Z = 4$	$Z = 2$
Röntg. Dichte [g cm^{-3}]	7.479	7.617
Messbereich [°]	$7 \leq 2\theta \leq 80$	$7 \leq 2\theta \leq 75$
Zahl der Reflexe	894	603
symmetrieunabh.	518	179
mit $\lvert F_o \rvert \geq 4\sigma(F_o)$	276	101
Zahl der Parameter	12	8
R_{merg}/R_{int}	0.060	0.150
R/R_1	0.093	0.077
R_w/wR_2 (alle Refl.)	0.052	0.225
Punktlagen:	4*a* (0, 0, 0)	2*a* (0, 0, 0)
	8*f* (1/4, 1/4, 1/4)	4*d* (0, 1/2, 1/4)
	8*i* (0, 0, *z*)	4*e* (0, 0, *z*)

Lage- und äquivalente Auslenkungsparameter [pm^2]:

4 Sr auf 4*a*	U_{eq} = 220(30)	2 Sr auf 2*a*	U_{eq} = 126(10)
8 Rh auf 8*f*	U_{eq} = 350(15)	4 Rh auf 4*d*	U_{eq} = 170(8)
8 As auf 8*i*	z = 0.3616(4)	4 As auf 4*e*	z = 0.3641(4)
	U_{eq} = 340(30)		U_{eq} = 188(10)

Tab. 4. Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°].

	β-$SrRh_2As_2$			γ-$SrRh_2As_2$	
Sr –	8 Rh	3.508(1)	Sr –	8 Rh	3.521(1)
	4 As	3.275(2)		8 As	3.297(2)
	4 As	3.410(3)			
Rh –	2 Rh	2.880(1)	Rh –	4 Rh	2.908(1)
	2 Rh	3.034(2)		4 As	2.435(3)
	4 As	2.440(2)			
As –	1 As	3.117(6)	As –	1 As	3.108(9)
∠As–Rh–As:		103.14(6) 2×			106.67(9) 4×
		107.67(6) 2×			115.2(2) 2×
		118.0(1) 2×			

ren mit 2.88 und 3.03 Å signifikant und liegen auch im Mittel (2.96 Å) über denen der oben genannten Arsenide. As-As-Wechselwirkungen innerhalb der Tetraederschichten sowie zwischen ihnen sind angesichts der großen Distanzen auszuschließen, auch dies dokumentiert die Nähe zum $ThCr_2Si_2$-Typ.

Aus einer schnell abgekühlten Pb/Bi-Schmelze konnte ein Kristall isoliert werden, dessen Gittermetrik der aus Simon-Guinier-Aufnahmen für γ-$SrRh_2As_2$ bestimmten entsprach und bei dem mit EDX-Messungen keine Fremdatome detektiert werden konnten. Nach dem Ergebnis der Strukturbestimmung (Tab. 5) kristallisiert die γ-Phase in dem unverzerrten $ThCr_2Si_2$-Typ, d. h. im Zuge der Phasenumwandlung werden *a*- und *b*-Achse gleichlang

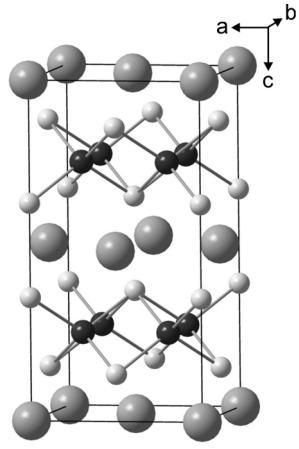

Abb. 3. Kristallstruktur von β-$SrRh_2As_2$ (große Kugeln: Sr; schwarze Kugeln: Rh; weiße Kugeln: As).

und die Elementarzelle ist bei nun tetragonaler Symmetrie innenzentriert (Abb. 4). Dadurch werden die Sr–As- und Rh–Rh-Abstände einheitlich, sie betragen 3.30 bzw. 2.91 Å und liegen damit geringfügig unter den jeweiligen Mittelwerten von β-$SrRh_2As_2$. Die Rh–As-Bindungslänge misst dagegen unverändert 2.44 Å. Nahezu unverändert bleibt auch der Abstand der Tetraederschichten, so dass die As-Atome längs [001] 3.11 Å voneinander entfernt sind. Der Grund für das überaus häufige Auftreten des $ThCr_2Si_2$-Typs ist in der Balance zwischen den verschiedenen Bindungen zu sehen. Diese sind – bezogen auf $SrRh_2As_2$ – zum einen die dominierenden Rh–As-Bindungen sowie die schwächeren Rh-Rh-Wechselwirkungen. Zur Stabilisierung der Struktur können ferner Wechselwirkungen zwischen den As-Atomen beitragen. Die Balance äußert sich darin, dass die Stärkung einer der Bindungen stets die Schwächung der anderen nach sich zieht und umgekehrt. Werden die Ergebnisse unserer Bandstrukturrechnungen von den Phosphiden auf die Arsenide übertragen, sollte bei den Rh-Verbindungen der Abstand der Tetraederschichten generell klein sein, es sei denn, die Größe des elektropositiven Metalls stünde dem entgegen [2]. Das ist bei $SrRh_2As_2$ der Fall. Die Atomgröße des Strontiums erlaubt – den $BaNi_2Si_2$-Typ vorausgesetzt – nur bei der α-Phase As-As-Wechselwirkungen, wobei allerdings eine deutliche Verzerrung der Struktur in Kauf zu nehmen ist. Solche Wechselwirkungen sind bei einem erhöhten Raumbedarf der Sr-Atome, d. h. bei höheren Temperaturen, nicht mehr möglich, was schließlich über die β- zur γ-Phase mit unverzerrter $ThCr_2Si_2$-Struktur führt. Begleitet wird dies von

Tab. 5. Kristallographische Daten von β-$BaZn_2As_2$.

Raumgruppe					*I4/mmm*
Diffraktometer					$P3/P2_1$
Gitterparameter [Å]					$a = 4.120(1)$
					$c = 13.578(1)$
Formeleinheiten/Zelle					$Z = 2$
Röntg. Dichte [g cm^{-3}]					6.022
Messbereich [°]					$6 \leq 2\theta \leq 80$
Anzahl der Reflexe					447
symmetrieunabh.					254
mit $I \geq 2\sigma(I)$					215
Zahl der Parameter					9
R_{int}					0.049
R_1					0.033
wR_2 (alle Reflexe)					0.043
Lage- und äquivalente Auslenkungsparameter [pm^2]:					
2 Ba auf 2*a*	(0, 0, 0)	$U_{eq} = 153(4)$			
4 Zn auf 4*d*	(0, 1/2, 1/4)	$U_{eq} = 123(3)$			
4 As auf 4*e*	(0, 0, *z*)	$z = 0.3635(1)$			
		$U_{eq} = 97(3)$			
Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]:					
Ba –	8 Zn	3.971(1)	Zn –	4 Zn	2.913(1)
	8 As	3.453(1)		4 As	2.572(1)
			∠As–Zn–As:		106.4(1) 2×
As –	1 As	3.706(1)			111.0(1) 4×

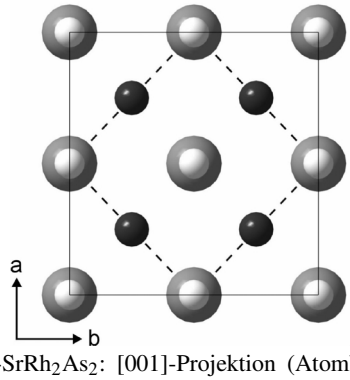

Abb. 4. β-$SrRh_2As_2$: [001]-Projektion (Atombezeichnung s. Abb. 3; die Elementarzelle von γ-$SrRh_2As_2$ ist angedeutet).

einer Verkürzung der Rh–Rh-Bindungslängen sowie einer abnehmenden Verzerrung der $RhAs_4$-Tetraeder. Die Phasenumwandlungen sind mit zwei Symmetrieübergängen gemäß $I4/mmm \rightarrow t2 \rightarrow Fmmm \rightarrow k2 \rightarrow Cmcm$ verbunden. Dabei schließt β-$SrRh_2As_2$ im übrigen eine Lücke in dem auf Gruppe-Untergruppe-Beziehungen basierenden Stammbaum der großen $BaAl_4$-Familie [14].

β-$BaZn_2As_2$

Werden Barium, Zink und Arsen im Verhältnis 1 : 2 : 2 auf 1150 °C erhitzt und das Reaktionsgut langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, so entsteht mit α-$BaZn_2As_2$ ein von uns vor geraumer Zeit beschriebenes Arsenid [15], das in der orthorhombischen α-$BaCu_2S_2$-Struktur [7, 16] kristallisiert. Dementsprechend sind die beiden kristallographisch unterschiedlichen Zn-Atome in einem mittleren Bindungsabstand von 2.54 Å verzerrt tetraedrisch von As-Atomen umgeben. Jedes $ZnAs_4$-Tetraeder ist mit zwei weiteren Tetraedern kantenverknüpft, so dass längs [010] unendliche Tetraederketten entstehen, die ihrerseits über Ecken miteinander zu einem Zn,As-Raumnetz verbunden sind. In diesem befinden sich in Richtung der *b*-Achse kanalartige Hohlräume, die von den Ba-Atomen eingenommen werden (Abb. 5, oben). Weder an Hand von Simon-Guinier-Aufnahmen noch mit DTA-Untersuchungen konnte bis 850 °C bei die-

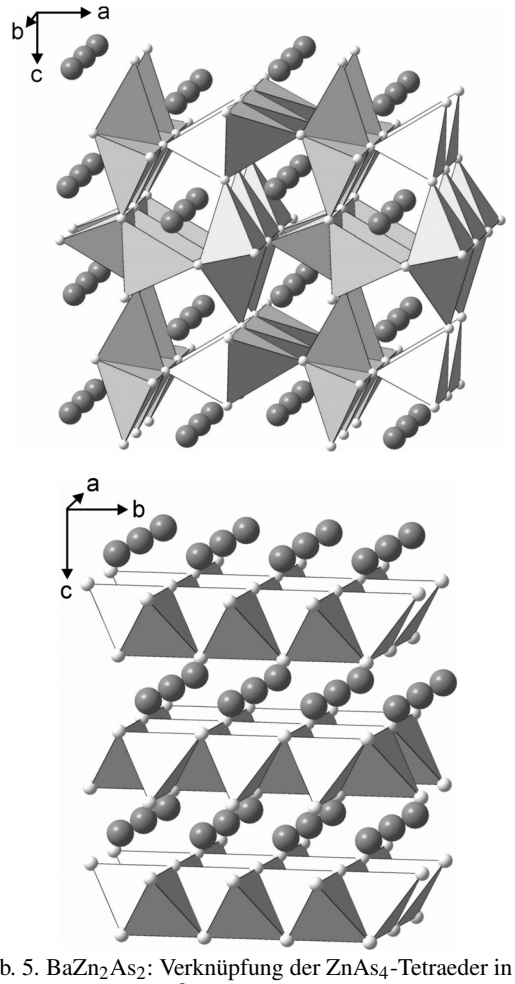

Abb. 5. $BaZn_2As_2$: Verknüpfung der $ZnAs_4$-Tetraeder in der α- (oben) und in der β-Modifikation (unten) (große Kugeln: Ba; weiße Kugeln: As).

sem Arsenid eine Phasenumwandlung detektiert werden. Wird die Verbindung aber in einem Quarzmarkröhrchen für kurze Zeit auf 1100 °C erhitzt und dann abgeschreckt, so entsteht mit β-$BaZn_2As_2$ eine im $ThCr_2Si_2$-Typ kristallisierende Modifikation, wie eine Strukturbestimmung an einem Einkristall ergab (Tab. 5). Für eine Abweichung von der 1 : 2 : 2-Stöchiometrie, wie sie bei einigen Arseniden beobachtet wurde [17 – 19], fanden sich dabei keinerlei Hinweise. Gleiches gilt für die oben beschriebenen Arsenide. Dem Strukturtyp entsprechend sind die Zn-Atome auch in der β-Form tetraedrisch von As-Atomen koordiniert; die Bindungslängen betragen nun einheitlich 2.57 Å und sind damit gegenüber dem mittleren Zn-As-Abstand der α-Form nur unwesentlich aufgeweitet. Ein markanter Unterschied besteht jedoch in der Dimensionalität der Zn,As-Anordnungen: Das dreidimensionale $ZnAs_4$-Tetraedergerüst wandelt sich beim Übergang in die β-Modifikation in zweidimensionale Tetraederschichten um (Abb. 5, unten). Dadurch verändern sich auch die Koordinationspolyeder um die Ba-Atome. Diese sind bei α-$BaZn_2As_2$ von sieben As-Atomen in Form eines einfach überdachten trigonalen Prismas sowie von neun Zn-Atomen umgeben. Bei gleicher Koordinationszahl besteht ihre Umgebung in der β-Phase aus acht As- und acht Zn-Atomen, welche jeweils quadratisch-prismatisch angeordnet sind. Dabei fällt auf, dass die Ba-Zn-Abstände mit 3.97 Å deutlich länger als in der α-Phase sind (3.66 Å (Mittelwert)), während die Ba-As-Abstände nur geringfügig voneinander abweichen (β: 3.45 Å; α: 3.42 Å (Mittelwert)). Der Grund dafür ist in der signifikant geringeren Verzerrung der $ZnAs_4$-Tetraeder zu sehen. Die Winkel betragen bei β-$BaZn_2As_2$ 106.4° und 111.0°, während sie bei der α-Phase von 95.8° bis 116.2° (Zn1) bzw. von 106.9° bis 114.1° (Zn2) reichen.

Die Ursache für die Phasenumwandlung ist sicherlich in der relativen Größe der Ba-Atome zu sehen. Der ihnen in dem relativ starren Zn,As-Gerüst der α-Modifikation zur Verfügung stehende Platz reicht vermutlich nicht aus, ihren mit steigender Temperatur zunehmenden Platzbedarf zu decken. Die Folge ist eine Umwandlung in eine typische Schichtstruktur, in der die Ba-Atome genügend Platz zwischen den $ZnAs_4$-Schichten finden. Auch α-$ThNi_2P_2$ kristallisiert im α-$BaCu_2S_2$-Typ, bildet oberhalb von 1000 °C aber eine $CaBe_2Ge_2$-analoge Struktur [20]. Dieser Strukturtyp käme für β-$BaZn_2As_2$ deshalb nicht in Betracht, weil sich dann längs [001] $ZnAs_4$- und $AsZn_4$-Tetraederschichten abwechseln und damit auch in dieser Richtung kovalente Zn–As-Bindungen geknüpft würden. In einem solchen dreidimensionalen Zn,As-Gerüst wären die Lücken für die Ba-Atome zu klein. Die gleiche Umwandlung wie $BaZn_2As_2$ durchlaufen z. B. auch $BaCu_2S_2$ [7] und $BaAl_2Ge_2$ [21]. Die Autoren beschreiben u. a. detailliert den möglichen Ablauf des Phasenübergangs sowie geometrische Zusammenhänge zwischen dem $ThCr_2Si_2$-, α-$BaCu_2S_2$- und dem $CaAl_2Si_2$-Typ. Demnach kann die α-$BaCu_2S_2$-Struktur topologisch als Glied zwischen den beiden anderen Strukturtypen gesehen werden. Bei ihr liegt die Koordinationszahl des elektropositiven Metalls bezogen auf die Nichtmetallatome mit 7 zwischen der des $ThCr_2Si_2$- und des $CaAl_2Si_2$-Typs, bei dem sie 8 bzw. 6 beträgt. Es wäre daher durchaus möglich, dass sich bei $BaZn_2As_2$ durch hohen Druck eine Umwandlung in den $CaAl_2Si_2$-Strukturtyp induzieren lässt, in dem u. a. $SrZn_2As_2$ kristallisiert [22].

Experimenteller Teil

Zur Darstellung von $SrRh_2As_2$ und $BaRh_2As_2$ wurden die Elemente im Verhältnis 1.2 : 2 : 2 20 h auf 1000 °C erhitzt (Korundtiegel, Quarzglasampulle, Argon-Atmosphäre). Die nach dieser ersten Umsetzung noch inhomogenen Reaktionsprodukte wurden unter Argonschutzgas zerrieben und anschließend mehrfach getempert (50 h 1100 °C; 10 h 1200 °C; 72 h 1100 °C). Pulverpräparate von $EuRh_2As_2$ wurden durch Erhitzen des Elementgemenges mit einer der Formel entsprechenden Zusammensetzung auf 1000 °C (20 h) erhalten; auch hier mussten die Reaktionsprodukte nach dem Zerreiben noch länger bei 1100 °C getempert werden (zweimal je 7 Tage). Zur Darstellung von β-$BaZn_2As_2$ wurden die Elemente im Verhältnis 1 : 2 : 2 6 h auf 900 °C erhitzt und anschließend 15 h bei 1150 °C getempert. Danach wurde ein kleiner Teil des Präparats in einem Quarzmarkröhrchen (Durchmesser 1 mm) *ca.* 20 Minuten auf 1100 °C erhitzt und dann an der Luft abgeschreckt. Von allen Verbindungen wurden grau metallisch glänzende Pulver erhalten, die ohne weiteres längere Zeit an der Luft gehandhabt werden können. Ihre Diffraktogramme (Huber G600; Cu-$K_{\alpha 1}$; Si als externer Standard; a = 5.4301 Å) zeigten jeweils nur die Reflexe der betreffenden Zielverbindung.

Die für die Strukturbestimmung verwendeten Einkristalle wurden durch Umsetzen des jeweiligen Elementgemenges bei 1100 °C in Pb-Schmelzen ($EuRh_2As_2$, $BaRh_2As_2$) oder in einer Pb/Bi-Schmelze (45 Gew-% Pb) ($SrRh_2As_2$) gezüchtet (30 h; 20-fach molarer Pb- bzw. Pb/Bi-Überschuss). Nach dem Weglösen der Metallmatrix mit einem Gemisch aus H_2O_2 (30%) und Eisessig blieben metallisch silbergrau glänzende Kristalle der Zielverbindung zurück. Von

β-$BaZn_2As_2$ konnte ein geeigneter Einkristall aus dem abgeschreckten Präparat isoliert werden. Die Einkristalle wurden nach einer Voruntersuchung (Präzessions-Kamera) auf einem Vierkreisdiffraktometer vermessen (MoK_α; Graphitmonochromator; variabler $\omega/2\theta$-scan), wobei Absorptionseinflüsse mit Hilfe von ψ-scans korrigiert wurden. Zur Strukturlösung und der anschließenden Optimierung freier Parameter wurden die Programmsysteme XTAL 3.0 [23], SHELXL-93 [24] bzw. SHELXL-97 [25] herangezogen.

Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der CSD-Hinterlegungsnummern 416982 ($EuRh_2As_2$), 416983 ($BaRh_2As_2$), 417001 (β-$SrRh_2As_2$), 417002 (γ-$SrRh_2As_2$) sowie 417000 (β-$BaZn_2As_2$) angefordert werden.

Dank

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie.

[1] P. Villars, L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Compounds*, 2nd ed., American Society for Metals, Materials Park, Ohio, USA, **1991**.
[2] D. Johrendt, C. Felser, O. Jepsen, O. K. Andersen, A. Mewis, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* **1997**, *130*, 254 – 265.
[3] V. Keimes, D. Johrendt, A. Mewis, C. Huhnt, W. Schlabitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1699 – 1704.
[4] H. F. Braun, N. Engel, E. Parthé, *Phys. Rev.* **1983**, *B28*, 1389 – 1395.
[5] A. Mewis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *536*, 7 – 14.
[6] P. Klüfers, A. Mewis, *Z. Kristallogr.* **1984**, *169*, 135 – 147.
[7] J. Huster, W. Bronger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 2033 – 2040.
[8] A. Wurth, D. Johrendt, A. Mewis, C. Huhnt, G. Michels, M. Roepke, W. Schlabitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1418 – 1424.
[9] G. Michels, M. Roepke, T. Niemöller, M. Chefki, M. M. Abd-Elmeguid, H. Micklitz, E. Holland-Moritz, W. Schlabitz, C. Huhnt, B. Büchner, A. Wurth, A. Mewis, V. Kataev, *J. Phys.: Condens. Matter* **1996**, *8*, 4055 – 4062.
[10] C. Huhnt, G. Michels, M. Roepke, W. Schlabitz, A. Wurth, D. Johrendt, A. Mewis, *Physica* **1997**, *B240*, 26 – 37.
[11] A. Barla, M. Chefki, C. Huhnt, M. Braden, O. Leupold, R. Rüffer, J. P. Sanchez, A. Wurth, A. Mewis, M. M. Abd-Elmeguid, *Phys. Rev.* **2004**, *B69*, 100102-1 – 100102-4.
[12] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, VCH, Weinheim **1976**, p. 379.
[13] W. Dörrscheidt, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1980**, *35b*, 297 – 299.
[14] D. Kußmann, R. Pöttgen, U. Ch. Rodewald, C. Rosenhahn, B. D. Mosel, G. Kotzyba, B. Künnen, *Z. Naturforsch.* **1999**, *54b*, 1155 – 1164.
[15] P. Klüfers, A. Mewis, *Z. Naturforsch.* **1978**, *33b*, 151 – 155.
[16] J. E. Iglesias, K. E. Pachali, H. Steinfink, *J. Solid State Chem.* **1974**, *9*, 6 – 14.
[17] W. Jeitschko, W. K. Hofmann, L. J. Terbüchte, *J. Less-Common Met.* **1988**, *137*, 133 – 142.
[18] S. Zemni, J. Vicat, B. Lambert, R. Madar, P. Chaudouet, J. P. Senateur, *J. Less-Common Met.* **1988**, *143*, 113 – 117.
[19] J. Dünner, A. Mewis, M. Roepke, G. Michels, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1523 – 1530.
[20] J. H. Albering, W. Jeitschko, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 1074 – 1080.
[21] S. Leoni, W. Carillo-Cabrera, W. Schnelle, Y. Grin, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 139 – 148.
[22] A. Mewis, *Z. Naturforsch.* **1980**, *35b*, 939 – 941.
[23] S. R. Hall, J. M. Steward, XTAL 3.0, Reference Manual, Universities of Western Australia and Maryland (USA) **1990**.
[24] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1993**.
[25] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.