

NOTIZEN

**Ternäre Verbindungen
in den Dreistoffsystemen
Lithium(Natrium)-Beryllium-Arsen**

Ternary Compounds in the System
Lithium(Sodium)-Beryllium-Arsenic

HANS-UWE SCHUSTER und CHRISTOPH TIBURTIUS
Institut für Anorganische Chemie
der Universität zu Köln

(Z. Naturforsch. **31b**, 1536-1537 [1976]; eingegangen am 30. Juli 1976)

Ternary Alkali Compounds, Crystal Data

By investigations in the system
Li(Na)-Be-As
we found two new phases of the formula
LiBeAs and NaBeAs which crystallize in a
tetragonal resp. hexagonal structure.

Die Sonderstellung des Berylliums in der 2. Hauptgruppe als Folge seines kleinen Atomradius und seiner relativ großen Elektronegativität zeigt sich bereits in seiner Bevorzugung der tetraedrischen Koordination. BeO kristallisiert wie das ZnO im Wurtzit-Typ, die übrigen Erdalkalioxide im Steinsalz-Typ, zahlreiche Isomorphie-Beziehungen bestehen ferner zwischen z. B. den Hydroxiden und Acetaten des Berylliums und der IIB-Elemente usw.

Von den bisher bekannten ternären Verbindungen kristallisiert das LiBeN¹ orthorhombisch, das LiBeP² aber hat eine tetragonale Struktur der RG Nr. 129, die bei den Verbindungen LiFeP³, KMnX (X = P, As)⁴ und dem von uns untersuchten NaZnAs⁵ festgestellt wurde. Die Struktur der Verbindungen ist als Variante des Cu₂Sb-Typs (für $c/a < 2$) oder des *anti*-Fe₂As-Typs (für $c/a > 2$) anzusehen.

Arsen und Phosphor unterscheiden sich in ihren Atomradien und ihrer Elektronegativität nur wenig, es war daher zu vermuten, daß ternäre Phasen ähnlicher Struktur in den Systemen Li-Be-As und Na-Be-As existieren.

Das in großen Kristallen durchscheinend dunkelrote LiBeAs und das hellrote NaBeAs, nach bisheriger Kenntnis die einzigen Verbindungen dieser

* Be₃As₂ wurde im Rahmen dieser Untersuchungen erstmals dargestellt.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H.-U. SCHUSTER, Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, Greinstr. 6, D-5000 Köln 41.

Dreistoffsysteme mit engem Homogenitätsgebiet, konnten aus den Elementen in Tantaltiegeln unter Argon (Quarzampulle) nach kurzer Vorreaktion oberhalb 500 °C und anschließendem Tempern oberhalb 750 °C oder durch mehrtägiges Erhitzen der binären Verbindungen Li₃As (Na₃As) und Be₃As₂* über 650 °C (700 °C) in gut kristalliner Form dargestellt werden. Der Alkali- bzw. Berylliumgehalt der in konz. H₂SO₄ unter Zusatz von wenig konz. HNO₃ rückstandsfrei löslichen Verbindungen wurde aus verdünnter Lösung durch Flammenphotometrie bzw. Atomabsorption ermittelt. Da beim Lösen im Säuregemisch stets eine AsH₃-Bildung beobachtet wurde, erfolgte die Arsenbestimmung in Proben, die mit Brom oxydiert worden waren, über das Arsenat auf jodometrischem Wege. Die Analysenergebnisse zeigt die folgende Tab. I.

Tab. I. Analysenergebnisse in Gew.-%.

<i>LiBeAs</i>	Li	Be	As
Ber.	7,64	9,92	82,44
Gef.	7,6	10,0	81,2
<i>NaBeAs</i>	Na	Be	As
Ber.	21,50	8,43	70,07
Gef.	21,9	8,4	68,8

Die Dichtezahlen der Verbindungen wurden mit Oktan als Sperrflüssigkeit pyknometrisch bestimmt. LiBeAs kristallisiert tetragonal, sein Pulverdiagramm ist mit dem des LiBeP² fast identisch. NaBeAs hat eine hexagonale Struktur, wahrscheinlich eine Variante des Na₂As-Typs. Die Röntgendaten der Verbindungen – die Gitterkonstanten wurden aus STRAUMANIS- und GUINIER-Aufnahmen erhalten – sind in der folgenden Tab. II zusammengestellt.

Tab. II. Röntgendaten der Verbindungen LiBeAs und NaBeAs.

LiBeAs	tetragonal	$a = 3,74_9 \text{ \AA}$ $c = 6,21_9 \text{ \AA}$ $c/a = 1,66$
	D _{exper.}	$= 3,41_0; Z = 2$
	D _{rö.}	$= 3,45_3 \text{ g/cm}^3$
NaBeAs	hexagonal	$a = 3,82_0 \text{ \AA}$ $c = 8,94_8 \text{ \AA}$ $c/a = 2,34$
	D _{exper.}	$= 3,16_3; Z = 2$
	D _{rö.}	$= 3,13_9 \text{ g/cm}^3$

Nach den an WEISSENBERG- und Präzessionsaufnahmen festgestellten Auslöschungen kommt für das LiBeAs nur die Raumgruppe Nr. 129 (P4/nmm) in Frage, für das NaBeAs stehen die Raumgruppen Nr. 186 (P6₃mc), Nr. 190 (P6₂c) und Nr. 194 (P6₃/mmc) zur Diskussion. Die Röntgenstruktur-

analyse, ergänzt durch Neutronenbeugungsuntersuchungen, wurde begonnen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Förderung unserer Untersuchungen.

¹ J. F. BRICE, J. P. MOTTE, R. STREIFF u. M. G. CHAUDRON, C. R. Acad. Sci., Ser. C **1969**, 269 (16) 910-912.

² A. EL MASLOUT, J. P. MOTTE, A. COURTOIS u. C. GIEZTER, J. Solid State Chem. **15**, 213-217 [1975].

³ R. JUZA u. K. LANGER, Z. Anorg. Allg. Chem. **361**, 59 [1968].

⁴ L. LINOWSKY u. W. BRONGER, Z. Anorg. Allg. Chem. **409**, 221 [1974].

⁵ H. KAHLERT u. H.-U. SCHUSTER, Z. Naturforsch. **31b**, 1538 [1976].