

Die Kristallstrukturen von AgZnAs und NaZnAs .

Von

H. Nowotny und **B. Glatzl**.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 16. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1951.)

Ternäre intermetallische Verbindungen mit Flußspatstruktur wurden bisher bereits in beachtlicher Zahl festgestellt¹. Auf Grund der hier formal gültigen Valenzbeziehung versuchten wir weitere derartige Phasen aufzufinden. Dies gelang bei den Systemen: Ag-Zn-As und Na-Zn-As . Untersuchungen in mehreren anderen, dazu verwandten Dreistoffsystemen, die jeweils ein 1wertig und ein 2wertig elektro-positives sowie ein 3wertig elektro-negatives Element enthalten, blieben teilweise ohne Erfolg. Sicher besteht auch die ternäre Flußspatphase KZnAs .

Sämtliche Legierungen erschmolzen wir in Tiegeln aus Supremaxglas, die sich in einem zugeschweißten Eisentiegel befanden. Die Schmelztemperatur betrug bei Ag-Zn-As -Legierungen 720° , bei Na-Zn-As 680°C . Die Einsätze wurden längere Zeit (bis 24 Stdn.) auf dieser Temperatur belassen. Nach langsamer Abkühlung wurden die so hergestellten Legierungen noch bis 48 Stdn. zwischen 400 und 500°C getempert. Der Angriff des Natriums auf die Glaswand war nicht sehr stark. Wegen der relativ großen Probenmenge fallen die sich eventuell bildenden, sehr geringen Anteile an Siliziden nicht ins Gewicht. Ebenso treten auch Oxyde und Nitride nur in untergeordneter Menge auf.

Die Ag-Zn-As -Legierungen, von denen mehrere, auf dem Schnitt AgZnAs liegende Proben hergestellt wurden, haben ausgeprägten metallischen Charakter und die Reguli zeigen im Schliffbild blaugraue, scharfkantige, meist sehr große Kristalle neben geringen Anteilen einer hellen Phase. Die Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung AgZnAs in der blaugrauen Phase dürften jedoch nur gering sein.

Die Na-Zn-As -Proben waren von dunkelgrauer Farbe und hatten ebenfalls metallisches Aussehen.

¹ Vgl. *H. Nowotny*, in *W. Klemm*, FIAT-Berichte, Anorg. Chemie 3.

Merkwürdig ist die hohe chemische Beständigkeit von NaZnAs gegenüber der Atmosphäre. Trotz des beachtlichen Alkaligehaltes überziehen sich diese Proben nur sehr langsam mit einer Oxydschicht. In Wasser bei Raumtemperatur erfolgt die Gasentwicklung nur allmählich, wobei ein schwarzer Rückstand hinterbleibt.

Pulveraufnahmen von AgZnAs und NaZnAs zeigten eindeutig, daß es sich um ternär valenzmäßige Verbindungen vom Cl-Typ handelt. In nachstehender Tabelle I ist die Auswertung beider Diagramme mit Intensitätsberechnung aufgenommen. (Einige ganz schwache Linien einer fremden Phase wurden fortgelassen.) Die Gitterkonstanten der kubisch flächenzentrierten Elementarzelle sind:

$$\text{AgZnAs: } a_w = 5,900 \text{ k X} \cdot \text{E.}$$

$$\text{NaZnAs: } a_w = 5,900 \text{ k X} \cdot \text{E.}$$

Als Röntgendiffraktion erhält man unter der Annahme von 4 Formelgewichten obiger Zusammensetzung 8,04 bzw. 5,20 g/ccm. Die berechneten Intensitäten stimmen mit der Beobachtung vorzüglich überein, wenn man bei NaZnAs die As-Atome (Ionen) in die Punktlage 4 a) und die Na- und Zn-Atome (Ionen) in 4 c) bzw. 4 d) setzt.

Tabelle 1. Auswertung der Pulveraufnahmen von AgZnAs und NaZnAs: Cu-K-Strahlung.

Index	AgZnAs				NaZnAs			
	sin ² Θ beob.	sin ² Θ ber.	Int. beob.	Int. ber.	sin ² Θ beob.	sin ² Θ ber.	Int. beob.	Int. ber.
(111)	0,052	0,051	mst	31,5	0,051	0,0511	mst	14,6
(200)	—	0,0680	—	1,0	—	0,0680	—	0,3
(220)	0,138	0,1360	sst	55,0	0,135 ₅	0,1363	st	18,7
(311)	0,188	0,1870	m	9,7	0,187	0,1875	m	6,2
(222)	—	0,2040	—	0,2	—	0,2044	—	0,1
(400)	0,272	0,2720	s	6,9	0,271 ₅	0,2725	ms	2,9
(331)	0,323	0,3230	s	3,9	0,324	0,3240	ms-s	2,3
(420)	—	0,3400	—	0,2	—	0,3404	—	0,1
(422)	0,409 ₅	0,4080	m	13,4	0,410	0,4090	m	5,4
(511) (333)	0,459	0,459	s	3,5	0,460	0,4605	ms-s	2,0
(440)	0,544	0,5440	s	5,4	0,545	0,5450	ms-s	1,9
(531)	0,596	0,5950	s	3,7	0,597	0,5960	ms	2,2
(600) (442)	—	0,6120	—	0,0	—	0,6132	—	0,0
(620)	0,679	0,6800	m	9,0	0,682	0,6820	ms	3,5
(533)	0,730	0,7310	ss	2,0	0,733	0,7320	s-ss	1,1
(622)	—	0,7460	—	0,1	—	0,7440	—	0,0
(444)	0,8175	0,8160	s	3,7	0,818	0,8187	s	1,4
(711) (551)	0,868	0,8670	s	5,4	0,869	0,8680	s	1,5
(640)	—	0,8840	—	0,1	—	0,8850	—	0,0
(642)	0,952 ₅	0,9520	mst	43,5	0,954 ₅	0,9546	st	15,5

Dagegen ergibt sich interessanterweise bei AgZnAs nur dann eine Übereinstimmung in den Intensitäten, sofern die Ag-Atome in die 4 a)-Lage und die beiden anderen Atomsorten in 4 c) bzw. 4 d) untergebracht werden.

Die interatomaren Abstände sind:

$$(\text{Ag, As})\text{-Zn} = 2,55 \text{ \AA}.$$

$$(\text{Na, Zn})\text{-As} = 2,55 \text{ \AA}.$$

Eine Gegenüberstellung der bisher ermittelten Verbindungen mit C1-Struktur (bzw. eng verwandter Strukturen) und Mg bzw. Zn als 2wertigem Metall ergibt folgendes Bild (Tabelle 2).

Tabelle 2. Ternäre C1-Strukturen.

LiMgN	LiMgP	LiMgAs	LiMgSb	LiMgBi	LiZnN	LiZnP	LiZnAs	
	x	(NaMgAs)	x	x		x	NaZnAs	x
		x	x				(KZnAs)	x
		C38-Typ	CuMgSb	CuMgBi			CuZnAs	—
		AgMgAs	C38-ähn-				AgZnAs	— —
			lich					

— bedeutet: es existiert sicher keine C1-Verbindung.

Bei den mit x bezeichneten Systemen konnte bisher kein C1-Typ beobachtet werden. Damit soll allerdings nicht gesagt sein, daß eine entsprechende Verbindung mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann.

Auffallend sind die geringen Unterschiede in den Gitterkonstanten zwischen LiZnAs, NaZnAs und AgZnAs, was dafür spricht, daß das Gitter im wesentlichen durch das Pseudozinkblendegitter ($\text{Zn} = \text{As}$) bestimmt ist.

Je metallischer der Charakter der Partner ist, desto leichter kann ein Wechsel in der Besetzung hergestellt werden. Man muß demnach annehmen, daß in AgZnAs die Atome nur mehr wenig ionisiert sind, da im anderen Falle eine unsymmetrische Ladungsverteilung resultieren würde ($\text{Zn}^{++}\text{-Ag}^+\text{-As}^{3-}$). Es liegen hier die gleichen Verhältnisse vor, wie wir sie bereits bei CuMgSb und CuMgBi angetroffen haben².

Zusammenfassung.

Es wurden weitere ternäre valenzmäßige Verbindungen mit Flußspatstruktur gefunden; AgZnAs und NaZnAs. Die Gitterkonstante in $k \text{ X} \cdot \text{E}$. beträgt für beide: $a_w = 5,900$.

NaZnAs hat C1-Struktur mit dem elektronegativen As zwischen Na einerseits und Zn andererseits, dagegen weist AgZnAs dieselbe Atomverteilung auf wie CuMgSb.

² H. Nowotny und W. Sibert, Z. Metallkunde **33**, 391 (1941).