

Ternäre Nitride, Phosphide und Arsenide des Lithiums

VON R. JUZA, K. LANGER UND K. VON BENDA [*]

Ternäre Phasen wurden aus den Komponenten Lithium, einem weiteren Metall und Stickstoff, Phosphor oder Arsen hergestellt. Insbesondere bei den Nitriden sind die ternären Verbindungen thermisch beständiger als die binären. Das Lithium bedingt einen verhältnismäßig hohen polaren Bindungsanteil. Bei hohen Temperaturen sind Lithium und das zweite Metall vielfach statistisch über die Lücken der Metalloiddpackung verteilt. Die Ordnungsvorgänge bei sinkender Temperatur werden mit röntgenographischen, magnetischen und differentialthermoanalytischen Methoden untersucht. Die Phasen werden nach strukturellen Gesichtspunkten in sieben Gruppen eingeteilt.

1. Einleitung

Ternäre Verbindungen des Lithiums mit einem Metall vorwiegend der ersten großen Periode (M) und mit Stickstoff, Phosphor oder Arsen (X) sind von uns in verschiedenen Varianten hergestellt und untersucht worden. Obgleich das Arbeitsgebiet keineswegs abgeschlossen ist, zeigte sich bereits, daß man diese Verbindungen vom kristallchemischen Gesichtspunkt aus in einigen Gruppen recht verschiedener Art zusammenfassen kann.

Für die Wahl des Lithiums als stets vorhandene Komponente waren bei Beginn der Untersuchungen folgende Überlegungen maßgebend:

Das stark elektropositive Lithium hat eine niedrige Ionisierungsspannung, und seine Verbindungen sind verhältnismäßig stark polar. In Li_3N oder Li_3P ist der Anteil der polaren Bindung größer als etwa in AlN bzw. AlP oder gar in einem Übergangsmetallnitrid bzw. -phosphid. Bei dem Übergang von einer binären Verbindung eines Metalls mit einem Element der Stickstoff-Gruppe zu einer ternären, Lithium enthaltenden Verbindung des gleichen Metalls sollte demnach der polare Bindungsanteil erhöht werden.

Durch den Einbau von Lithium waren auch kristallchemisch besondere Verhältnisse zu erwarten. Aus

Untersuchungen an LiFeO_2 [1] und Li_2TiO_3 [2] war bekannt, daß auch verhältnismäßig hoch geladene Ionen mit Li-Ionen statistisch über eine Punktlage des Gitters – in diesem Falle des NaCl-Gitters – verteilt sein können. Diese gegenseitige Vertretbarkeit trotz des hohen Ladungsunterschiedes ist darauf zurückzuführen, daß die Größe des Li-Ions und der M^{n+} -Ionen etwa gleich ist. Allerdings ist die statistische Verteilung der Metalle nur bei hohen Temperaturen stabil und wird beim Abschrecken der ternären Oxide metastabil erhalten; in den bei tiefen Temperaturen stabilen Strukturen sind Li^+ und Fe^{3+} oder Ti^{4+} geordnet verteilt [3–5].

Da wir ursprünglich von der Chemie der Metallnitride ausgegangen waren, war eine Beobachtung zur Existenz eines ternären lithiumhaltigen Nitrides – Li_3FeN_2 [6] – für uns wichtig. Wir erwarteten, die Chemie der Metall-Stickstoffverbindungen durch ternäre, Lithium enthaltende Nitride erweitern zu können.

Zur Herstellung der ternären Nitride von Li und einem zweiten Metall (M) wurden drei Verfahren benutzt:

1. Azotierung eines Gemisches von $\text{Li}_3\text{N} + \text{M}$ mit N_2 oder NH_3 ;

[1] E. Posnjak u. T. F. W. Barth, Physic. Rev. 38, 2235 (1931).

[2] E. Kordes, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A 92, 139 (1935).

[3] M. Fayard, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 251, 2955 (1960).

[4] J. C. Anderson u. M. Schieber, J. Physics Chem. Solids 25, 196 (1964).

[5] G. Lang, Z. anorg. allg. Chem. 276, 77 (1954).

[6] W. Frankenburger, L. Andrussow u. F. Dürr, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 34, 632 (1928).

[*] Prof. Dr. R. Jusa und Dr. K. von Benda
Institut für anorganische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60
Dr. K. Langer
z. Zt. Institut für Mineralogie der Universität Bochum

Tabelle 1. Vom CaF_2 -Typ abgeleitete Verbindungen $(\text{Li}, \text{M})_2\text{X}$. Z = Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle, V_M = Molvolumen.

Verbindung	Farbe	Gitterkonst. (Å)			Z	V_M (cm^3)	Verteilung Li—M	Lit.
		a	b	c				
LiMgN	hell-rotbraun	4,97			4	18,5	statist.	[7]
LiMgP	braun	6,02			4	32,9	statist.	[9]
LiMgAs	—	6,21			4	36,0	statist.	[10]
LiMnAs	schwarz	6,05			4	33,3	statist. > 500 °C	[11]
LiZnN	schwarz	4,88			4	17,5	geordnet	[7]
LiZnP	braun	5,78			4	29,1	geordnet	[9]
LiZnAs	schwarz	5,92			4	31,3	geordnet	[9]
Li_3AlN_2	hellgrau	9,46			32/2	15,9	geordnet	[12]
Li_3AlP_2	ocker-rotbraun	11,47	11,61	11,73	32/2	29,4	geordnet	[14]
Li_3AlAs_2	rotbraun-braun	11,87	11,98	12,11	32/2	32,4	geordnet	[14]
Li_3GaN_2	hellgrau	9,59			32/2	16,6	geordnet	[12]
Li_3GaP_2	braun	11,87			32/2	31,5	geordnet	[13]
Li_3GaAs_2	schwarz	11,96		12,15	32/2	32,7	geordnet	[13]
Li_3GeN_3	gelbbraun	9,61			32/3	16,7	geordnet	[15]
Li_3TiN_3	gelb	9,70			32/3	17,2	geordnet	[15]
Li_7VN_4	grau	9,60			32/4	16,6	geordnet	[16,18]
Li_7MnN_4	schwarz	9,57			32/4	16,5	geordnet	[16]
Li_9CrN_5	dunkelbraun	—	—	—	—	—	—	[17]

2. Azotierung einer Legierung Li_mM ;

3. Umsetzung der binären Nitride $\text{Li}_3\text{N} + \text{M}_n\text{N}$ in N_2 -Atmosphäre.

Die Umsetzungen wurden entweder in strömendem Gas durchgeführt, oder in einer geschlossenen Apparatur, die eine im allgemeinen volumetrische Messung der Stickstoffaufnahme ermöglichte. Das letzte Verfahren hat sich besonders dann bewährt, wenn bei der Bildung des ternären Nitrids, verglichen mit dem binären Metallnitrid, eine höhere Oxidationsstufe von M auftritt. Gegebenenfalls war auch Druckerhöhung (z.B. auf 200 atm) günstig.

Die ternären Phosphide wurden aus Li_3P mit Metall und Phosphor oder mit dem Metallphosphid (eventuell unter Zugabe von Phosphor) dargestellt, die ternären Arsenide aus Li_3As , Metall und Arsen.

Bei den präparativen Arbeiten war die Wahl eines geeigneten Gefäßmaterials vielfach schwierig. Die binären Li-Verbindungen sind äußerst reaktionsfähig; z.B. sind von Li_3N Reaktionen mit Quarzglas oder keramischem Material zu erwarten. Phosphor und Arsen reagieren andererseits bei höherer Temperatur mit Metallgefäßen. Zur Herstellung von ternären Nitriden haben sich Kupfer- oder Molybdängefäße, zur Darstellung von Phosphiden oder Arseniden Tiegel aus Sinterkorund besonders bewährt.

Nahezu alle untersuchten Li-Verbindungen sind sehr hydrolyseempfindlich. Die Entwicklung der Arbeitstechnik ermöglichte die Darstellung und Untersuchung der Präparate unter strengem Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff; alle Arbeitsgänge wurden unter sorgfältig getrocknetem Schutzgas (N_2 , Ar) ausgeführt.

2. Phasen, die sich von einer binären Lithiumverbindung ableiten lassen

2.1. Vom CaF_2 -Typ abgeleitete Phasen $(\text{Li}, \text{M})_2\text{X}$

Die Lithiumchalkogenide kristallisieren im Antifluorit-Typ (C1-Typ). Im gleichen Gitter oder in einer Überstruktur des Antifluorit-Typs kristallisieren die nachfolgend besprochenen ternären Verbindungen des Lithiums, in welchen an die Stelle des Chalkogens Elemente der 5. Gruppe ($\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$) treten. Die Änderung der Ladung des Nichtmetalls von -2 auf -3 wird durch Kationen höherer Ladung (M^{n+}) im Kationen-

teigitter – bei Annahme eines elektrovalenten Aufbaus der Stoffe – kompensiert. Verbindungen dieser Art haben die allgemeine Formel $\text{Li}_{2n-3}\text{MX}_{n-1}$ (Tabelle 1).

2.1.1. Statistische Metallverteilung

In Abbildung 1 ist die Grundzelle der kubisch flächenzentrierten X-Anordnung des Antifluorit-Typs mit den darin enthaltenen Tetraeder- und Oktaederlücken gezeigt (die tetraedrische und oktaedrische Koordination ist für je einen Punkt angedeutet). Bei den ternären Verbindungen ist der reine Antifluorit-Typ dann realisiert, wenn die beiden Metalle die „Tetraederpositionen“ 1–8 statistisch besetzen, und die „Oktaederpositionen“ frei bleiben.

Dies ist bei LiMgN ^[7] der Fall. Die Verbindung ist hellrotbraun und wird beim Erhitzen auf 1100 °C durch Abdampfen von Li und N_2 zersetzt, ohne zu schmelzen. Beides deutet auf einen hohen Anteil Ionenbindung hin. Die Abschätzung nach *Pauling*^[8] ergibt für eine LiN-Einfachbindung 63 % und für eine MgN-Einfachbindung 55 % Ionencharakter, also etwa gleiche Werte. Der polare Anteil ist nur wenig geringer als in einer MgO-Einfachbindung (73 %). Da die Ionenradien von Li^+ und Mg^{2+} auch fast

[7] R. Juza u. F. Hund, Z. anorg. allg. Chem. 257, 1 (1948).

[8] L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond, 3rd Edit. Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1960.

[9] H. Nowotny u. K. Bachmayer, Mh. Chem. 81, 488 (1950).

[10] F. Laves in J. D'Ans u. E. Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Springer Verlag, Berlin 1943.

[11] R. Juza, W. Dethlefsen, H. Seidel u. K. v. Benda, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[12] R. Juza u. F. Hund, Z. anorg. allg. Chem. 257, 13 (1948).

[13] R. Juza u. W. Schulz, Z. anorg. allg. Chem. 275, 65 (1954).

[14] R. Juza u. W. Schulz, Z. anorg. allg. Chem. 269, 1 (1952).

[15] R. Juza, H. H. Weber u. E. Meyer-Simon, Z. anorg. allg. Chem. 273, 48 (1953).

[16] R. Juza, E. Anschütz u. H. Puff, Angew. Chem. 71, 161 (1959).

[17] R. Juza u. J. Haug, Z. anorg. allg. Chem. 309, 276 (1961).

[18] R. Juza, W. Gieren u. J. Haug, Z. anorg. allg. Chem. 300, 61 (1959).

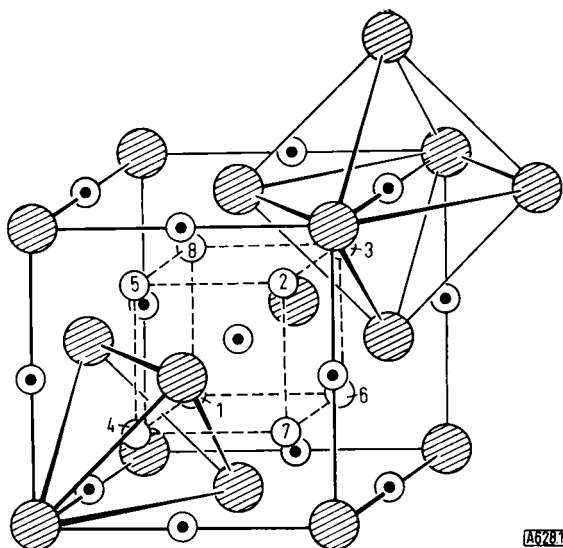


Abb. 1. Elementarzelle eines kubisch flächenzentrierten X-Gitters mit den darin vorhandenen Lücken. ● = Metall (X), ①–⑧ = Tetraederlücken, ③–⑥ = Oktaederlücken.

gleich sind (0,68 Å und 0,66 Å nach Ahrens), sind die Voraussetzungen für eine statistische Metallverteilung besonders günstig. Zum reinen Antifluorit-Typ gehören auch $\text{LiMgP}^{[9]}$ und $\text{LiMgAs}^{[10]}$. In allen drei Fällen ist allerdings nicht bekannt, ob die statistische Metallverteilung die bei Raumtemperatur stabile Anordnung ist.

In diese Reihe gehört ferner die Hochtemperaturform der Phase $\text{LiMnAs}^{[11]}$. Die statistische Verteilung von Lithium und Mangan ist jedoch nur bei Temperaturen $> 500^\circ\text{C}$ stabil und bleibt beim Abschrecken auch nicht metastabil erhalten (vgl. Abschnitt 2.2.). Weitere ternäre Verbindungen der Zusammensetzung LiMX vom reinen Antifluorit-Typ sind bisher nicht gefunden worden.

2.1.2. Geordnete Metallverteilung

In der analogen Zinkverbindung $\text{LiZnN}^{[7]}$ sind die Metalle geordnet verteilt. Zink besetzt die Tetraederpositionen 1, 3, 5, 7 und Lithium die Positionen 2, 4, 6, 8 (Abb. 1). Die Raumsymmetrie O_h^2 bei statistischer Tetraederlückenbesetzung wird dabei auf T_d^2 erniedrigt. Zink und Stickstoff, für sich betrachtet, bilden ein Zinkblende-Gitter, in dessen Lücken zum Ladungsausgleich Lithium eingelagert wird. Entsprechendes gilt für LiZnP und $\text{LiZnAs}^{[9]}$. Diese Stoffe sind bei gleichem X wesentlich dichter gepackt als die Magnesiumverbindungen, obwohl bei gleichem Anteil Ionenbindung wegen des größeren Radius von Zn^{2+} weiträumigere Strukturen zu erwarten wären. Hierin sowie auch in der tieferen Farbe (LiZnN ist schwarz) äußert sich eine geringere Polarität in den Zinkverbindungen.

Auch die Strukturen der im untersten Teil von Tabelle 1 angegebenen Verbindungen stehen in naher Beziehung zum Antifluorit-Typ. Die Tetraederlücken des im Prinzip stets kubisch dicht angeordneten Metalloids sind ebenfalls geordnet besetzt. Da auf ein X-Atom aber weniger als ein M-Atom kommt, ist eine hochsymmetrische M-Verteilung nur möglich,

wenn die Grundzelle vervielfacht ist. Abbildung 2a zeigt die Al-Verteilung in der Elementarzelle der Li_3AlN_2 -Struktur (Raumgruppe T_h^h)^[12]. Die flächenzentrierten N-Atome der acht Grundzellen und die Al-Atome sind so aus den Ideallagen gerückt, daß die Abstände Al–N um ca. 12 % kleiner sind als die der N-Atome zu den restlichen Tetraederlücken, in denen sich das Lithium befindet. Isotyp kristallisieren Li_3GaP_2 ^[12] und Li_3GaP_2 ^[13]. Bei Li_3GaAs_2 ^[13] tritt eine geringe tetragonale Verzerrung, bei Li_3AlP_2 und Li_3AlAs_2 ^[14] eine geringe orthorhombische Verzerrung dieser Struktur auf (Tabelle 1).

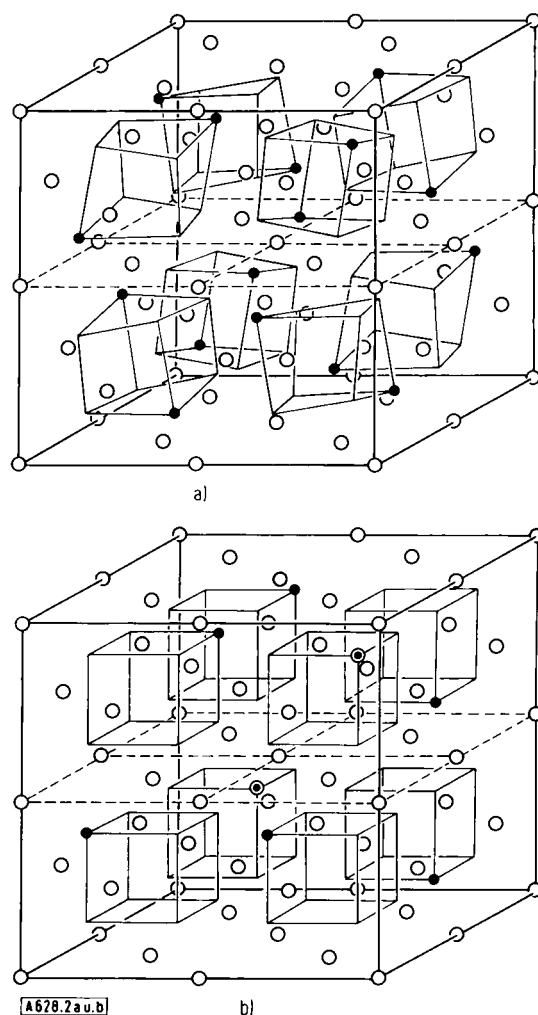


Abb. 2. Aluminium- und Vanadiumverteilung in den Strukturen von Li_3AlN_2 bzw. Li_7VN_4 (Lithium besetzt die freien Eckpunkte der in den Oktanten liegenden „Würfel“). (a) Li_3AlN_2 ; ○ = Stickstoff, ● = Aluminium. (b) Li_7VN_4 ; ○ = Stickstoff (in Ideallage), ● = Vanadium in sechszähliger Punktlage, ⊙ = Vanadium in zweizähliger Punktlage.

Bei den vorliegenden Untersuchungen haben sich des öfteren raumchemische Betrachtungen im Sinne der von W. Biltz ausgearbeiteten Volumchemie bewährt. In Abbildung 3 sind beispielsweise die Molvolumina einiger Nitride, Phosphide und Arsenide gegen die Molvolumina einer Reihe isotyper Aluminiumverbindungen aufgetragen (der Wechsel Wurtzit- in Blende-Struktur zwischen AlN und AlP tritt volumchemisch nicht in Erscheinung): ein Abweichen von der Linearität deutet auf einen Strukturwechsel. $\text{Li}_3\text{AlN}_2, \text{Li}_3\text{AlP}_2$

und Li_3AlAs_2 sind demnach isotyp. Bei den binären Lithiumverbindungen sind Li_3P , Li_3As und die Hochtemperaturmodifikation von Li_3Sb isotyp; diese Stoffe kristallisieren hexagonal im Na_3As -Typ (Abschnitt 2.4.). Li_3N ist hingegen wesentlich weiträumiger, seine lockere Packung geht bei der Bildung der ternären Verbindung Li_3AlN_2 verloren.

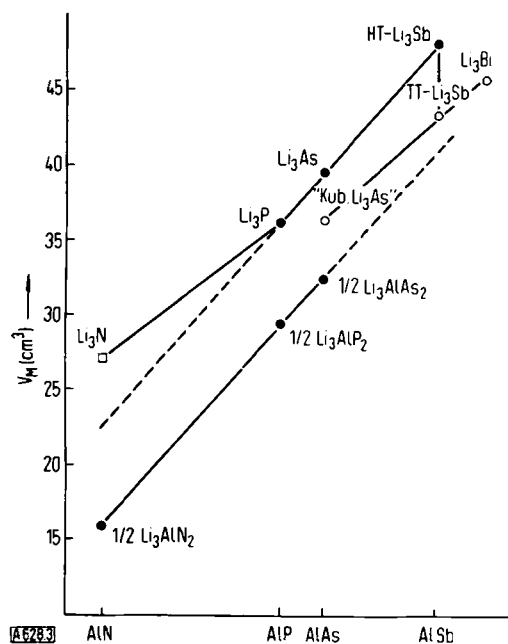


Abb. 3. Molvolumina von Li_3AlX_2 - und Li_3X -Verbindungen.

Dem Strukturtyp von Li_3AlN_2 lassen sich auch die Überstrukturen der kubisch kristallisierenden Verbindungen Li_5TiN_3 und Li_5GeN_3 [15] auf Grund der Intensitätsrechnungen zuordnen, wenn bei der Berechnung eine statistische Verteilung von 0,67 M und 0,33 Li über die in Abbildung 2a gezeichneten Al-Lagen angenommen wird [15].

Abbildung 2b zeigt die Metallverteilung in der Struktur der isotypen Verbindungen Li_7VN_4 und Li_7MnN_4 , die kubisch in der Raumgruppe T_d^4 kristallisieren [16]. Zum besseren Vergleich mit der Al-Verbindung wurde der Koordinatenursprung in $\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$ der eigentlichen Elementarzelle in der Raumgruppe T_d^4 gelegt. Vanadium besetzt eine zwei- und eine sechszählige Punktlage; die Vanadiumionen der sechszähligen Punktlage bilden mit Lithium Ketten in Richtung der drei kristallographischen Achsen.

In diesem Zusammenhang ist ferner Li_9CrN_5 zu erwähnen [17], das nach verschiedenen Methoden hergestellt wurde (am besten aus Li_3N und CrN unter Stickstoff von 240 atm bei 600–800 °C). Die Struktur ist noch nicht aufgeklärt, doch scheint auch in diesem Fall eine Überstruktur des Antifluorit-Typs vorzuliegen – die Verbindung bildet nämlich eine lückenlose Mischkristallreihe mit Li_2O , in der mit zunehmendem Li_2O -Gehalt die Gitterkonstante abnimmt und die Überstrukturlinien verschwinden.

Auch von den schwereren Metallen der 5. und 6. Nebengruppe, Niob und Tantal bzw. Molybdän und Wolfram, konnten ternäre Nitride erhalten werden, in denen die Me-

talle die Oxidationszahl +5 bzw. +6 haben [17, 18]. Die thermische Beständigkeit nimmt mit steigender Ordnungszahl zu, die Tiefe der Färbung – wie bei den Sauerstoffverbindungen – ab. Die Verbindungen sind wahrscheinlich jeweils untereinander, nicht aber mit Li_7VN_4 bzw. Li_9CrN_5 isotyp.

Es ist bemerkenswert, daß in den ternären Nitriden der Übergangsmetalle der 4.–7. Gruppe die Metalle mit einer sehr viel höheren Oxidationszahl gegenüber Stickstoff auftreten als in den stickstoffreichsten binären Verbindungen TiN , VN , CrN und Mn_3N_2 (die hohen Oxidationsstufen wurden durch Messung der Stickstoffaufnahme bei der Reaktion, durch Redox-Titration sowie durch Gesamtanalyse gesichert). Im System $\text{Li}-\text{Cr}-\text{N}$ reagiert sogar CrN mit Li_3N unter Argon zu Cr_2N und Li_9CrN_5 [17] – demnach ist der Stickstoffpartialdruck über der ternären Verbindung des Chroms mit der Oxidationszahl +6 kleiner als über CrN .

Man hätte erwarten können, daß bei hochgeladenen M-Ionen (V^{5+} , Mn^{5+}) ausgesprochen anionische Baugruppen, vergleichbar den VO_4^{3-} -Gruppen der Orthovanadate, auftraten. Dies ist aber nicht der Fall, da dann sicher nicht so einfach gebaute, eng mit dem Antifluorit-Typ verwandte Strukturen gebildet würden. Andererseits weichen die MN_4 -Tetraeder in den Überstrukturen der Verbindungen mit $\text{M} = \text{Al}$, Ga , Ti , V , Mn bereits wesentlich von den LiN_4 -Tetraedern ab. Dies zeigt sich schon bei der Al-Verbindung in der wesentlich engeren Packung der AlN_4 -Tetraeder verglichen mit den LiN_4 -Tetraedern. Bei der Vanadiumverbindung ist die Parameterbestimmung noch zu unsicher, um genauere Aussagen machen zu können. Solche Verbindungen nehmen demnach wahrscheinlich eine Mittelstellung zwischen ausgesprochenen Komplexverbindungen und reinen Atomionen-Gittern ein. Die hohe negative Ladung des fiktiven Komplexes und die große Zahl der Kationen fänden auch kaum eine Parallele an anderer Stelle.

In diesem Zusammenhang wäre eine Aussage über die Bindungsart zwischen Übergangsmetall und Stickstoff erwünscht. Von der Struktur her sind Übergangsmetall und Lithium weitgehend gleichwertig; der Prozentsatz der Übergangsmetallionen ist z.B. in Li_7VN_4 niedrig. Die überwiegend vorhandenen LiN -Bindungen sind, beurteilt nach Elektronegativitäten, stark polarisiert. Eine Abschätzung der Polarität der VN- oder allgemein der Übergangsmetall-Stickstoffbindung ist aber derzeit nicht möglich.

2.2. Vom Li_3Bi -Typ abgeleitete Phasen $(\text{Li}, \text{M}, \square)_3\text{X}$

Li_3Bi kristallisiert kubisch im aufgefüllten Antifluorit-Typ: außer den Tetraederlücken 1 bis 8 (Abb. 1) werden auch die Oktaederlücken der kubisch flächenzentrierten Bi-Anordnung besetzt. Dieser Typ tritt auch als Tieftemperaturform von Li_3Sb auf, wurde aber bei Li_3As und Li_3P nicht beobachtet. In den Systemen $\text{Li}-\text{Mn}-\text{As}$ [11], $\text{Li}-\text{V}-\text{As}$, $\text{Li}-\text{V}-\text{P}$, $\text{Li}-\text{Ti}-\text{As}$ und $\text{Li}-\text{Ti}-\text{P}$ [19] wurden jedoch ternäre Phasen dieses ku-

[19] K. Langer u. R. Juza, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

bischen Typs gefunden, der also durch den Ersatz von Lithium durch Übergangsmetall stabilisiert werden kann. In Abbildung 4 sind die Arsenidphasen in einen Ausschnitt aus den Dreistoffsystemen Li–M–As eingezeichnet (die verdickten Teile der Linien und die

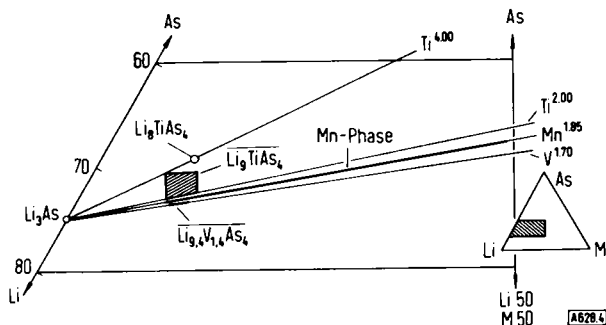


Abb. 4. Ternäre kubische Phasen in den Systemen Li–Ti–As, Li–V–As und Li–Mn–As (Atom-%).

schraffierten Flächen kennzeichnen die Homogenitätsgebiete). Da die Übergangsmetalle M mit Oxidationszahlen $> +1$ eingebaut werden, treten mit steigendem M-Gehalt Lücken in der Struktur auf. Die Phasen sollen daher durch die Formel $(\text{Li}, \text{M}, \square)_{12}\text{X}_4$ charakterisiert werden, wobei berücksichtigt ist, daß vier X oder das Achtfache davon in den Elementarzellen enthalten sind.

Wie bei den im Abschnitt 2.1. besprochenen Verbindungen ist auch in den ternären Phasen vom Li_3Bi -Typ eine statistische oder eine geordnete Verteilung von Li und M möglich; beide wurden beobachtet. Nach den bisher vorliegenden Untersuchungen gehen die M-Atome allerdings stets in die Tetraederlücken, eine ungeordnete Verteilung über Tetraeder- und Oktaederlücken wurde nicht gefunden. Charakteristisch ist ferner, daß bei Raumtemperatur die statistische Verteilung nur in Phasen mit geringem M-Gehalt und niedriger Oxidationszahl des Übergangsmetallstabil oder metastabil ist.

Im Dreistoffsystem mit Mangan wurde durch Hochtemperatur-Röntgenaufnahmen bei 530 °C festgestellt, daß ein Einphasengebiet von $(\text{Li}_{9,8}\text{Mn}_{1,2}\square_{1,2})\text{As}_4$ bis $(\text{Li}_{4,6}\text{Mn}_{4,4}\square_{3,4})\text{As}_4$ reicht (Abb. 4). Dieses Einphasengebiet ist als Mischkristall zwischen dem im Anti-Fluorit-Typ kristallisierenden LiMnAs (Abschnitt 2.1.1.) und dem hypothetischen kubischen Li_3As mit Li_3Bi -

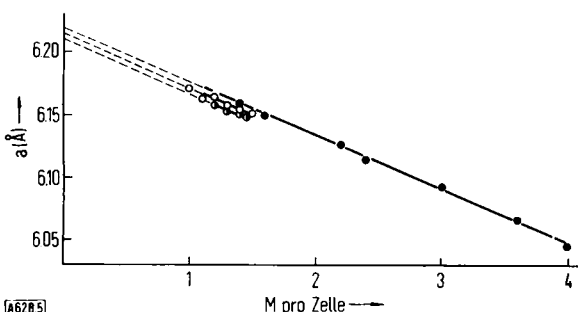


Abb. 5. Gitterkonstanten der kubischen Phasen $(\text{Li}, \text{M}, \square)_{12}\text{As}_4$. \circ $\text{M} = \text{Ti}^{2,00}$ (800 °C; Abschrecken), \bullet $\text{M} = \text{V}^{1,70}$ (750 °C; Abschrecken), \bullet $\text{M} = \text{Mn}^{1,85}$ (525 °C; Hochtemperaturaufnahmen, Umrechnung mit thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf 20 °C).

Gitter aufzufassen. Die kubische Form des normalerweise hexagonal kristallisierenden Li_3As (Abschnitt 2.4.) wird durch den Einbau von Mangan bei gleichzeitigem Auftreten von Lücken im Kationengitter stabilisiert. Aus Abbildung 5 kann man die Gitterkonstante der kubischen Form des Li_3As – etwa 6,22 Å – extrapolieren; Abbildung 3 zeigt, daß diese Li_3As -Modifikation zu engräumig wäre, sich aber in den Gang der kubischen Form von Li_3Sb und Li_3Bi einfügt.

Aus der kubisch kristallisierenden Hochtemperaturphase $(\text{Li}, \text{Mn}, \square)_{12}\text{As}_4$ entstehen bei niedrigen Temperaturen durch Ordnung der zunächst statistisch verteilten Li- und Mn-Atome vier weitere Phasen, deren Existenzbereiche in Abbildung 6 angegeben sind (das Diagramm wurde aus den Ergebnissen von Hochtemperatur-Röntgenaufnahmen, ferner durch Untersuchung von bei 60 °C bis zum Gleichgewicht getemperten Präparaten erhalten; bei Raumtemperatur sind in rasch abgekühlten Präparaten die Ordnungsvorgänge zu langsam, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen).

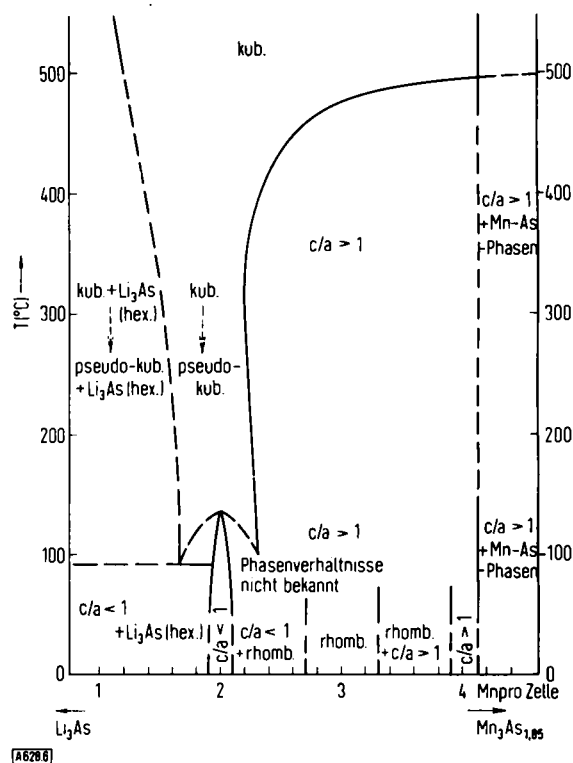


Abb. 6. Subsolidus-Diagramm des Schnittes Li_3As – $\text{Mn}_3\text{As}_{1,85}$.

Dieses Diagramm gilt für den pseudobinären Schnitt Li_3As – $\text{Mn}_3\text{As}_{1,85}$. Präparate, die bezüglich der Oxidationszahl des Mangans von +1,85 abwichen, wurden bei 60 °C nicht homogen erhalten. Dies ist auffallend, da Mn^{2+} mit seiner halb aufgefüllten 3d-Schale eine verhältnismäßig stabile Elektronenkonfiguration hat. Aber auch im System Mg – Mn – As [20] hat Mangan nur die maximale Oxidationszahl +1,88.

Der erste Schritt der mit sinkender Temperatur einsetzenden Ordnungsprozesse ist bei allen Mn-Gehalten von 1,6 bis 4 Mn pro Zelle eine Ansammlung der Mn in jeder zweiten Tetraederlückenschicht senkrecht zu einer der kristallogra-

[20] R. Juza u. R. Kroebe, Z. anorg. allg. Chem. 331, 187 (1964).

phischen Achsen, also z.B. in den Lücken 1, 4, 6, 7 (Abb. 1). Die Tetraederlücken 2, 3, 5, 8 sind dann nur mit Lithium besetzt. Weitere Li besetzen unvollständig die vier Oktaederlücken. Die Raumsymmetrie O_h^5 bei statistischer Verteilung wird auf D_{4h}^7 erniedrigt.

Bei geringen Mn-Gehalten der Zelle (weniger als 2,2 Mn auf 4 As) ändert sich die Gittermetrik dabei nicht; die Elementarzelle bleibt kubisch, obwohl die Symmetrie der Mn-Anordnung tetragonal wird: es tritt eine „pseudo-kubische Phase“ auf (Abb. 6). Bei der Zusammensetzung $(Li_{8,3}Mn_{2,0}□_{1,7})As_4$ ist mit der Mn-Verteilung in der „pseudokubischen Phase“ noch nicht der optimale Ordnungszustand erreicht. Die „pseudokubische Phase“ geht bei 136 bis 140 °C schnell in eine „tetragonale Phase $c/a < 1$ “ über ($c/a = 0,978$), in der nach der Intensitätsberechnung die Mn sehr wahrscheinlich in Richtung der c-Achse in Ketten angeordnet sind, z.B. auf den Positionen 1 und 4 (Abb. 1). Ganz allgemein wird beobachtet, daß stets die stärkste Kontraktion in Richtung der dichtesten Besetzung durch Mn auftritt.

Bei höheren Mn-Gehalten (mehr als 2,2 Mn pro Zelle) wird das Gitter im ersten Schritt der Ordnungsprozesse, bedingt durch die Häufung von Mn in jeder zweiten Tetraederlückenschicht, unter Ausbildung der „tetragonalen Phase $c/a > 1$ “ kontrahiert. Bei der Zusammensetzung $(Li_{4,6}Mn_{4,3}□_{3,4})As_4$ ist mit der Mn-Verteilung in der „tetragonalen Phase $c/a > 1$ “ ($c/a = 1,025$) die maximale Ordnung erreicht, da bei 4 Mn pro Zelle jede zweite Tetraederlückenschicht senkrecht zur c-Achse (Positionen 1, 4, 6, 7) voll mit Mn besetzt ist.

Für $(Li_{6,45}Mn_{3,0}□_{2,55})As_4$ ist dies nicht der Fall, da hier in der „tetragonalen Phase $c/a > 1$ “ 3 Mn und 1 Li statistisch über die Positionen 1, 4, 6, 7 verteilt sind. Bei tiefen Temperaturen bildet sich daher eine weitere geordnete Phase mit orthorhombischer Elementarzelle ($a = 5,928$, $b = 6,129$, $c = 6,200$ Å). Wie die Mn in dieser Phase angeordnet sind, ist nicht völlig geklärt, zumal wahrscheinlich eine Überstruktur der genannten Zelle auftritt.

Zwischen den drei Tieftemperaturphasen mit den Schwerpunkten bei 4, 3 und 2 Mn pro Zelle liegen bei 60 °C Zweiphasengebiete. Bei weniger als ca. 1,9 Mn pro Zelle treten als Entmischungsprodukte der „pseudokubischen Phase“ hexagonales Li_3As und die geordnete Phase mit 2 Mn pro Zelle auf.

Mangan(II)-Verbindungen haben im allgemeinen eine hohe paramagnetische Suszeptibilität, bedingt durch fünf nichtgepaarte Elektronen in der halb aufgefüllten 3d-Schale. Andererseits sind Wechselwirkungen zwischen den Spinnmomenten der Mn-Ionen möglich, die zu Antiferromagnetismus führen können. MnO ist das klassische Beispiel für das Auftreten von Antiferromagnetismus^[21]; es geht unterhalb der Néel-Temperatur (127 °K) unter starker Erniedrigung der paramagnetischen Suszeptibilität in den antiferromagnetischen Zustand über. Durch Neutronenbeugung wurde festgestellt, daß MnO, das im NaCl-Gitter kristallisiert, dann eine magnetische Überstruktur hat; es enthält zwei Kationen-Teilgitter. Die Spinnmomente der Mn^{2+} -Ionen sind innerhalb eines Teilgitters parallel ausgerichtet, aber antiparallel zu den Spinnmomenten im zweiten Teilgitter^[22].

Die ternären Li-Mn-As-Phasen ließen Paramagnetismus erwarten, der von der „Verdünnung“ der Mn^{2+} -Ionen durch diamagnetische Ionen (Li^+ , As^{3-}) abhängig sein müßte; es ließ sich auch eine Suszeptibi-

litäts-Steigerung mit zunehmender Verdünnung feststellen^[23]. Ferner sollte sich bei gegebener Verdünnung die mit sinkender Temperatur zunehmende Ordnung und die Abnahme der MnMn-Abstände auf die Suszeptibilität auswirken.

Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität und zugleich die Abhängigkeit von dem Ordnungszustand des Gitters und der Größe der MnMn-Abstände sei an zwei Versuchsreihen (vgl. Abb. 7) besprochen:

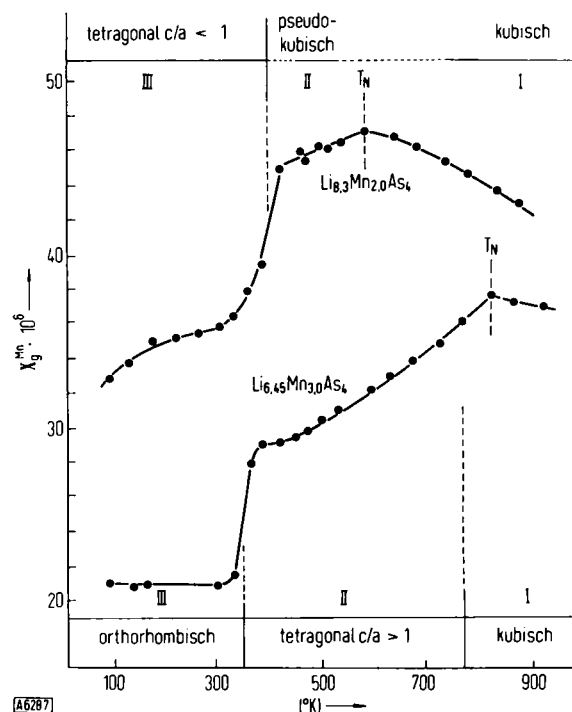


Abb. 7. Grammsuszeptibilität des Mangans in Abhängigkeit von der Temperatur für die Zusammensetzungen $(Li_{8,3}Mn_{2,0}□_{1,7})As_4$ und $(Li_{6,45}Mn_{3,0}□_{2,55})As_4$.

Die kubische Hochtemperaturphase mit niedrigem Mn-Gehalt $(Li_{8,3}Mn_{2,0}□_{1,7})As_4$ zeigt bei hohen Temperaturen im Bereich der statistischen Verteilung von Li und Mn den zu erwartenden Anstieg der magnetischen Suszeptibilität mit sinkender Temperatur, für den das Curie-Weiss-Gesetz gilt. Die gefundene Suszeptibilität beträgt nur etwa 50 % der für freie Mn^{2+} -Ionen berechneten Suszeptibilität. Die paramagnetische Curie-Temperatur ist stark negativ; es besteht demnach schon Spin-Kopplung zwischen den Mn-Ionen. Der kürzeste im Gitter mögliche MnMn-Abstand (3,06₅ Å) ist aber infolge der statistischen Verteilung von 2 Mn auf acht mögliche Punktlagen nur verhältnismäßig selten realisiert. Nach Durchschreiten der Temperatur T_N sinkt die Suszeptibilität. Es ist dies der Bereich, in dem die „pseudo-kubische Phase“ mit bevorzugter Anordnung des Mn in Schichten senkrecht zur c-Achse auftritt. Der MnMn-Abstand bleibt 3,06₅ Å. Der Beginn des Suszeptibilitätsabfalls ist als Néel-Temperatur aufzufassen. Ein zweiter starker Suszeptibilitätsabfall entspricht der Umwandlung in die „tetragonale Phase $c/a < 1$ “ (MnMn-Abstand = 3,02 Å innerhalb der Mn-Ketten).

Bei der Phase mit höherem Mn-Gehalt, $(Li_{6,45}Mn_{3,0}□_{2,55})As_4$, endet das Gebiet des dem Curie-Weiss-Gesetz folgenden Paramagnetismus schon bei höherer Temperatur; der kürzestmögliche MnMn-Abstand ist mit 3,04 Å etwas kleiner als bei der manganärmeren Verbindung. Im Bereich der „tetragonalen Phase $c/a > 1$ “ (Mn in Ebenen senkrecht zur c-Achse;

[21] H. Bizette, C. F. Squire u. B. Tsai, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 207, 449 (1938).

[22] W. L. Roth, Physic. Rev. 110, 1333 (1958).

[23] R. Juza, H. D. Trapp u. H. Seidel, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

kürzester MnMn-Abstand = 3,01 Å) liegt offensichtlich eine antiferromagnetische Phase vor. Die Néel-Temperatur liegt um ca. 50 °C höher als die Temperatur, bei der die Umwandlung kubisch \rightarrow „tetragonal $c/a > 1$ “ röntgenographisch gefunden wurde. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß bereits vor der Änderung der Gittermetrik eine pseudokubische Vorordnung der Mn (wie oben bei 2 Mn pro Zelle) erfolgt, die röntgenographisch nicht erfaßt worden ist. In der antiferromagnetischen Verbindung müssen, wie erwähnt, zwei Kationen-Untergitter mit antiparalleler Spinrichtung vorliegen, deren Nachweis und Beschreibung aber nur durch Neutronenbeugung möglich ist. Ein zweiter Suszeptibilitätsabfall entspricht dem Übergang zur orthorhombischen Phase. Hier tritt der kleinste MnMn-Abstand aller Phasen (2,96 Å) auf. Die magnetische Suszeptibilität hat nur noch etwa 10 % des für freie Mn^{2+} -Ionen zu erwartenden Wertes und ist temperaturunabhängig. In der orthorhombischen Phase liegt wahrscheinlich ein Pauli-Paramagnetismus vor, der mit dem Auftreten von kollektiven Elektronen, bedingt durch kleine Metall-Metall-Abstände, im Zusammenhang steht.

Der am Anfang dieses Abschnittes besprochenen kubischen Hochtemperaturphase mit statistischer Verteilung von Lithium und Mangan über die Tetraederlücken und mehr oder weniger vollständiger Oktaederlückenbesetzung durch weiteres Lithium entspricht eine ternäre Vanadium-Phase^[19] (Abb. 4), die beim Abschrecken von 750 °C homogen in Zusammensetzungen zwischen $(Li_{10}V_{1,2}\square_{0,8})As_4$ und $(Li_{9,6}V_{1,4}\square_1)As_4$ erhalten wird. Man kann diesen Bereich als Mischkristall des vanadiumreichsten Präparats mit Li_3As (bis zu 0,67 mol) auffassen. Wieder errechnet man eine etwas geringere Oxidationszahl als +2 für das Vanadium. Die Zunahme der Gitterlücken in der $(Li,V,\square)_{12}As_4$ -Phase führt – wie bei der kubischen Mn-Phase – zu einer Kontraktion des Gitters. Die Gitterkonstanten (Abb. 5) zeigen Parallelität zu denen der kubischen Mangan-Phase und lassen damit die Ableitung vom hypothetischen kubischen Li_3As zu. Der ternären $(Li,V,\square)_{12}As_4$ -Phase schließt sich das ternäre Phosphid $(Li_{9,8}V_{1,2}\square_1)P_4$ an, für das allerdings keine Variation in der Zusammensetzung gefunden wurde. Anders als bei den manganarmen Präparaten (z.B. $(Li_{9,4}Mn_{1,4}\square_{1,2})As_4$) gibt es keine Hinweise auf einen langsamen Zerfall der Vanadiumphasen bei Raumtemperatur in hexagonales Li_3As bzw. Li_3P und vanadiumreichere Ordnungsphasen. Den manganreichen Phasen analoge Verbindungen werden in den Systemen Li–V–As und Li–V–P – wie auch in den nachfolgend besprochenen Systemen Li–Ti–As und Li–Ti–P – überhaupt nicht gebildet.

Verglichen mit den entsprechenden Phasen des Mangans und Vanadiums zeigen die ternären Arsenide und Phosphide des Titans dadurch eine Besonderheit, daß in diesen Stoffen das Übergangsmetall in verschiedenen Oxidationsstufen auftritt.

Im System Li–Ti–As wurde die Phase mit kubischer Grundzelle und statistischer Verteilung von Li und Ti in dem in Abb. 4 schraffiert gezeichneten Bereich gefunden. Die Gerade Li_3As – „ Ti_3As_2 “ (Ti hat die Oxidationszahl +2), für die in Abb. 5 die Gitterkonstanten eingetragen sind, stellt hier nur die untere Begrenzung des Phasengebietes dar, das in Richtung auf die As-Ecke verbreitert ist. Hierin kommt die beobachtete Zunahme des As-Gehaltes der Phase zum Ausdruck, die – bezogen auf die Elementarzelle der Struktur – einer zunehmenden Zahl von Lücken in der Metallbesetzung entspricht. Die dadurch verursachte Kontraktion der Zelle läßt auf eine kontinuierliche Erhöhung der Oxidationszahl

von +2 auf ca. +3,5 schließen. Als charakteristische Zusammensetzung dieser Phase kann $(Li_9Ti_{11}\square_2)As_4$ angesehen werden. Ferner tritt bei der Oxidationszahl +4 des Ti eine Verbindung $(Li_8Ti_{11}\square_3)As_4$ auf, die eine Überstruktur mit der achtfachen Elementarzelle der Grundstruktur hat.

Analoge Phasen wurden im System Li–Ti–P gefunden. Der Schwerpunkt der Phase mit der kleinen Grundzelle liegt wieder bei der Zusammensetzung $(Li_9Ti_{11}\square_2)P_4$ mit Ti^{III} ; die Oxidationszahl des Titans kann zwischen +2,5 und +3,5 variieren. Feste Lösungen mit Li_3P werden nicht gebildet. In dieser Hinsicht entspricht die Phase dem ternären Vanadiumphosphid. Die Phase mit Ti^{IV} und der Überstruktur hat wieder die Zusammensetzung $(Li_8Ti_{11}\square_3)P_4$.

Die ternären Titanarsenide und -phosphide nehmen eine Mittelstellung zwischen den entsprechenden Phasen des Vanadiums und Mangans im Li_3Bi -Typ einerseits und den ternären Arseniden und Phosphiden der Hauptgruppen-Metalle (z.B. Al und Ga) im Antifluorit-Typ andererseits ein. In den ternären Phasen des Titans wird die maximale Oxidationszahl wie bei den vom Antifluorit-Typ abgeleiteten Verbindungen erreicht, andererseits gehören sie wegen des Auftretens von Lithium in einem Teil der Oktaederlücken und wegen der Phasen mit niedrigen Oxidationszahlen zu den vom Li_3Bi -Typ abgeleiteten Phasen.

2.3. Vom Li_3N abgeleitete Mischkristalle $(Li,M)_3N$

Cu_3N ist endotherm ($\Delta H = 17,8$ kcal) und zersetzt sich schon rasch bei 450 °C^[24]. Die Nitride des Nickels und des Kobalts sind nur wenig beständiger^[25]. Alle drei Metalle nehmen aber trotzdem in einem Gemisch mit Li_3N bei 600–700 °C und bei einem Stickstoffdruck von nur 1 atm in rascher Reaktion Stickstoff auf^[26]. Das gebildete Nitrid wird in Li_3N in fester Lösung stabilisiert. In der Struktur von Li_3N ^[27] (Abb. 8) sind die raumbestimmenden Stickstoff-Ionen primitiv hexagonal angeordnet; die Verbindung ist also verhältnismäßig sperrig gebaut, was sich in dem großen Molvolumen (Abb. 3) bemerkbar macht. Lithium besetzt eine zweizählige und eine einzählige Punktlage; diese Punktlage ist durch den kürzesten Metall-Stickstoff-Abstand ausgezeichnet.

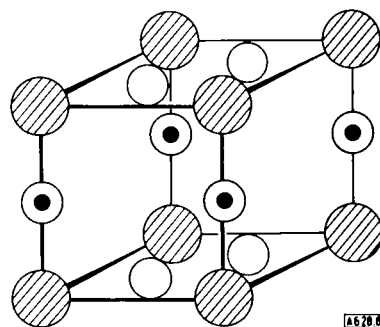


Abb. 8. Elementarzelle von Li_3N . ● = Stickstoff, ○ = Lithium in zweizähliger Punktlage, ⊙ = Lithium in einzähliger Punktlage.

[24] R. Juza u. H. Hahn, Z. anorg. allg. Chem. 241, 172 (1939).

[25] P. H. Emmet, S. B. Hendriks u. S. Brunauer, J. chem. Soc. (London) 52, 1456 (1930).

[26] W. Sachse u. R. Juza, Z. anorg. allg. Chem. 259, 278 (1949).

[27] E. Zintl u. G. Brauer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 102 (1935).

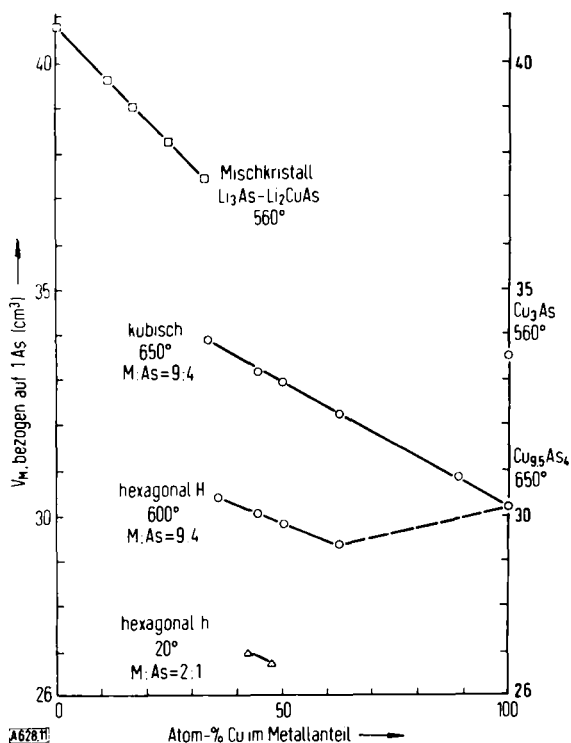


Abb. 11. Molvolumina von Lithium-Kupfer-Arseniden (berechnet aus Röntgengichten).

polarisation innerhalb der durch Kupfer und Arsen besetzten Schichten zu berücksichtigen, andererseits eine schwächere Bindung senkrecht zu den Schichten, bedingt durch das zwischengelagerte Lithium.

3. Phasen, die sich von einer Übergangsmetall-Verbindung ableiten lassen

3.1. Vom Cu_2Sb -Typ abgeleitete Mischkristalle $(\text{Fe}, \text{Li})_2\text{As}$

Die binären Phasen Fe_2As [32], Mn_2As [33] und Cr_2As [34] kristallisieren tetragonal, isotyp mit Cu_2Sb [32] (C 38-Typ) in der Raumgruppe D_{4h}^7 . Die Metalloidatome haben in diesem Gitter eine im Prinzip kubisch flächenzentrierte Anordnung, deren Lücken die Metallatome besetzen (Abb. 12). Diese Struktur steht in Beziehung zum Antifluorit-Typ, hat aber geringere Symmetrie; die Bindung in den Phasen dieser Struktur ist überwiegend intermetallisch.

Die eigentliche Translationseinheit des Gitters ist die mit dicken Strichen gezeichnete P-Zelle. Zwischen ihr und der großen C-Zelle gilt die Achsenbeziehung $c_P = c_C$, $a_P \sqrt{2} = a_C$. Die C-Zelle hat die gleiche Anzahl Formeleinheiten und grundsätzlich den gleichen Aufbau wie die in Abbildung 1 gezeigte Elementarzelle; ihr Koordinatenursprung liegt in $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, also im Punkt 1, der Abbildung 1. (Die flächenzentrierte X-Anordnung in Abbildung 1 erscheint daher hier als in der C-Zelle liegendes „X-Tetraeder“.) Das X-Teilgitter ist im

[32] M. Eleander, G. Hägg u. A. Westgren, Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. B 12, Nr. 1 (1936–1938).

[33] H. Nowotny u. F. Halla, Z. physik. Chem., Abt. B 36, 322 (1937).

[34] H. Nowotny u. O. Årstad, Z. physik. Chem., Abt. B 38, 461 (1938).

Cu_2Sb -Typ allerdings, verglichen mit der echt kubisch flächenzentrierten Anordnung, um etwa 15 % in Richtung der c-Achse tetragonal verzerrt (Achsenverhältnis $c/a > \sqrt{2}$); die X-Atome sind, abweichend von der Ideallage $z_X = 0,75$, im Sinn der weißen Pfeile etwas verschoben. Wie bei der

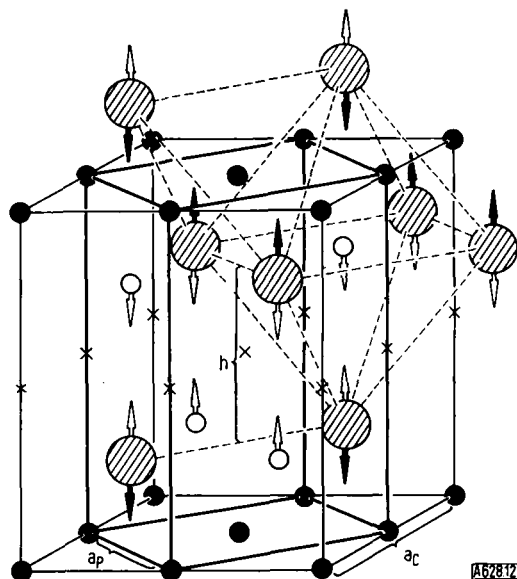


Abb. 12. Cu_2Sb -Typ (Elementarzelle stark umrandet) und seine Beziehung zum Antifluorit-Typ. ● = Metalloid (X), ● = Metall in verzerrt tetraedrischer Koordination ($z = 0$), ○ = Metall in verzerrt oktaedrischer Koordination.

Tieftemperaturform der Phase LiMnAs liegen dicht gepackte $(\text{MX}_{4/4})_\infty$ -Polyederschichten in der a_1a_2 -Ebene. Die X-Koordination um das Übergangsmetall in diesen Schichten in der Höhe $z = 0$ ist nicht echt tetraedrisch (Symmetrie T_d), sondern tetragonal bisphenoidisch (Symmetrie S_4); das Koordinationspolyeder ist ein in Richtung der c-Achse gestrecktes Tetraeder. Die in der Höhe $z = 0,5$ liegenden Bisphenoid-Lücken (Kreuze in Abb. 12) bleiben frei. Das zweite Metallatom geht in die Position, die bei echt kubisch dichter X-Anordnung die Oktaederlücke ist. Da diese Position in D_{4h}^7 einen freien z-Parameter hat, ist die Koordination hier $1+4+1$. Insgesamt zeigt das Gitter Schichtcharakter, der sich in einer erhöhten Spaltbarkeit der Kristalle senkrecht zur c-Achse bemerkbar macht.

Von der binären Phase Fe_2As dieser Struktur leitet sich ein ternärer Mischkristall $(\text{Fe}, \text{Li})_2\text{As}$ [35] ab (Abb. 13).

Auf der Geraden $(\text{Fe} + \text{Li}) : \text{As} = 2:1$, auf der der Mischkristall die Zusammensetzung $(\text{Fe}_{2-x}\text{Li}_x)\text{As}$ hat, kann $x = 0,25$ werden. Es handelt sich hier um einen Substitutionsmischkristall, in dem bis zu 25 % Fe in der „Oktaederposition“ durch Li

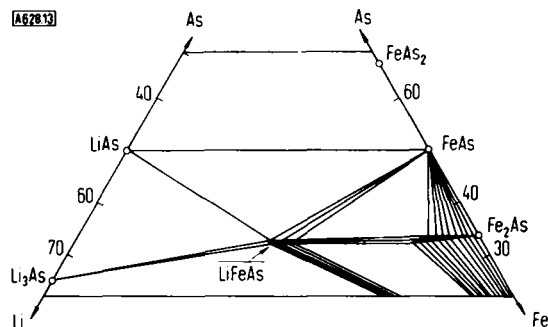


Abb. 13. Phasen im System Li-Fe-As (Atom-%; Präparate von 800 °C abgeschreckt).

[35] R. Juza u. K. Langer, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

ersetzt werden; der statistische Einbau des Li verursacht eine Aufweitung des Gitters um ca. 1,7 % ohne Veränderung des c/a-Verhältnisses. Der As-Parameter ($z_{As} = 0,735$ in Fe_2As) wird nicht oder nur in sehr geringem Maße verändert; die As-Atome bleiben (entsprechend den weißen Pfeilen in Abb. 8) aus den Ideallagen (bei $z_{As} = 0,75$) verschoben.

In diesen Mischkristall kann außer dem substituierenden Lithium bis zu einem gewissen Grade zusätzlich Lithium in die freien bisphenoidisch verzerrten „Tetraederlücken“ (in $z = 0,5$) eingebaut werden: Mischkristallpräparate der Zusammensetzung $(Fe_{2-x}Li_{3/2x})As$ (Schnitt Fe_2As-Li_3As) sind bis zur Zusammensetzung $(Fe_{1,75}Li_{0,38})As$ homogen und haben bei gleicher Substitution x deutlich größere Gitterkonstanten als $(Fe_{2-x}Li_x)As$. Ähnliche Mischkristalle werden möglicherweise auch von Mn_2As gebildet.

3.2. Vom Cu_2Sb -Typ abgeleitete Verbindungen $LiMX$

Wenn in der Fe_2As -Struktur mehr als 25 % Fe in der „Oktaederposition“ durch Li substituiert werden, tritt im System $Li-Fe-As$ neben dem Fe_2As -Mischkristall die ternäre Phase $LiFeAs$ (vgl. Abb. 13) auf^[35]. In dieser Phase ist die „Oktaederposition“ nunmehr vollständig durch Lithium besetzt. Wesentlich beim Übergang vom Fe_2As -Mischkristall zu der ternären Verbindung ist die Änderung des Arsen-Parameters von $z < 0,75$ auf $z > 0,75$ ($z_{As} = 0,76$ in $Li_{1,1}FeAs$). Die Arsenatome sind nun in Richtung der schwarzen Pfeile in Abbildung 12 verschoben. Analog aufgebaute Stoffe sind $LiCoAs$ und $LiFeP$ ^[35]; auch bei ihnen ist der Arsen- bzw. Phosphor-Parameter 0,76. Die drei Verbindungen sind bis Raumtemperatur stabil und wurden homogen nur bei geringen Metallüberschüssen erhalten (z.B.: $(Li + Fe):As = 2,1:1$); die Oxidationszahl der Übergangsmetalle ist daher nach dem experimentellen Befund wiederum etwas geringer als +2.

$LiFeAs$ ist im Temperaturbereich von 800 bis 500 °C an noch nicht näher untersuchten Reaktionen mit den binären Stoffen $FeAs_2$, $FeAs$, $LiAs$ und Li_3As beteiligt. Für diese Verbindung charakteristisch ist ferner, daß sie in geringem Ausmaß den vorher beschriebenen Fe_2As -Mischkristall in fester Lösung aufnehmen kann (Grenzzusammensetzungen beim Abschrecken von 800 °C: $Li_{1,1}FeAs-Li_{0,9}Fe_{1,2}As$).

Eine entsprechende feste Lösung $LiFeP-Fe_2P$ wurde nicht gefunden, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß Fe_2P in einem eigenen hexagonalen Typ kristallisiert^[36]. Die Verhältnisse im System $Li-Co-As$ sind komplizierter, da zwischen $LiCoAs$ und der binären Randphase Co_2As , welche nicht mit Fe_2As isotyp ist^[37], die noch wenig untersuchte ternäre Phase $LiCo_3As_2$ ^[35] liegt.

Eine zu $LiFeAs$, $LiFeP$ und $LiCoAs$ analoge Cr-Phase wird nicht gebildet. Es ließ sich aber eine Mischkristallreihe $Li_{1,1}Fe_{1-x}Cr_xAs$ mit $0 < x < 0,5$ herstellen^[35], aus der die Zelldimensionen der reinen Cr-Phase extrapoliert werden konnten.

Interessant ist ein Vergleich der binären und ternären Stoffe, die als gemeinsames Strukturprinzip in der

[36] S. Rundqvist u. F. Jellinek, Acta chem. scand. 13, 425 (1959).

[37] R. D. Heyding u. L. D. Calvert, Canad. J. Chem. 35, 449 (1957).

Höhe $z = 0$ Schichten von Übergangsmetall enthalten, das tetraedrisch oder verzerrt tetraedrisch von Arsen umgeben ist:

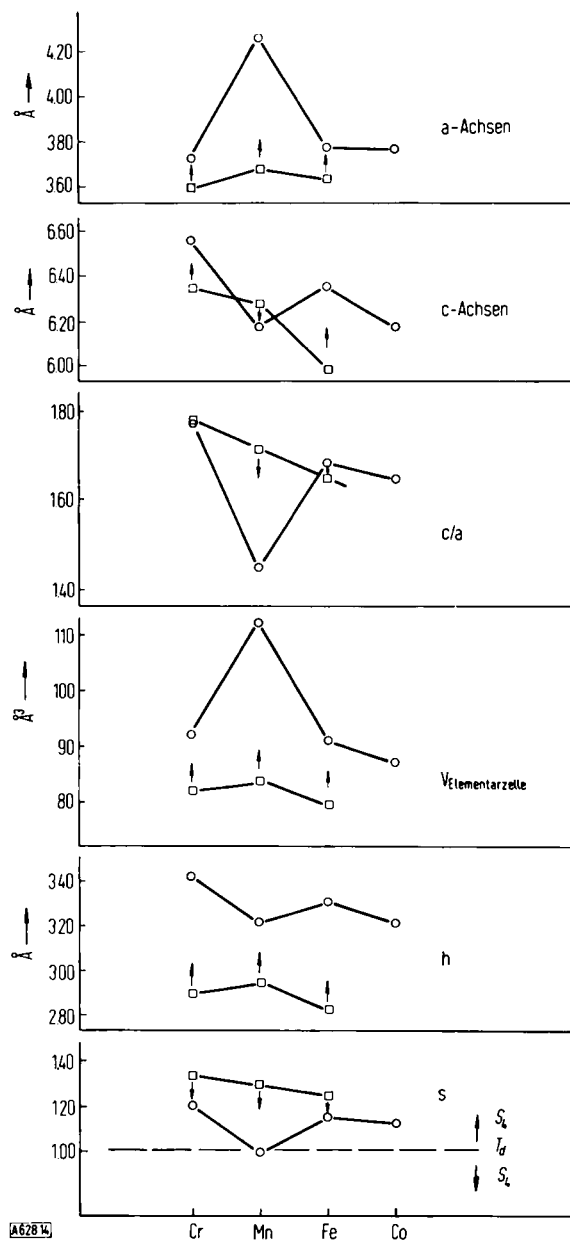


Abb. 14. Beziehungen zwischen den kristallchemischen Eigenschaften von M_2As -Phasen im Cu_2Sb -Typ und von $LiMAs$ -Phasen (vgl. Text). $\square = M_2As$, $\circ = LiMAs$.

In Abbildung 14 sind die Zelldimensionen der P-Zellen und zwei Größen, die die Eigenschaften der $(MAs_{4/4})_{\infty}$ -Schichten näher charakterisieren, über der Ordnungszahl des Übergangsmetalls aufgetragen: h (vgl. Abb. 12) gibt den Abstand der $(MAs_{4/4})_{\infty}$ -Schichten an und s die tetragonal bisphenoidische Streckung der Koordinationstetraeder^[*]. Für die hypothetische $LiMX$ -Phase des Chroms sind die extrapolierten Daten eingetragen. Der Übergang von der binären zur ternären Verbindung ist stets durch einen Pfeil angedeutet, die nicht mit eingezeichnete Änderung bei der Bildung des $(Fe,Li)_2As$ -Mischkristalls ist sehr gering, hat aber gleichen Richtungssinn.

[*] Die Größe s ist das c/a-Verhältnis des Prismas, das den tetragonal verzerrten Koordinations-„Tetraedern“ um das Übergangsmetall umschrieben werden kann; sie ergibt sich aus den Gitterkonstanten der P-Zelle und dem Arsenparameter: $s = 2 z_{As} \frac{c}{a} \sqrt{2}$.

Für die ternäre Cr-Phase entnimmt man aus Abbildung 14, daß bei sehr enger Packung der Schichten in der a_1a_2 -Ebene ein verhältnismäßig großer Schichtabstand aufträte. Dies ist wohl die Ursache dafür, daß die Struktur instabil wird, wenn die Schicht nur Chrom enthält.

Die Zelldimensionen der ternären Verbindungen von Chrom, Eisen und Kobalt nehmen kontinuierlich ab. Die Manganverbindung fällt aus dieser Kontinuität vollständig heraus; während die Zellabmessungen der binären Verbindung Mn_2As nur wenig größer sind als die der Nachbarn, nimmt die ternäre Verbindung $LiMnAs$ eine Sonderstellung ein. Dieses abweichende Verhalten hängt mit der unterschiedlichen Punktlagenbesetzung durch Lithium zusammen; denn die Intensitätsrechnung ergab für die Verbindung $LiMnAs$ ($c/a = 1,024$ für die C-Aufstellung), daß Lithium sich in den Tetraederlücken (mit $z = 0,5$) befindet. In den Phasen $LiFeAs$ und $LiCoAs$ besetzt Lithium aber die Oktaederlücken. Da die röntgenographische Punktlagenbestimmung bei dem geringen Streuvermögen des Lithiums mit einiger Unsicherheit behaftet ist, ist als weiterer Nachweis für das unterschiedliche Verhalten des Lithiums eine Abstandsbeurteilung nützlich: die Li-Anordnung – in der Manganverbindung in Tetraederlücken, in den anderen Verbindungen aber in „Oktaederlücken“ – führt übereinstimmend zu Li–As-Abständen von 2,67 Å. In den tatsächlich nicht besetzten Oktaederlücken der Manganverbindung wäre der Abstand Li–As mit 3,01 Å viel zu groß [35].

Für eine bindungstheoretische Behandlung der Phasen ergibt sich aus Abbildung 14 ein wesentlicher Aspekt: Beim Ausbau des Übergangsmetall aus der „Oktaederposition“ der M_2As -Phasen nimmt die Verzerrung des tetraedrischen Feldes um das Übergangsmetall in den $(MAs_{4/4})_{\infty}$ -Schichten ab, was im Falle des Mangans mit seiner halbaufgefüllten 3d-Schale praktisch zu einer echt tetraedrischen Koordination führt. Weiter nimmt der Abstand h der Tetraederschichten stets zu.

3.3. Von $Cu_{9,5}As_4$ abgeleitete Phasen $(Cu, Li)_{9,5}As_4$

Während das Verhalten von Li_3As gegenüber Cu_3As (Abschnitt 2.4.) verhältnismäßig einfach ist, ist umgekehrt das Verhalten der Kupferarsenide gegenüber Li_3As sehr komplex. Von Cu_3As hätte man die Bildung einer lückenlosen Mischkristallreihe mit Li_3As erwarten können, da β - Cu_3As bei 450 bis 460 °C in eine Hochtemperaturmodifikation vom Na_3As -Typ übergeht. Eine solche lückenlose Mischkristallreihe tritt aber nicht auf. Schon die Kurve der Molvolumina der Li_3As – Li_2CuAs -Mischkristalle (Abb. 11) läßt sich nicht auf das Molvolumen des Cu_3As extrapolieren. Der Verlauf der Gitterkonstanten läßt noch deutlicher erkennen, daß eine Mischkristallreihe nicht existieren kann.

Neben Cu_3As gibt es noch ein arsenreicheres Kupferarsenid, „ Cu_5As_2 “, das nach unseren Untersuchungen

die Zusammensetzung $Cu_{9,5}As_4$ hat. Eine Hochtemperaturmodifikation dieser Phase kristallisiert kubisch mit einer Formeleinheit $Cu_{9,5}As_4$ in der Elementarzelle [38]; sie geht bei schnellem Abkühlen bei 315 °C in eine orthorhombische Tieftemperaturmodifikation über. Diese hat zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle, und ihre Struktur steht mit der der Hochtemperaturmodifikation in engem Zusammenhang [38].

Von $Cu_{9,5}As_4$ leiten sich mehrere ternäre Phasen ab, die zwar verwandte, aber je nach Zusammensetzung und Temperatur (640 °C, 600 °C, 20 °C) verschiedene Strukturen haben. Bei 640 °C kann man in der kubischen $Cu_{9,5}As_4$ -Phase Kupfer durch Lithium substituieren (vgl. Abb. 9), und zwar bis zu der Zusammensetzung $Li_6Cu_3As_4$ unter gleichzeitiger Weitung der kubischen Elementarzelle. Da die Struktur des kubischen $Cu_{9,5}As_4$ noch nicht genau bekannt ist, kann man keine Aussage über die Art der Substitution des Kupfers durch Lithium machen. Bei 600 °C bildet sich ein anderes Einphasengebiet, das ungefähr von $Li_3Cu_6As_4$ bis $Li_6Cu_3As_4$ reicht; diese Phase (H) kristallisiert hexagonal mit einer großen Elementarzelle. Bei Raumtemperatur zerfällt der Mischkristall H in die hexagonalen Randphasen $Li_{5,8}Cu_{3,2}As_4$ (H_1) und $Li_{3,4}Cu_{5,7}As_4$ (H_2). Außerdem entsteht aus H bei Raumtemperatur die Phase $LiCuAs$ (h), die ebenfalls hexagonal, aber mit einer kleinen Elementarzelle kristallisiert. Von Präparaten, deren Zusammensetzung innerhalb des Phasengebietes $LiCuAs$ (Abb. 9) liegt, gibt es demnach drei Modifikationen: Bei hoher Temperatur eine kubische, bei mittleren Temperaturen eine hexagonale mit großer Elementarzelle (H) und bei Raumtemperatur eine hexagonale mit kleiner Elementarzelle (h). Abbildung 11 zeigt, daß diese Phasen in der genannten Reihenfolge wesentlich engräumiger werden; geometrische Beziehungen zwischen den Gitterkonstanten und ein ähnlicher Gang der Röntgenintensitäten lassen auf einen noch ungeklärten strukturellen Zusammenhang schließen. Eine einfache Strukturbeziehung zwischen diesen Phasen und den vom Cu_2Sb -Typ abgeleiteten $LiMX$ -Phasen (Abschnitt 3.2.) besteht nicht.

4. Schlußbemerkung

Ternäre Verbindungen des Lithiums mit Elementen der Stickstoffgruppe wurden bisher kaum untersucht. Über ternäre Oxide des Lithiums liegen zwar viele Arbeiten vor, aus denen sich aber keine Parallelen zu den Stickstoffverbindungen ergeben. Schon eher könnte man Beziehungen zu ternären Verbindungen des Lithiums mit den schwereren Chalkogenen erwarten, über die aber sehr viel weniger bekannt ist [39–42]. Am

[38] R. Juza u. K. v. Benda, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[39] J. Flahaut, L. Domange, M. Guitard, M. Ourmitich u. J. Kamsukom, Bull. Soc. chim. France 1961, 2382.

[40] M. Laffitte u. J. Rey, J. Physics Chem. Solids 27, 277 (1966).

[41] J. Rey u. M. Laffitte, Acta crystallogr. 21, 686 (1966).

[42] W. D. Johnston u. R. R. Heikes, J. Amer. chem. Soc. 80, 5904 (1958).

weitesten scheinen die Parallelen bei den magnetischen Eigenschaften der Mischkristalle zu gehen, welche bei der Substitution des Mangans durch Lithium in MnSe entstehen [43,44].

Für uns ist zunächst wesentlich, daß man die in der Einleitung genannten Gesichtspunkte bei den neuen

[43] R. R. Heikes, T. R. McGuire u. R. J. Happel, *Physic. Rev.* 121, 703 (1961).

[44] S. J. Pickart, R. Nathans u. G. Shirane, *Physic. Rev.* 121, 707 (1961).

Stickstoff-, Phosphor- und Arsenverbindungen konsequent verfolgen konnte. Wir erwarten, daß die eingehendere Untersuchung bei einigen Phasen interessante bindungstheoretische Aufschlüsse geben wird.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

Eingegangen am 7. November 1967 [A 628]

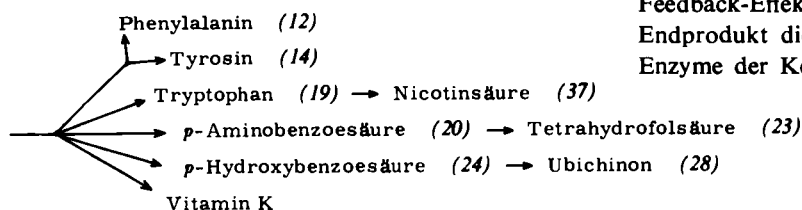
Die Biosynthese aromatischer Aminosäuren und deren Regulation

VON F. LINGENS [*)]

Mikroorganismen synthetisieren die aromatischen Aminosäuren Phenylalanin, Tyrosin und Tryptophan sowie die mit ihnen verknüpften Verbindungen p-Aminobenzoesäure, Tetrahydrofolsäure, p-Hydroxybenzoesäure, Ubichinon, Vitamin K und Nicotinsäure auf einem mehrfach verzweigten Weg, der über Shikimisäure führt. Der Ablauf der Biosynthese wird nicht in allen untersuchten Organismen einheitlich reguliert. Wichtig für die Regulation sind die folgenden Eigenschaften der beteiligten Enzyme: Spaltbarkeit in Isoenzyme, Hemmbarkeit, Aktivierung, Repression und Induktion.

1. Einleitung

Die Synthese aromatischer Aminosäuren in der belebten Natur geht von Zwischenprodukten des Kohlenhydratstoffwechsels aus. Vom Grundzweig („Shikimisäure-Weg“) dieser mehrfach verzweigten Biosynthesekette leiten sich Phenylalanin, Tyrosin, Tryptophan und p-Aminobenzoesäure ab. Tryptophan dient bei einigen Mikroorganismen, bei Säugetieren und auch beim Menschen u.a. als Ausgangsmaterial für die Biosynthese der Nicotinsäure; p-Aminobenzoesäure wird zur Biosynthese der Tetrahydrofolsäure verwendet. In jüngster Zeit ist erkannt worden, daß sich auch Vitamin K und Ubichinon vom Grundzweig der Aromaten-Biosynthese ableiten (s. Schema 1). Wie viele Biosyntheseketten unterliegt auch die hier beschriebene einer biochemischen Regulation.



Schema 1. Übersicht über die Biosyntheseketten.

[*] Prof. Dr. F. Lingens
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33
Neue Anschrift: Institut für Mikrobiologie und Molekularbiologie der Universität Hohenheim
7 Stuttgart-Hohenheim, Kirchnerstraße 30

Die im folgenden geschilderten Untersuchungen sind im wesentlichen an den Enterobacteriaceen *Escherichia coli*, *Aerobacter aerogenes* und *Salmonella typhimurium*, an Hefen (besonders *Saccharomyces cerevisiae*) und am Schimmelpilz *Neurospora crassa* ausgeführt worden. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß man Erkenntnisse an einem einzigen Organismus, besonders Erkenntnisse über die Regulation biosynthetischer Vorgänge, nicht ohne weiteres verallgemeinern darf. So gibt es z.B. für die Biosynthese der Nicotinsäure in Mikroorganismen mehrere Möglichkeiten; manche Mikroorganismen können weder Ubichinon noch Vitamin K produzieren.

Unter der Regulation der Biosyntheseketten versteht man die Tatsache, daß die Endprodukte nur dem jeweiligen Bedarf entsprechend gebildet werden. Das Endprodukt einer Synthesekette kann z.B. die Aktivität des ersten Enzyms der Kette hemmen (negativer Feedback-Effekt). Außerdem ist es möglich, daß das Endprodukt die Biosynthese einiger oder sämtlicher Enzyme der Kette hemmt (Repression).

Bei einer verzweigten Biosynthesekette kommt hinzu, daß neben der Regulierung jeder einzelnen Kette auch der Grundzweig reguliert werden sollte. Das kann z.B. so geschehen, daß der erste Schritt des Grundzweiges von Isoenzymen katalysiert wird, von denen jedes durch ein hinter der Verzweigung liegendes Endprodukt spezifisch gehemmt wird (s. Schema 1). Es könnte