

# Die Verbindungen LiMgP, LiZnP und LiZnAs.<sup>1</sup>

Von

H. Nowotny und K. Bachmayer.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 29. Sept. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Das Problem, das uns bei den hier zu besprechenden Verbindungen entgegentritt, ist eng mit der Frage nach dem Bindungscharakter im festen Zustand verknüpft und stellt eine weitere Anwendung valenzchemischer Überlegungen in Legierungssystemen und dazu verwandten Dreistoffsystemen dar. Daß man bei diesen die Stabilität einer bestimmten Verbindungsgruppe vom Standpunkt der gegenseitigen Stellung der Partner im Periodensystem und weniger vom Wertigkeitsbegriff allein zu betrachten hat, wird mit immer größerem Nachdruck betont. Die Möglichkeit für die geschlossene Beurteilung von Übergängen im Bindungstyp läßt sich durchführen, sofern man einen bestimmten Strukturtyp herausgreift.

Ein durch seine Häufigkeit bemerkenswerter  $A_2B$ -Typ liegt im Flußspatgitter vor und *E. Zintl*<sup>2</sup> konnte hier besonders eindrucksvoll die Gültigkeit von Valenzbeziehungen in der Legierungschemie zeigen. Was das formale Valenzprinzip leistet, erhellt aus der Tatsache, daß sich selbst ternäre Verbindungen mit solchem Gitter systematisch aufbauen lassen. Stammt der B-Partner aus der Stickstoffreihe, so sollte eine Kombination mit einem 1wertigen und einem 2wertigen positiven Ion einen stabilen  $C_1$ -Typ liefern. Derartige Verbindungen bzw. intermetallische Phasen wurden in der Tat von *H. Nowotny* und *W. Sibert*<sup>3</sup> in den Systemen Cu—Mg—Sb, Cu—Mg—Bi, Ag—Mg—As, Cu—Cd—Sb gefunden und in der Folge stellten *F. Laves*<sup>4</sup> bei Li—Mg—As(Sb, Bi) sowie *R. Juza* und *F. Hund*<sup>5</sup> bei Li—Mg(Zn)—N

<sup>1</sup> Vgl. *H. Nowotny* und *K. Bachmayer*, Mh. Chem. 80, 734 (1949).

<sup>2</sup> Angew. Chem. 52, 1 (1939).

<sup>3</sup> Z. Metallkunde 33, 391 (1941).

<sup>4</sup> In *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin: Springer-Verlag. 1943.

die Flußspatstruktur fest. Dabei schließen sich die Nitride in ihrem Verhalten weitgehend an die Oxyde an, sind gefärbt und ohne Merkmale metallischer Bindung.

Zweierlei ist an diesen ternären Valenzbindungen zu verfolgen. Erstens die Art der Verteilung der Plätze und zweitens der Übergang vom Salz zum metallischen Gitter<sup>6</sup>. Die Punktlagen sind interessanterweise nicht immer nach dem gleichen Schema besetzt. Bei LiMgN, dem salzartigen Vertreter dieser Gruppe, sind die Li- und Mg-Ionen statistisch über die F-Ionenplätze verteilt, während bei LiZnN, AgMgAs die positiv geladenen Bausteine geordnet sind. Merkwürdig ist die Art der Besetzung in der sehr ähnlichen Verbindung CuZnAs, wo nur Zn und As feste Plätze (Ca-Ion und 1 F-Ion) einnehmen; die Kupferionen(-atome) befinden sich statistisch in Lücken verteilt<sup>7</sup>. Ebenso auffallend ist die Anordnung bei CuMgSb, CuCdSb und CuMgBi, bei denen nunmehr Cu auf der Ca-Ionen-Lage sitzt. Unter der Annahme einer vollständigen Ionisierung, entsprechend einem salzartigen Aufbau, würde dies eine beträchtliche Unsymmetrie der Ladungsverteilung nach sich ziehen und das Gitter instabil machen. Hier wird in immer stärkerem Maße die Stabilität durch die Radienverhältnisse mitbestimmt in dem Sinne, daß das kleine Kupferatom zwischen den beiden großen Partnern (Atomen, nicht Ionen) sitzt. Gleichzeitig geht der Salzcharakter zugunsten des metallischen zurück und die Valenzbeziehung bewahrt sozusagen nur mehr das Gedächtnis an die möglichen heteropolaren Verknüpfungen. Es sei bemerkt, daß man schließlich auch bei Mg<sub>2</sub>Pb keinesfalls an einen Aufbau gemäß Mg<sub>2</sub><sup>++</sup>Pb<sup>4-</sup> denken darf, wenn zwar die meisten der genannten Flußspatgitter in Legierungen, wie Farbe und Sprödigkeit erkennen lassen, manche Ähnlichkeit mit Salzen aufweisen. Über die Anordnung in LiMgAs(Sb, Bi) ist nichts bekannt; sie sollte aber jener der Nitride analog sein.

Auf Grund obiger Überlegungen ist unschwer das Bestehen der Verbindungen LiMg(Zn)—P und Li—Zn—As vorauszusagen. Sie haben sämtlich die erwartete Flußspatstruktur<sup>8</sup>.

### Herstellung der Verbindungen.

Diese erfolgte durch Erhitzen der Komponenten in einem Tiegel aus schwer schmelzbarem Glas, der sich in einem Bombenrohr befand. Wegen

<sup>5</sup> Z. anorg. allg. Chem. **257**, 1 (1948).

<sup>6</sup> H. Nowotny, Z. Metallkunde **34**, 237 (1942); Z. Metallforsch. **1**, 35 (1946).

<sup>7</sup> H. Nowotny, Z. Metallforsch. **1**, 38 (1946).

<sup>8</sup> Es wurden auch Proben gemäß der Zusammensetzung Me<sub>I</sub>Me<sub>II</sub>X in den Systemen Li—Zn—Sb und Li—Zn—Bi untersucht, doch konnte die entsprechende ternäre Phase nicht gefunden werden. Da das System Zn—Bi eine breite Mischungslücke in der Schmelze zeigt, ist damit ein Anzeichen für die geringe Affinität zur Bildung einer ternären Phase gegeben.

des hohen Dampfdruckes von Phosphor wurde bei der Einwaage ein geringfügiger Überschuß an dieser Komponente zugegeben. Zwecks guter Homogenisierung wurden die LiMgP- und LiZnP-Proben auf etwa 650° C erhitzt und 8 Stdn. bei dieser Temperatur belassen; die LiZnAs-Proben blieben 5 Stdn. bei 550°. Die Abkühlung der Verbindungen erfolgte im Ofen. Ein nennenswerter Angriff auf das Tiegelmaterial konnte nicht festgestellt werden. Da die so hergestellten Proben einwandfrei homogen erhalten werden konnten, erübrigte sich eine chemische Analyse.

Als Ausgangsstoffe benutzten wir:

Lithium der Firma Kahlbaum-Berlin;

Magnesium der I. G. Farbenindustrie A. G.-Bitterfeld;

Zink p. a. der Firma Merck-Darmstadt;

Phosphor;

Arsen.

Die beiden ternären Phosphide sind braun gefärbt, nicht metallisch und spröde; das Arsenid zeigt dagegen bereits metallischen Glanz, aber ebenfalls ein sprödes Verhalten. Die Verbindungen sind merklich luftempfindlich; insbesondere geben die Phosphide an feuchter Luft sofort Phosphorwasserstoff ab und reagieren mit großen Mengen an Wasser oder Säuren explosionsartig.

#### Röntgenographische Untersuchung.

Die gepulverten Proben wurden in Markröhrchen röntgenographiert. Sämtliche Aufnahmen ergeben die für den C<sub>1</sub>-Typ charakteristische Interferenzfolge<sup>9</sup>. Die Diagramme können eindeutig mit einer kfz. Zelle indiziert werden, wobei die Reflexe für  $h + k + l = 4n$  stark, für  $h + k + l = \text{ungerade mittel}$  und für  $h + k + l = 4n + 2$  schwach bis verschwindend sind. Die Auswertung der Diagramme geht aus den Tabellen 1 und 2 hervor.

Aus diesen Aufnahmen berechnen sich die Gitterkonstanten zu:

$$a_w = 6,01_1 k X . E \text{ für LiMgP,}$$

$$a_w = 5,91_2 k X . E \text{ für LiZnAs und}$$

$$a_w = 5,76_8 k X . E \text{ für LiZnP.}$$

Dabei muß bemerkt werden, daß für andere LiZnP-Präparate ein kleinerer Wert als der oben angegebene gefunden wird; besonders auf Grund eines Diagramms, bei dem eine Partikel um eine deutlich ausgeprägte rationale Richtung gedreht wurde, kann ein endlicher Homogenitätsbereich von LiZnP erschlossen werden. Die naheliegendste Anordnung der 12 Atome (Ionen), entsprechend dem C<sub>1</sub>-Typ, wäre P(As) in 000, fz., Li in 1/4 1/4 1/4 fz. und Mg(Zn) in 3/4 3/4 3/4 fz. in der Annahme, daß diese Verbindungen noch merklichen Salzcharakter besitzen. Grundsätzlich

<sup>9</sup> Darunter sei die Abart des C<sub>1</sub>-Gitters, nämlich die teilweise Besetzung anderer als tetraedrischer Lücken, mit eingeschlossen.

Tabelle 1. Auswertung der Pulverdiagramme von LiMgP und LiZnAs. Fe—K-Strahlung.

| Index         | LiMgP               |                               |   | LiZnAs     |                               |   |
|---------------|---------------------|-------------------------------|---|------------|-------------------------------|---|
|               | Intensität<br>beob. | $10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ | $10^3 \cdot \sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$ | Intensität | $10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ | $10^3 \cdot \sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$ |
| $\beta$ (111) | ss                  | 63,1                          | —   | ss         | 65,3                          | —   |
| (111)         | m                   | 77,4                          | 77,6  | m          | 80,2                          | 80,3  |
| (200)         | sss                 | 103,3                         | 103,5                                       | —          | —                             | —   |
| $\beta$ (220) | s                   | 168,7                         | —   | ms         | 175,3                         | —   |
| (220)         | st                  | 206,8                         | 207,0                                       | sst        | 213,9                         | 214,0                                       |
| $\beta$ (311) | —                   | —                             | —   | sss        | 241,7                         | —   |
| (311)         | s                   | 284,7                         | 284,7                                       | m          | 294,2                         | 294,3                                       |
| (222)         | sss                 | 310,3                         | 310,6                                       | —          | —                             | —   |
| $\beta$ (331) | —                   | —                             | —   | sss        | 420,1                         | —   |
| (400)         | s                   | 414,9                         | 414,1                                       | s          | 427,9                         | 428,0                                       |
| (331)         | s                   | 491,3                         | 491,7                                       | s          | 508,7                         | 508,3                                       |
| $\beta$ (422) | sss                 | 510,5                         | —   | ss         | 529,7                         | —   |
| (420)         | sss                 | 517,4                         | 517,6                                       | —          | —                             | —   |
| (422)         | st                  | 621,8                         | 621,1                                       | st         | 642,0                         | 642,0                                       |
| $\beta$ (440) | —                   | —                             | —   | ss         | 705,0                         | —   |
| (333) (511)   | ms                  | 698,6                         | 698,7                                       | ms         | 723,1                         | 723,3                                       |
| $\beta$ (531) | sss                 | 745,5                         | —   | ss         | 769,4                         | —   |
| (440)         | ms                  | 828,0                         | 828,2                                       | ms         | 856,0                         | 856,0                                       |
| $\beta$ (620) | ss                  | 853,6                         | —   | sss        | 880,8                         | —   |
| (531)         | m                   | 905,5                         | 905,8                                       | mst        | 937,3                         | 936,3                                       |
| (600) (442)   | sss                 | 932,1                         | 931,7                                       | —          | —                             | —   |

Tabelle 2. Auswertung des Pulverdiagramms von LiZnP. Cu—K-Strahlung.

| Index         | Intensität <sub>beob.</sub> | $10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ | $10^3 \cdot \sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$ |
|---------------|-----------------------------|-------------------------------|---|
| $\beta$ (111) | schwach                     | 43,6                          | —   |
| (111)         | stark                       | 53,3                          | 53,4  |
| (200)         | schwach                     | 71,0                          | 71,2  |
| $\beta$ (220) | schwach                     | 114,7                         | —   |
| (220)         | sehr stark                  | 142,2                         | 142,4                                       |
| $\beta$ (311) | sehr schwach                | 160,3                         | —   |
| (311)         | mittel                      | 195,6                         | 195,8                                       |
| (222)         | s. s. schwach               | 213,9                         | 213,6                                       |
| (400)         | schwach                     | 284,7                         | 284,8                                       |
| (331)         | schwach                     | 338,1                         | 338,2                                       |
| (422)         | mittelschwach               | 427,8                         | 427,2                                       |
| (333) (511)   | schwach                     | 480,8                         | 480,6                                       |
| (440)         | sehr schwach                | 569,6                         | 569,6                                       |
| (531)         | schwach                     | 622,7                         | 623,0                                       |
| (620)         | schwach                     | 711,3                         | 712,0                                       |
| (533)         | s. s. schwach               | 766,4                         | 765,4                                       |
| (444)         | s. s. schwach               | 854,8                         | 854,4                                       |
| (551) (711)   | sehr schwach                | 907,6                         | 907,8                                       |

ist auch eine Vertauschung der Plätze, eine statistische Verteilung der beiden Metallionen(-atome) über die zuletzt genannten Punktlagen und schließlich eine zum  $C_1$ -Gitter nahe verwandte Struktur möglich, wie sie in  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}^{10}$  oder  $\text{CuZnAs}$  vorkommt. Mit Phosphor in 000, Zink in  $1/4\ 1/4\ 1/4$  und Lithium in  $3/4\ 3/4\ 3/4$  (jeweils *fz.*) erhält man, wie Tabelle 3 beweist, eine sehr gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und gerechneten Intensitäten. Mit angegeben sind ferner die Intensitätswerte für den Fall einer statistischen Verteilung von Li und Zn über die F-Ionenplätze; man sieht sofort, daß damit die Interferenzen mit  $h + k + l =$  ungerade merklich zu klein ausfallen würden. Zu unmöglichen Werten führen Besetzungen mit Lithium auf der Punktlage 000 und auch die Anordnung Zink in 000 kommt wegen zu geringer Intensität von (200) usw. weniger in Frage. Eine statistische Besetzung von P und Zn bzw. Li über die 8zählige Punktlage ist außerdem von vornherein unwahrscheinlich. Eine Aufteilung der Li-Ionen auf weitere Lückenplätze, oktaedrische usw., ähnlich  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$ , ist ebenfalls möglich, wegen des geringen Streuvermögens des Lithiums gegenüber den beiden anderen Partnern vom geordneten Fall nicht unterscheidbar. Mit großer Wahrscheinlichkeit gilt der erste Strukturvorschlag, also dieselbe Anordnung wie im entsprechenden Nitrid.

Tabelle 3. Intensitätsberechnung für  $\text{LiZnP}^{11}$ .

| Index       | Intensität <sub>beob.</sub> | Intensität <sub>per.</sub> |             |
|-------------|-----------------------------|----------------------------|-------------|
|             |                             | geordnet                   | statistisch |
| (111)       | stark                       | 9,6                        | 2,0         |
| (200)       | schwach                     | 1,7                        | 1,7         |
| (220)       | sehr stark                  | 8,5                        | 5,5         |
| (311)       | mittel                      | 3,5                        | 1,1         |
| (222)       | s. s. schwach               | 0,4                        | 0,4         |
| (400)       | schwach                     | 1,1                        | 1,1         |
| (331)       | schwach                     | 1,4                        | 0,3         |
| (420)       | —                           | 0,4                        | 0,4         |
| (422)       | mittelschwach               | 2,2                        | 2,2         |
| (333) (511) | schwach                     | 1,1                        | 0,2         |
| (440)       | sehr schwach                | 0,8                        | 0,8         |
| (531)       | schwach                     | 1,3                        | 0,3         |
| (442) (600) | —                           | 0,5                        | 0,5         |
| (620)       | schwach                     | 1,4                        | 1,4         |
| (533)       | s. s. schwach               | 0,7                        | 0,2         |
| (622)       | —                           | 0,3                        | 0,3         |
| (444)       | s. s. schwach               | 0,6                        | 0,6         |
| (551) (711) | sehr schwach                | 1,9                        | 0,5         |
| (640)       | —                           | 0,4                        | 0,4         |

<sup>10</sup> P. Rahlfs, Z. physik. Chem., Abt. B 31, 157 (1935).

<sup>11</sup> Die Intensitätsberechnungen sind ohne Berücksichtigung der Absorptionsfaktoren durchgeführt worden.

Die Struktur von LiZnAs folgt auf Grund der Intensitätsberechnung, die in Tabelle 4 wiedergegeben ist. Dabei nimmt As den Platz 000 ein. Eine einwandfreie Entscheidung, ob Lithium und Zink geordnet oder statistisch verteilt sind, ist nicht ohne weiteres zu treffen. Merkwürdigerweise verdient letztere einen gewissen Vorzug, was die Übereinstimmung in den Intensitäten betrifft. Die übrige Strukturdiskussion ist weitgehend jener von LiZnP analog.

Tabelle 4. Intensitätsberechnung für LiZnAs<sup>11</sup>.

| Index       | Intensität <sub>beob.</sub> | Intensität <sub>ber.</sub> |             |
|-------------|-----------------------------|----------------------------|-------------|
|             |                             | geordnet                   | statistisch |
| (111)       | mittel                      | 11,4                       | 6,8         |
| (200)       | —                           | 0,0                        | 0,0         |
| (220)       | stark                       | 9,0                        | 9,0         |
| (311)       | mittelschwach               | 4,5                        | 2,7         |
| (222)       | —                           | 0,0                        | 0,0         |
| (400)       | schwach                     | 1,4                        | 1,4         |
| (331)       | schwach                     | 2,0                        | 1,2         |
| (420)       | —                           | 0,0                        | 0,0         |
| (422)       | mittelstark                 | 4,0                        | 4,0         |
| (333) (511) | mittelschwach               | 2,8                        | 1,5         |
| (440)       | mittelschwach               | 2,8                        | 2,8         |
| (531)       | mittelstark                 | 7,4                        | 4,4         |
| (442) (600) | —                           | 0,0                        | 0,0         |

Solange Einkristallaufnahmen bzw. gut photometrierbare Diagramme fehlen, nehmen wir an, daß LiZnAs ebenso wie das Phosphid aufgebaut ist.

Eine Schwierigkeit taucht jedoch bei der Unterbringung der Ionen im C<sub>1</sub>-Typ für die Verbindung LiMgP auf. Da die Summe der Streuvermögen der beiden positiven Ionen<sup>12</sup> fast gleich dem des Phosphors ist, werden, wie Tabelle 5 zeigt, alle Reflexe mit  $h + k + l = 4n + 2$  für Phosphor in 000 praktisch ausgelöscht. Nun sind diese Interferenzen zwar an der Grenze der Sichtbarkeit, aber doch als vorhanden anzuspüren. Aus Intensitätsgründen scheidet ein Aufbau mit Li in 000 wiederum vollkommen aus. Dagegen würde die Anordnung mit Zn in 000 bezüglich der Intensitäten befriedigen, wenn gegen eine solche Anordnung: Li<sup>+</sup>—Mg<sup>++</sup>—P<sup>3-</sup> als nächste Nachbarn nicht gewichtige Einwände — starke Asymmetrie der Ladung — gemacht werden müßten.

Eine befriedigende Erklärung ergibt sich unter Heranziehung oktaedrischer Lücken für die Li-Ionen. Mit einer derartigen Anordnung

<sup>12</sup> Bezüglich der (200)-Interferenz spielen geringe Ungenauigkeiten im Atomformfaktor der Atome bzw. Ionen eine erhebliche Rolle. Es fällt hier bereits ins Gewicht, ob Ionen oder Atome zugrunde gelegt werden. Bei den höheren Reflexen ist dies nicht von Belang.

fallen bereits die Intensitäten im gewünschten Sinne aus. Noch wahrscheinlicher dürfte eine Verteilung der Li-Ionen über tetraedrische, oktaedrische und Lücken entsprechend  $xxx$ ,  $\bar{x}xx$ ,  $x\bar{x}\bar{x}$ ,  $\bar{x}\bar{x}\bar{x}$  mit den Parametern  $1/3$  und  $2/3$  sein. Eine nähere Bestimmung der mengenmäßigen Verteilung kann aber wegen des zu kleinen Atomformfaktors von Li nicht durchgeführt werden.

Tabelle 5. Intensitätsberechnung für LiMgP.

| Index       | Intensität <sub>beob.</sub> | Intensität <sub>ber.</sub> |             |   |     |
|-------------|-----------------------------|----------------------------|-------------|---|-----|
|             |                             | geordnet                   | statistisch | Li <sup>+</sup> in Lücken <sup>13</sup> |     |
| (111)       | mittel                      | 10,3                       | 7,3         | 9,8                                     | 9,8 |
| (200)       | s. s. schwach               | 0,0                        | 0,0         | 0,5                                     | 0,1 |
| (220)       | stark                       | 9,6                        | 9,6         | 9,6                                     | 9,6 |
| (311)       | mittelschwach               | 4,1                        | 2,7         | 4,0                                     | 4,0 |
| (222)       | s. s. schwach               | 0,0                        | 0,0         | 0,1                                     | 0,0 |
| (400)       | schwach                     | 1,6                        | 1,6         | 1,6                                     | 1,6 |
| (331)       | schwach                     | 1,8                        | 1,3         | 1,6                                     | 1,6 |
| (420)       | —                           | 0,0                        | 0,0         | 0,1                                     | 0,0 |
| (422)       | mittelstark                 | 4,2                        | 4,2         | 4,2                                     | 4,2 |
| (333) (511) | mittelschwach               | 2,0                        | 1,5         | 1,9                                     | 1,9 |
| (440)       | mittelschwach               | 2,6                        | 2,6         | 2,6                                     | 2,6 |
| (531)       | mittelstark                 | 5,0                        | 3,8         | 4,7                                     | 4,8 |
| (442) (600) | s. s. schwach               | 0,0                        | 0,0         | 0,1                                     | 0,1 |

Aus der Tabelle 5 ist ersichtlich, daß jedenfalls nur ein kleiner Teil der Li-Ionen die Ideallagen (tetraedrische Lücken) einnehmen.

Tabelle 6. Abstände Me—X in Å.

|                           |                                   |                          |
|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| (Li, Mg)—N . . . . . 2,15 | Li, Mg—P <sup>14</sup> . . . 2,60 | Li, Mg—As . . . . . 2,69 |
| Li, Zn—N . . . . . 2,11   | Li, Zn—P . . . . . 2,50           | Li, Zn—As . . . . . 2,56 |

Die Abstandsverhältnisse für die Verbindungen LiMg(Zn)N(P, As) sind aus Tabelle 6 ersichtlich. Man stellt daran fest, daß dem Zinkradius oder besser gesagt der Zn—X-Bindung ein kleinerer Wert zukommt als dem Magnesiumradius bzw. der Mg—X-Distanz. Diese Tatsache, auf welche bereits bei den Nitriden aufmerksam gemacht wurde<sup>5</sup>, ist ein unmittelbarer Ausdruck für das Bestehen einer Mischbindung. In

<sup>13</sup> Die dritte Spalte berechneter Intensitäten gilt für oktaedrische Lücken allein, bedeutet also die unsymmetrische Ladungsverteilung mit Zn in der Mitte; die vierte Spalte entspricht einer Mischung von tetraedrischen und oktaedrischen Lücken.

<sup>14</sup> Unter der Voraussetzung, daß die Li-Ionen nur 4er und 8er Lücken besetzen.

dem Maße, als sich eine metallische Bindung überlagert, wird der Atomradius bzw. ein gegenüber dem Ion größerer Radius heranzuziehen sein, so daß sich dann das Verhältnis umkehrt. In der Reihe Nitrid, Phosphid und Arsenid prägt sich der Unterschied zwischen den Mg—X-Abständen einerseits und den Zn—X-Entfernungen immer deutlicher aus, wodurch sich in obigem Sinne nur die stärkere Zunahme an metallischer Bindung zu erkennen gibt.

Interessant sind ferner noch die Vergleiche von LiMgAs mit dem fast genau so großen AgMgAs sowie von LiZnAs mit CuZnAs, die ebenfalls fast gleiche Gitterkonstanten besitzen. Nimmt man an, daß der Ladungszustand für Mg und As in LiMgAs und AgMgAs derselbe ist, was in Anbetracht der gleichen Gitterkonstanten berechtigt erscheint, so muß auch jener von Li und Ag weitgehend derselbe sein. Wir sind aber dann in der Lage, die Aufteilung in heteropolare und salzartige Kräfte in diesem besonderen Beispiel näher angeben zu können, indem wir die Radien von Li zu  $\text{Li}^+$  und ebenso von Ag zu  $\text{Ag}^+$  interpolieren. Trägt man graphisch über zwei Endpunkten: ionogen — metallisch auf einer Achse die Ionenradien ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ), auf der anderen die Atomradien (Li, Ag), alle bezogen auf gleiche K. Z., ein und verbindet die Werte  $\text{Li}^+ - \text{Li}$  sowie  $\text{Ag}^+ - \text{Ag}$ , dann erhalten wir zwei sich schneidende Geraden. Der Schnittpunkt liefert auf diese Weise das Verhältnis; für Li(Ag)MgAs ergibt sich  $3/4$  metallischer, in Li(Cu)ZnAs  $1/2$  metallischer Anteil an der Bindung. Wenn man auch eine solche quantitative Aussage nicht überschätzen darf, so ergibt sich damit doch erstmals eine experimentelle Bestätigung einer oft ausgesprochenen, aber nie bewiesenen Vermutung. Daß die Zinkverbindungen mehr heteropolarer Natur sind, bedeutet vielleicht eine gewisse Überraschung, zumal z. B. das Nitrid schwarz, also dunkler als das entsprechende LiMgN ist; andererseits fanden wir bei den Phosphiden eher das Umgekehrte; das LiZnP ist heller braun als LiMgP. Selbst unter Außerachtlassung dieser geringfügigen Unterschiede, die schon wegen der einfachen linearen Interpolation der Radien nicht sehr sicher sind, liefert uns die in diesem speziellen Fall anwendbare Methode einen Hinweis für die richtige Formulierung solcher Verbindungen. Mit der naheliegenden Annahme, daß das zweite Metallatom(-ion) eine ähnliche Größe besitzt, kann man eine Ladungsverteilung folgern:  $\text{Li}^{1/4} + \text{Mg}^{3/4} + \text{As}^{1-}$ , das heißt ungefähr Iwertig negative Arsenionen. Ganz ähnlich dürfte es auch bei Li(Cu)ZnAs sein. Für die Nitride findet man eine befriedigende Deutung der Abstände auf Grund der normalen Ionenradien<sup>5</sup>; demnach werden in den Phosphiden bereits keine  $\text{P}^{3-}$ -Ionen mehr vorliegen, während für die Antimonide und Wismutide kaum mehr eine negative Ladung von Sb bzw. Bi auftreten sollte, eine Tatsache, die bereits wegen der verschiedenen Verteilung der Flußspatplätze gefolgert wurde<sup>3</sup>.

### Zusammenfassung.

Es wurden die Verbindungen LiMgP, LiZnP und LiZnAs hergestellt. Die beiden ersteren haben rotbraune Farbe, das Arsenid ist metallisch.

Diese Verbindungen kristallisieren im  $C_1$ -Typ mit den Gitterkonstanten:  $a_w = 6,01_1$  (LiMgP),  $a_w = 5,76_8$  (LiZnP),  $a_w = 5,91_2$   $k X \cdot E$  (LiZnAs). Die Verteilung über die Flußspatplätze wird bestimmt.

Durch Vergleich analog gebauter Phasen mit gleicher Gitterkonstanten gelingt die ungefähre Festlegung des Ionisierungszustandes in derartigen Verbindungen. Damit kann über die Bindung eine halbquantitative Aussage gemacht werden.