

NOTIZEN

Ternäre Magnesiumverbindungen des Zinks mit 5B-Elementen

Ternary Magnesium Compounds of Zinc with 5B-
group Elements

ALBRECHT MEWIS, PETER KLÜFERS
und HANS-UWE SCHUSTER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln
(Z. Naturforsch. **30b**, 132 [1975]; eingegangen am 27. September 1974)

Ternary Magnesium Compounds,
5B-Elements, Crystal Data

By investigations in the systems Mg-Zn-P (As) we found two ternary phases of the formulas $Mg_{1,75}Zn_{1,25}P_2$ and Mg_2ZnAs_2 , which crystallize in a trigonal lattice. We suppose a modified anti- La_2O_3 -type structure.

Im System Magnesium-Zink-Phosphor wurde die ternäre Phase $Mg_{1,75}Zn_{1,25}P_2$ durch Erhitzen der Elementgemenge auf zunächst 580 °C, dann 900 °C dargestellt. Die grobkristallinen Präparate sind dunkelgrau, die Kristallflächen zeigen einen matten Glanz; dünne Kristallblättchen sind im Durchlicht rubinrot. Die gegen Luftfeuchtigkeit und Wasser stabile Phase reagiert mit verdünnten Mineralsäuren unter Phosphanentwicklung, ohne Rückstand löst sie sich in einem Gemisch aus konz. H_2SO_4 und konz. HNO_3 . Röntgenuntersuchungen an Einkristallen und Pulvern ergaben trigonale Symmetrie, die Röntgendaten sind in Tab. I zusammengestellt.

Magnesium, Zink und Arsen lassen sich nach einer Vorreaktion bei 580 °C und anschließendem Erhitzen auf 800 °C zu der ternären Phase Mg_2ZnAs_2 umsetzen. Sie ist in ihren Eigenschaften mit dem $Mg_{1,75}Zn_{1,25}P_2$ vergleichbar und kristallisiert ebenfalls trigonal (vgl. Tab. I).

Zur Analyse des $Mg_{1,75}Zn_{1,25}P_2$ wurden die Proben in einem konzentrierten H_2SO_4/HNO_3 -Gemisch gelöst, in der anschließend stark verdünnten Lösung wurden dann Magnesium und Zink gemeinsam mit Titriplex III-Lösung bestimmt, in einer weiteren Titration nach Maskierung des Zinks mit KCN der Mg-Gehalt allein; der Zn-Gehalt ergab sich aus der Differenz der beiden Bestimmungen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H.-U. SCHUSTER, Institut für Anorganische Chemie der Universität, D-5000 Köln 1, Zülpicher Straße 47.

Beim Aufschluß der Proben mit konzentrierten oxidierenden Säuren entweichen keine Phosphane, so daß die Phosphorbestimmung durch Fällen mit Ammoniummolybdat aus der für die Titrationsen bereiteten Lösungen möglich war.

Der Aufschluß des ternären Arsenids und die Bestimmung seines Mg- bzw. Zn-Gehaltes erfolgte wie bei der Phosphorverbindung. Zur Arsenanalyse wurde nach Zugabe von HCl zu der Aufschlußlösung zunächst das Arsen abdestilliert, dann wurde es bromatometrisch titriert. Die Analyse ergab folgende Werte (Gew.-%):

$Mg_{1,75}Zn_{1,25}P_2$			
Ber. Mg	22,85	Zn 43,88	P 33,27,
Gef. Mg	22,8	Zn 43,7	P 32,7.

Mg_2ZnAs_2			
Ber. Mg	18,43	Zn 24,78	As 56,79,
Gef. Mg	18,4	Zn 24,9	As 56,5.

Die folgende Tab. I enthält die Röntgendaten der Phasen. Die pyknometrischen Dichten wurden mit Brombenzol als Sperrflüssigkeit bestimmt.

Tab. I. Röntgendaten der Phasen $Mg_{1,75}Zn_{1,25}P_2$ und Mg_2ZnAs_2 .

	$Mg_{1,75}Zn_{1,25}P_2$	Mg_2ZnAs_2
Gitterkonstanten [Å]	$a = 4,00_7$ $c = 6,53_1$ $c/a = 1,63$	$a = 4,14_4$ $c = 6,72_1$ $c/a = 1,62$
Dichte exp. theor. (g/cm ³)	$D_4^{25} = 3,42$ $D_{R5} = 3,41$	$D_4^{25} = 4,42$ $D_{R5} = 4,38$
Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle	1	1

Nach Pulveraufnahmen beurteilt, sind beide Phasen isotyp. Auslöschungen wurden nicht gefunden, sehr wahrscheinlich kristallisieren die Phasen in einem modifizierten anti- La_2O_3 -Typ, der in der trigonalen RG. Nr. 164 $P\bar{3}m1-D_{3d}^2$ beschrieben wird. Dieser anti- La_2O_3 -Typ wurde von JUZA und KROEBEL¹ auch für die Hochtemperaturmodifikation des Mg_3As_2 gefunden.

Über ternäre Phosphide des Magnesiums mit Elementen der 8. Nebengruppe werden wir in Kürze berichten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten.

¹ R. JUZA u. R. KROEBEL, Z. Anorg. Allg. Chemie **331**, 187 [1964].