NaBeAs(Sb) – Ternäre Phasen im „aufgefüllten“ NiAs(Ni₂In)-Typ

NaBeAs(Sb) – Ternary Phases in a „Filled“ NiAs(Ni₂In)-Structure

CHRISTOPH TIBURTIUS und HANS-UWE SCHUSTER

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln

(Z. Naturforsch. **32b**, 1133–1138 [1977]; eingegangen am 1. Juli 1977)

Intermetallic Compounds, Crystal Structure, Ternary Arsenides, Ternary Antimonides

NaBeAs and NaBeSb crystallize in a modified Ni₂In-type-structure, space group $P6_3/mmc-D_{6h}^4$. Preparation and structure determination with powder and single crystal data are described. The bonds and the structure are discussed in comparison with corresponding compounds of the formula $AMe^{II}X$. The lattice constants are:

NaBeAs: $a = 3,820(5)$, $c = 8,948(9)$, $c/a = 2,34$;

NaBeSb: $a = 4,144(5)$, $c = 9,320(9)$, $c/a = 2,25$.

Einleitung

Valenzmäßig zusammengesetzte ternäre Verbindungen mit Alkalimetallen (A), „zweiwertigen“ Metallen (Me^{II}) und Elementen der 5. Hauptgruppe (X) sind seit längerer Zeit bekannt. Ihre allgemeine Formel lautet $AMe^{II}X$, wobei Me^{II} ein Element der 2. Haupt- oder 2. Nebengruppe ist, insbesondere die Elemente Magnesium, Zink und Cadmium. Die Metalle Zink und Cadmium (IIb-Gruppe) unterscheiden sich von der Mehrzahl der Erdalkalimetalle (IIa-Gruppe) durch ihre (verzerrt) hexagonale Struktur, stimmen jedoch darin mit dem Beryllium und dem Magnesium überein. Darüber hinaus gibt es zahlreiche physikalische und strukturelle Ähnlichkeiten zwischen diesen Elementen und ihren Verbindungen einerseits und den Elementen der IIb-Gruppe andererseits, die bei den eigentlichen Erdalkalimetallen Calcium, Strontium und Barium nicht gefunden werden. Die $AMe^{II}X$ -Verbindungen der Elemente Beryllium, Magnesium, Zink und Cadmium können offenbar als geschlossene Gruppe betrachtet werden.

Die hier vorgestellten Verbindungen NaBeAs und NaBeSb lassen sich in ihrer Struktur als eine Variante des Ni₂In-Typs beschreiben, einem Strukturtyp, der bislang für solche $AMe^{II}X$ -Substanzen noch nicht beobachtet wurde.

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

Bemerkenswert ist, daß das Beryllium (Me^{II}) gegenüber der X-Komponente die Koordinationszahl 3 hat. Mit Ausnahme der Verbindungen $KZnAs(Sb)$ ¹ (AlB₂-Typ, $KZn = 3$) sind bisher die „zweiwertigen“ Metalle in allen anderen $AMe^{II}X$ -Verbindungen ideal oder verzerrt tetraedrisch durch die Elemente der 5. Hauptgruppe koordiniert. Die Kristallstrukturen insgesamt sind entweder aufgefüllte Blende- ($LiZnAs$)² oder Wurtzit-Strukturen ($LiZnSb$)³ oder von diesen Gittern ableitbare Varianten. Welche Voraussetzungen für das Auftreten des jeweiligen Strukturtyps gegeben sein müssen, wird zum Schluß der Arbeit erläutert werden.

Darstellung und Eigenschaften

Über das NaBeAs haben wir bereits berichtet⁴, die Darstellung des NaBeSb gelang durch 24-stündiges Erhitzen der im Verhältnis 1:1:1 eingewogenen Elemente auf 660 °C. Als Reaktionsgefäße dienten in argongefüllte Quarzampullen eingeschmolzene Tantaltiegel. Die ausgebohrten Präparate zeigten im Falle des NaBeAs eine dunkelrote bis violette Farbe; das NaBeSb erwies sich als grauschwarzes Pulver mit einem schwach grünen Schimmer. Die Kristalle des NaBeAs bilden zum Teil hexagonale Plättchen (hexagonale Prismen); ein solches wurde zur Strukturbestimmung selektiert. Beim NaBeSb wurden neben hexagonalen Prismen auch hexagonale Bipyramiden gefunden.

Abb. 1. Strichdiagramme.

Beide Substanzen sind streng valenzmäßig zusammengesetzt und weisen keine nachweisbare Phasenbreite auf. Sie sind sehr empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit. Zur Gitterkonstantenbestimmung

wurden GUINIER-Aufnahmen herangezogen, die sich hexagonal indizieren ließen. In Abb. 1 sind die Strichdiagramme ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) der untersuchten Verbindungen angegeben. Die Zellpara-

Tab. I. Die kristallographischen Daten der Verbindungen NaBeAs und NaBeSb. (Die eingeklammerten Zahlen geben die Standardabweichung an.)

	NaBeAs	NaBeSb
Kristallsystem		hexagonal
Gitterkonstanten [$\text{\AA}$]	$a = 3,820(5)$ $c = 8,948(9)$ $c/a = 2,34$	$a = 4,144(5)$ $c = 9,320(9)$ $c/a = 2,25$
Zellvolumen [$\text{\AA}^3$]	113,08	138,61
Dichte exp.	3,16	3,71
theor. [g/cm^3]	3,13	3,68
Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle	2	2
Raumgruppe		$P6_3/mmc-D_{6h}^4$
Atomlagen		2 Na-Atome in 2a 2 Be-Atome in 2d 2 As- bzw. Sb-Atome in 2c
(An)isotrope Temperaturfaktoren*	Na: $U = 0,0120(18)$ Be: $U = 0,0076(35)$ As: $U_{11} = U_{22} = U_{33}$ $0,0065(2)$ $0,0099(4)$ $U_{23} = U_{13} = U_{12}$ $0,0$ $0,0032(1)$	— — —
R-Wert (über alle Reflexe)	0,079	0,096 (Pulverdaten)

* Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:

$$\exp [-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + 2hka^{*}b^{*}U_{12} + 2hla^{*}c^{*}U_{13} + 2klb^{*}c^{*}U_{23})].$$

Im Fall des leichten Berylliums wurde wegen des relativ großen Fehlers, mit dem die U_{1j} behaftet sind, auf eine anisotrope Verfeinerung verzichtet, für die Na-Atome brachte sie keine signifikante Änderung des isotropen Temperaturfaktors.

meter sind in Tab. I wiedergegeben. Die Dichten wurden nach der Pyknometermethode unter absolutiertem Oktan gemessen und ergaben 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Kristallstrukturbestimmung

Ein Vergleich der Einkristallaufnahmen und die Ähnlichkeit der Strichdiagramme der Verbindungen NaBeAs und NaBeSb ließen auf isotype Verbindungen schließen.

Nach Drehkristall-, WEISSENBERG- (CuK_α) und Präzessions-Aufnahmen (MoK_α) kristallisieren beide Verbindungen in der hexagonalen LAUE-Klasse 6/mmm. Eine systematische Auslöschung wurde nur für Reflexe mit $h-k=3n$ und $l=2n+1$ beobachtet und führte zum Diffraction-Symbol 6/mmmP - c mit den möglichen Raumgruppen P6₃mc-C_{6v}⁴, P6₂c-D_{3h}⁴ und P6₃/mmc-D_{6h}⁴.

Zur Bestimmung der Atomparameter wurden im Fall des NaBeAs an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD 4 der Firma ENRAF-Nonius, MoK_{α1}, Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -scan) die Intensitäten der Reflexe im Bereich von $\theta \leq 45^\circ$ vermessen. Für die Strukturrechnung wurden Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ verwendet. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht berücksichtigt. Erste Angaben zu den Abständen der Atome untereinander wurden aus einer 3D-PATTERSON-Synthese erhalten. Es zeigte sich, daß Maxima nur bei $w=0, 1/4, 1/2$ und $3/4$ auftreten. Daher kann – unter Annahme einer Besetzung ausschließlich der zweizähligen Punktlagen – die Atomverteilung in der höchstsymmetrischen Raumgruppe P6₃/mmc-D_{6h}⁴ beschrieben werden. Eine genaue Auswertung der Maxima der PATTERSON-Synthese führte zu der Annahme folgender Punktlagenbesetzung: 2 Na in 2a, 2 Be in 2d und 2 As in 2c. Diese Anordnung konnte im weiteren Verlauf der Strukturrechnung bestätigt werden. Für das NaBeAs ergab sich ein *R*-Wert von 0,079. Die kristallographischen Daten sind in Tab. I zusammengefaßt.

Für die Verbindung NaBeSb wurde eine Röntgenstrukturanalyse aus absorptionskorrigierten Pulverdiffraktometerintensitäten durchgeführt. Das Ergebnis bestätigte die vermutete Isotypie zum NaBeAs. Als Zuverlässigkeitsfaktor resultierte ein *R*-Wert von 0,096 (28 Reflexe).

Beschreibung der Struktur

Die Struktur der hier beschriebenen Verbindungen entspricht der Atomverteilung einer „aufgefüllten“ NiAs-Struktur (Ni₂In-Typ). Das Teilgitter der Arsenatome bildet im NiAs-Typ eine hexagonal dichte Kugelpackung, die Nickelatome bauen ein primitives hexagonales Translationsgitter auf von der Art, daß die Arsenatome von sechs Nickelatomen in Form eines trigonalen Prismas umgeben sind. Im allgemeinen nimmt in diesem Strukturtyp die elektropositivste Komponente einer Verbindung die Plätze der Nickelatome ein. Bei den Verbindungen NaBeAs und NaBeSb ersetzen daher die Natriumatome die Positionen der Nickelatome unter Ausbildung planarer Natriumschichten, die sich längs der *c*-Achse im Abstand von $c/2$ wiederholen. Zwischen jeweils zwei solcher Natriumschichten sind im Mittelpunkt der trigonalen Prismen aus Natriumatomen abwechselnd Arsen(Antimon)- und Berylliumatome lokalisiert, so daß planare Beryllium-Arsen- bzw. Beryllium-Antimon-Sechsecknetze entstehen. Die Stapelung dieser Netze längs der *c*-Achse erfolgt dabei in der Weise, daß alternierend ein Beryllium- und ein Arsen(Antimon)-Atom übereinander zu liegen kommen. Die so beschriebene Struktur zeigt einen ausgeprägten Schichtcharakter, deren Schichtenfolge sich folgendermaßen wiedergeben läßt:

Die Elementarzelle ist in Abb. 2 dargestellt.

Bei einer Koordinationszahl von 20 haben die Natriumatome 6 Beryllium-, 6 Arsen(Antimon)- und 8 ($6+2$) Natriumatome als nächste Nachbarn. Je 6 Beryllium- und 6 Arsen(Antimon)-Atome bilden als Koordinationspolyeder ein sechsseitiges, längs der vertikalen Achse gestrecktes Prisma, über dessen Deck-, Basis- und Seitenflächen sich ein Natriumatom befindet. In der Abb. 3 ist dieses Koordinationspolyeder skizziert. Das Arsen bzw. das Antimon liegt im Zentrum eines trigonalen Prismas aus Natriumatomen, über dessen Seitenflächen jeweils ein Berylliumatom zentriert ist; die Koordinationszahl ist 9. Analog ist die Koordination der Beryllium-Atome. Die Atomabstände sind in Tab. II zusammengefaßt.

Abb. 2. Die Elementarzelle der Verbindungen NaBeAs und NaBeSb.

Tab. II. Schwerpunktsabstände (in Å) der Atome in den Verbindungen NaBeAs und NaBeSb.

	NaBeAs	NaBeSb
Zentralatom Na		
Na – 6 Na	3,82	4,14
– 2 Na	4,47	4,66
– 6 Be	3,14	3,34
– 6 As(Sb)	3,14	3,34
Zentralatom Be		
Be – 3 As(Sb)	2,21	2,39
– 6 Na	3,14	3,34
Zentralatom As(Sb)		
As(Sb) – 3 Be	2,21	2,39
– 6 Na	3,14	3,34

Daß die beobachteten Beryllium-Arsen(Antimon)-Abstände innerhalb der Sechseckebene, verglichen mit den Atomradien der betreffenden Elemente, bemerkenswert kurz sind, dürfte durch erhebliche gerichtete, kovalente Bindungsanteile begründet

Abb. 3. Das Koordinationspolyeder um die Natrium-atome.

sein. Eine unmittelbare Verknüpfung der Beryllium-Arsen(Antimon)-Netze untereinander ist bei einem Schichtabstand von 4,47 Å bzw. 4,66 Å auszuschließen. Die in den Sechsecklücken eingelagerten großen Natrium-Atome schirmen die Beryllium-Arsen(Antimon)-Schichten vollständig ab. Der Aufbau des Kristallgitters parallel zur *c*-Achse erfolgt durch eine Wechselwirkung der Natrium- und Arsen(Antimon)-Atome; aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz der Elemente sind beträchtliche heteropolare Bindungsanteile anzunehmen.

Diskussion

Die isotypen Verbindungen NaBeAs und NaBeSb gehören zu den eingangs erwähnten Verbindungen mit der allgemeinen Formel AMe^{II}X. Die bisher gefundenen Vertreter dieser Formel – einschließlich der hier erstmals beschriebenen – zeigen einige

typische Charakteristika, die es modellartig verständlich machen, in welchem Strukturtyp die jeweilige AMe^{II}X-Verbindung auftritt:

a) Es werden bevorzugt elektrovalente Verbindungen (VEK = 8) gebildet.

b) Das gemeinsame Bauprinzip lautet vereinfacht dargestellt:

Element der

5. Hauptgruppe: „Dichte“ Kugelpackung.

Zweiwertiges Element: In Tetraederlücken des X-Elements oder verzerrt tetraedrisch umgeben,

Alkalimetall: in Oktaederlücken des X-Elements oder verzerrt oktaedrisch umgeben.

Die Besetzung der Lücken mit oktaedrischer oder verzerrt oktaedrischer Umgebung von X durch die Alkaliatome ist im Fall der größeren Na- und K-Atome gesichert. In einigen Li-haltigen Verbindungen, in denen die Atomradien des Li und der Me^{II}-Komponente von etwa gleicher Größe sind (z.B. Li und Mg), ist eine statistische Besetzung der Plätze nicht auszuschließen.

c) Das Element der 5. Hauptgruppe ist in erster Näherung nicht strukturbestimmend.

d) Strukturbestimmend ist offenbar das Radienverhältnis von dem Alkaliatom (A) zu dem zweiwertigen Atom (Me^{II}); das Radienverhältnis A:Me^{II} bestimmt die Verzerrung des idealen Tetraedergitters.

Die auftretenden Strukturen sind entweder direkte Varianten des Zinkblende- bzw. Wurtzit-Typs oder im weitesten Sinne Abkömmlinge dieser Strukturtypen. Im Falle vergleichbarer Atomradien der Komponenten A und Me^{II}, wie etwa in den Verbindungen LiMe^{II}X (Me^{II} = Mg, Cd, Zn), werden von den Me^{II}- und den X-Atomen tetraedrische Gerüststrukturen gebildet, in deren Oktaederlücken das Lithium Platz findet. Beispiele sind das kubisch kristallisierende LiZnAs² (Zn-As-Blenderüst) und das hexagonale LiZnSb³ (Zn-Sb-Wurtzitgerüst).

Ersetzt man in diesen Verbindungen das kleine Lithium durch die größeren Natrium- bzw. Kaliumatome, so resultiert, bedingt durch den größeren

Raumbedarf dieser Alkalimetalle, eine Aufweitung der Me^{II}-X-Abstände und eine Verzerrung des Raumgitters. Würde das Natrium oder das Kalium entsprechend den Strukturen des LiZnAs oder LiZnSb die von den Lithiumatomen eingenommenen Lücken besetzen, so müßte wegen ihrer Größe zwangsläufig der Me-X-Kontakt verloren gehen. Mit ansteigendem Radienverhältnis $r_A/r_{Me^{II}}$ weicht das Gitter von der Raumnetzstruktur der Me^{II}-X-Atome zu einer Schichtenstruktur dieser Atome aus:

Bei geringfügig erhöhtem Radienverhältnis, z.B. in den Verbindungen LiBeP(As)^{5,6} oder NaZnAs(Sb)¹ finden wir zunächst eine Variante des tetragonalen Cu₂Sb-Typs (*anti*-PbFCl-Typ). In dieser Struktur sind die Me^{II}-Atome noch mehr oder weniger verzerrt tetraedrisch umgeben. Ein charakteristisches Merkmal besteht in dem Schichtenaufbau dieser Verbindungen. Die dreidimensionale Tetraederverknüpfung (LiZnAs oder LiZnSb) ist aufgehoben. Zweidimensionale Me^{II}-X₄-Tetraederschichten werden parallel der *a,b*-Ebene durch Alkalidoppelschichten vollständig voneinander getrennt.

Wird das Radienverhältnis A:Me^{II} sehr viel größer, wie z.B. in den Verbindungen NaBeAs(Sb) und KZnAs(Sb), so ist auch eine stark verzerrte Tetraederkoordination nicht mehr möglich. Es ergeben sich Strukturen, in welchen die Me^{II}- und die X-Atome eine gegenseitige Koordination von 3 aufweisen. Beispiele dafür sind die Verbindungen KZnAs und KZnSb, die in einer AlB₂-Typ-Variante kristallisieren, und die Verbindungen NaBeAs und NaBeSb, deren Struktur in dieser Arbeit beschrieben wurde.

Die Verwandtschaft von dem „aufgefüllten“ NiAs(Ni₂In)-Typ zum Wurtzit-Typ liegt auf der Hand. Eine Wurtzitstruktur ist für das NaBeAs(Sb) nicht zu erwarten. Durch die Einlagerung der großen Na-Atome in das Be-As(Sb)-Gitter würden die Abstände zwischen den gewellten Ebenen aus Beryllium- und Arsen(Antimon)-Atomen derart aufgeweitet, daß Bindungsbeziehungen zwischen den gewellten Ebenen praktisch nicht mehr vorhanden wären. Infolgedessen wird die tetraedrische Koordination aufgehoben, und es ergibt sich so die oben beschriebene 3er-Koordination des Ni₂In-Typs. Die ungefähren Grenzzadienverhältnisse A:Me^{II}, die als Kriterien für die zu erwartenden AMe^{II}X-Strukturen gelten sollen, sind in Tab. III zusammengestellt. Die angegebenen Werte sind natürlich noch grobe

Tab. III. Grenzzahlenbedingungen für die Strukturen von AMe^{II}X-Verbindungen (bezogen auf die Goldschmidtschen Atomradien für die KZ_{Me^{II}} = 4 und KZ_A = 12).

Ausgebildeter Strukturtyp	Typischer Vertreter	A : Me ^{II}	
Aufgefüllter Blende- bzw. Wurtzit-Typ – ideale Tetraederkoordination –	LiZnAs bzw. LiZnSb	< 1,1	Zunahme des Schichtcharakters ↓
Tetraederverzerrung unter Bildung des Cu ₂ Sb-Typs	LiBeP(As)	~ 1,2–1,5	
Aufhebung der Tetraederkoordination Bildung von AlB ₂ - oder Ni ₂ In-Varianten	KZnAs(Sb) bzw. NaBeAs(Sb)	> 1,5	

Werte, die keinerlei Polarisierungseffekte berücksichtigen. Durch weitere Untersuchungen hoffen wir, zu noch genaueren Aussagen zu kommen.

Dem Verband der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung unserer Untersuchungen.

¹ H. KAHLERT u. H.-U. SCHUSTER, Z. Naturforsch. **31b**, 1538 [1976].

² H. NOWOTNY u. K. BACHMAYER, Monatsh. Chem. **81**, 488 [1950].

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

⁴ H.-U. SCHUSTER u. C. TIBURTIUS, Z. Naturforsch. **31b**, 1536 [1976].

⁵ A. EL MASLOUT, J. P. MOTTE, A. COURTOIS u. C. GLEITZER, J. Solid State Chem. **15**, 213 [1975].

⁶ C. TIBURTIUS u. H.-U. SCHUSTER, Z. Naturforsch. **32b**, 116 [1977].