

### Elektrovalente ternäre Phasen des Natriums bzw. Kaliums mit 2 B- und 5 B-Elementen

Ternary Phases of Sodium or Potassium  
with Elements of the 2b- and 5b-Group

HOLGER KAHLERT und HANS-UWE SCHUSTER  
Institut für Anorganische Chemie  
der Universität zu Köln

(Z. Naturforsch. **31b**, 1538–1539 [1976]; eingegangen am 30. Juli 1976)

Ternary Phases, Sodium, Potassium

In the systems Na(K)–Zn(Cd)–As(Sb) we  
found the following phases: NaZnAs, NaZnSb,  
KCdAs, KCdSb (tetragonal symmetry);  
KZnAs, KZnSb (hexagonal symmetry);  
NaCdAs, NaCdSb (orthorhombic symmetry).

Über ternäre Arsenide des Natriums bzw. Kaliums mit Zink wurde zuerst von NOWOTNY und GLATZL<sup>1</sup> berichtet. Sie beschrieben die Verbindungen NaZnAs und KZnAs als kubisch und in einer Antifluorit-Variante kristallisierende Verbindungen. In Ergänzung zu unseren Untersuchungen in den Systemen Lithium-2 B-Element-5 B-Element<sup>2,3</sup>, die zu der Darstellung mehrerer elektrovalent und nicht elektrovalent zusammengesetzter Phasen führten, haben wir die Systeme Na–Zn(Cd)–As(Sb) und K–Zn(Cd)–As(Sb) noch einmal phasenanalytisch untersucht und dabei folgendes festgestellt:

In allen genannten Dreistoffsystemen existieren u. a. Phasen in der 1 : 1 : 1-Stöchiometrie, die sich in ihrer Struktur wegen der größeren Radien der Alkalimetalle von den vergleichbaren Phasen mit Lithium deutlich unterscheiden. Entsprechende Wismutphasen waren stets röntgeninhomogen, sie enthielten neben einer nicht näher charakterisierten Phase geringe Mengen elementaren Wismuts. Die von NOWOTNY und GLATZL<sup>1</sup> beschriebene kubische Symmetrie des NaZnAs bzw. KZnAs konnte nicht bestätigt werden; Präparate, die unter den von den Autoren angegebenen Bedingungen hergestellt wurden, enthielten in den Pulveraufnahmen neben nicht näher untersuchten Fremdreiflexen nur Interferenzen der pseudokubischen Verbindung Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub><sup>4</sup>. Die Synthese der für die Phasenanalyse verwendeten Präparate erfolgte stets aus den Gemengen der Elemente in Tieglern aus Tantal, die unter Argon in Quarzbömbchen eingeschmolzen wurden. Ohne erkennbaren Unterschied in den Ergebnissen wurden folgende Reaktionsbedingungen angewendet: Kurze Vorreaktion bei 400–600 °C, Zusammenschmelzen der Proben im auf 1000 °C vorgeheizten Ofen und –

je nach Kristallinität der Proben – ein- bis mehrtägiges Nachtempern im auf etwa 750 °C abgekühlten Ofen. Die extrem feuchtigkeitsempfindlichen, spröden Präparate wurden im Argonkasten aus den Tieglern gebohrt und als blaugraue, im Falle des KZnAs violette, metallisch glänzende Kristallpulver erhalten.

Zur Analyse wurden die Präparate mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> gelöst, zur flammenphotometrischen Bestimmung des Alkaligehaltes bis zur Trockene eingedampft und mit HCl aufgenommen. Arsen und Antimon wurden aus schwefelsaurer Lösung bromatometrisch, Zink und Cadmium in ammoniakalisch gestellter Lösung komplexometrisch titriert.

Unter den oben angeführten Bedingungen wurde ein Verdampfen des Zinks bzw. Cadmiums oder der Angriff von Alkalimetallen auf die Quarzampullen nicht beobachtet, durch die Analysenergebnisse wurde die eingewogene Zusammensetzung der Präparate bestätigt.

Die Phasenanalyse in den Dreistoffsystemen wurde an DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen durchgeführt, die Gitterkonstanten der röntgenhomogenen Phasen wurden aus STRAUMANIS- oder GUINIER-Aufnahmen ermittelt. Insgesamt wurden – ohne Berücksichtigung der noch nicht völlig indizierten Wismutverbindungen – drei nach ihrer Struktur unterschiedliche Gruppen von Phasen gefunden, deren Gitterkonstanten und ihre nach den Auslöschungen vermuteten Raumgruppen in Tab. I zusammengestellt sind.

Bisher gelang es nur in wenigen Fällen, von den außerordentlich luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen Einkristalle zu isolieren. Soweit dies möglich war, wurden die in den Pulveraufnahmen festgestellten Auslöschungen überprüft und bestätigt (tetragonale Phasen der Gruppe a). Die Phasen NaZnAs(Sb) und KCdAs(Sb) sind mit der aus den pyknometrischen Dichten errechneten Zahl von 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle sehr wahrscheinlich isotyp mit den Phasen Li<sub>1,1</sub>FeAs<sup>5</sup> und KMnAs<sup>6</sup> und als Varianten des Cu<sub>2</sub>Sb-Typs aufzufassen. Die orthorhombischen Phasen NaCdAs und NaCdSb sind, nach den Pulveraufnahmen beurteilt, isotyp mit der Phase NaAuSn<sup>7,8</sup>, die in einer modifizierten anti-PbCl<sub>2</sub>-Struktur kristallisiert.

Tab. I. Röntgendaten der ternären Na- bzw. K-Phasen mit Zn oder Cd und As oder Sb.

a) <i>Tetragonale Phasen</i> – RGr. Nr. 129 – P4 <sub>1</sub> nm			
NaZnAs	$a = 4,17_6 \text{ \AA}$	$c = 7,08_8 \text{ \AA}$	$c/a = 1,70$
NaZnSb	$a = 4,43_0 \text{ \AA}$	$c = 7,49_9 \text{ \AA}$	$c/a = 1,69$
KCdAs	$a = 4,55_0 \text{ \AA}$	$c = 7,89_4 \text{ \AA}$	$c/a = 1,74$
KCdSb	$a = 4,77_0 \text{ \AA}$	$c = 8,28_4 \text{ \AA}$	$c/a = 1,74$
b) <i>Hexagonale Phasen</i> – RGr. Nr. 187 – P6 <sub>3</sub> m2			
KZnAs	$a = 4,22_9 \text{ \AA}$	$c = 5,11_7 \text{ \AA}$	$c/a = 1,21$
KZnSb	$a = 4,53_5 \text{ \AA}$	$c = 5,25_0 \text{ \AA}$	$c/a = 1,16$
c) <i>Orthorhombische Phasen</i> – RGr. Nr. 33 – Pna2 <sub>1</sub>			
NaCdAs	$a = 7,57_6 \text{ \AA}$	$b = 8,04_4 \text{ \AA}$	$c = 4,47_1 \text{ \AA}$
NaCdSb	$a = 7,94_0 \text{ \AA}$	$b = 8,42_0 \text{ \AA}$	$c = 4,70_4 \text{ \AA}$

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

Aus dem Kristallpulver der Phase KZnAs gelang es, einen für die Strukturbestimmung geeigneten Kristall zu isolieren. Mit den Ergebnissen der Einkristalluntersuchungen – die Intensitäten wurden mit einem Zweikreisdiffraktometer (Stoe, Stadi-2-System) gemessen – wurde eine Strukturrechnung mit dem X-RAY-Programmsystem (Version 72) durchgeführt. Nach der pyknometrischen Dichte enthält die Elementarzelle 3 Atome, also 1 Formel-einheit. Die PATTERSON-Synthese ließ die Entscheidung zwischen den Raumgruppen  $P\bar{6}2m$  und  $P\bar{6}m2$  offen, der günstigste  $R_F$ -Wert ergab sich durch die Rechnungen mit allen 93 Symmetrieunabhängigen

Reflexen für die Raumgruppe  $P\bar{6}m2$  zu 14,3%. Trotz des ungünstigen  $R_F$ -Wertes scheint uns die Strukturbestimmung, die eine  $AlB_2$ -Typ-Variante mit einem Wechsel von Zn-As-Schichten anstelle der Bor-Schichten und K-Schichten anstelle des Aluminiums ergab, richtig zu sein. Wir sind z. Zt. bemüht, von allen obengenannten Natrium- und Kaliumphasen Einkristalle in einer für die Strukturbestimmung ausreichenden Qualität herzustellen.

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

<sup>1</sup> H. NOWOTNY u. B. GLATZL, Mh. Chem. **82**, 720 [1951].

<sup>2</sup> H.-U. SCHUSTER u. G. SCHROEDER, Z. Naturforsch. **27b**, 81 [1972].

<sup>3</sup> G. SCHROEDER u. H.-U. SCHUSTER, Z. Naturforsch. **30b**, 978 [1975].

<sup>4</sup> H. COLE, F. CHAMBERS u. H. DUNN, Acta Crystallogr. **9**, 685 [1956].

<sup>5</sup> R. JUZA u. K. LANGER, Z. Anorg. Allg. Chem. **361**, 58 [1968].

<sup>6</sup> L. LINOWSKY u. W. BRONGER, Z. Anorg. Allg. Chem. **409**, 221 [1974].

<sup>7</sup> G. WROBEL u. H.-U. SCHUSTER, Z. Naturforsch. **30b**, 806 [1975].

<sup>8</sup> G. WROBEL u. H.-U. SCHUSTER, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.