

## Dimere Zintl-Anionen $[\text{Sn}_2\text{As}_6]^{10-}$ und $[\text{Sn}_2\text{Sb}_6]^{10-}$ in Alkaliverbindungen

Brigitte Eisenmann und Jürgen Klein

Eduard-Zintl-Institut, Abteilung II für Anorganische Chemie  
der Technischen Hochschule Darmstadt, Hochschulstraße 10, W-6100 Darmstadt,  
Bundesrepublik Deutschland

*Professor Hans Georg von Schnering zum 60. Geburtstag gewidmet*

Eingegangen am 12. November 1990

*Alkaliarsenidostannates / Alkaliantimonidostannates / Zintl phases /  
Crystal structure*

**Abstract.** The compounds have been grown from molten stoichiometric mixtures of the elements.  $\text{Na}_5[\text{SnAs}_3]$ ,  $\text{K}_5[\text{SnSb}_3]$  and  $\text{Na}_4\text{K}[\text{SnSb}_3]$  are isotypic and belong to the  $\text{Na}_5[\text{SiP}_3]$ -type [monoclinic,  $P2_1/n$  (No. 14)] with the lattice constants:

$\text{Na}_5[\text{SnAs}_3]$ :  $a = 1371.6(6)$  pm,  $b = 764.2(4)$  pm,  $c = 852.7(5)$  pm,  
 $\beta = 90.3(1)^\circ$ ,  $Z = 4$

$\text{K}_5[\text{SnSb}_3]$ :  $a = 1602.2(6)$  pm,  $b = 866.5(4)$  pm,  $c = 974.9(5)$  pm,  
 $\beta = 90.1(1)^\circ$ ,  $Z = 4$

$\text{Na}_4\text{K}[\text{SnSb}_3]$ :  $a = 1491.0(6)$  pm,  $b = 837.5(4)$  pm,  $c = 909.1(5)$  pm,  
 $\beta = 90.0(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ .

$\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnAs}_3]$  [orthorhombic,  $Cmca$  (No. 64),  $a = 2043.5(9)$  pm,  $b = 682.0(3)$  pm,  $c = 1535.1(5)$  pm,  $Z = 8$ ] forms a new structure type, which can be derived from a distorted cubic close packing of the As atoms.

In both structure types two  $\text{SnAs}_4$ - ( $\text{SnSb}_4$ )tetrahedra are connected by a common edge forming isolated  $[\text{Sn}_2\text{As}_6]^{10-}$  ( $[\text{Sn}_2\text{Sb}_6]^{10-}$ )-anions. The compounds belong to the Zintl phases.

### Einleitung

Für die Zintl-Anionen  $[\text{SiP}_3]^{5-}$ ,  $[\text{GeP}_3]^{5-}$ ,  $[\text{SiAs}_3]^{5-}$  und  $[\text{GeAs}_3]^{5-}$  sind bisher zwei Bauprinzipien bekannt. In den Strukturen der Na-Verbindungen (Eisenmann und Somer, 1985; Klein, 1990) werden dimere Einheiten

aus kantenverknüpften Tetraedern gebildet, in denen der Cs-Verbindungen (Eisenmann, Klein und Somer, 1990) wie auch in  $\text{Rb}_5[\text{GeP}_3]$  (Klein, 1990) hingegen zu  $[\text{CO}_3]^{2-}$  isostrukturelle, planare Anionen. Die homologen Stannatanionen bilden in der Kristallstruktur von  $\text{Na}_5[\text{SnP}_3]$  (Eisenmann, Klein und Somer, in Vorb.) ebenfalls die dimeren Einheiten, während in  $\text{Na}_5[\text{SnSb}_3]$  (Eisenmann und Klein, 1988) das bei den Oxosilicaten bevorzugte Bauprinzip von Ketten eckenverknüpfter Tetraeder verifiziert wird. Zur weiteren Charakterisierung des Kationeneinflusses auf Struktur und Packung solcher Anionen haben wir die Verbindungen  $\text{Na}_5[\text{SnAs}_3]$  und  $\text{K}_5[\text{SnSb}_3]$  sowie die quaternären Vertreter  $\text{Na}_4\text{K}[\text{SnSb}_3]$  und  $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnAs}_3]$  dargestellt und ihre Kristallstrukturen anhand von Einkristalldaten bestimmt.

### Darstellung und Charakterisierung

Die Verbindungen  $\text{Na}_5[\text{SnAs}_3]$ ,  $\text{K}_5[\text{SnSb}_3]$ ,  $\text{Na}_4\text{K}[\text{SnSb}_3]$  und  $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnAs}_3]$  wurden durch Umsetzung von der Stöchiometrie entsprechenden Gemengen der Elemente erhalten. Die Einwaage der Komponenten mit einer Gesamtmenge von ca. 3 g erfolgte im Handschuhkasten unter trockenem Argon ( $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt < 1 ppm) in Quarzglasampullen, deren Innenwandung mit einem Überzug aus amorphem Kohlenstoff gegen den Angriff der aggressiven Schmelze geschützt wurde. Die Ampullen wurden am Vakuum abgeschmolzen und in elektronisch geregelten Siltröhren mit einer Rate von  $50^\circ/\text{h}$  auf  $600^\circ\text{C}$  ( $\text{Na}_5[\text{SnAs}_3]$ ) bzw.  $50^\circ/\text{h}$  auf  $700^\circ\text{C}$  ( $\text{K}_5[\text{SnSb}_3]$ ) bzw.  $140^\circ/\text{h}$  auf  $700^\circ\text{C}$  ( $\text{Na}_4\text{K}[\text{SnSb}_3]$ ) und  $60^\circ/\text{h}$  auf  $600^\circ\text{C}$  ( $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnAs}_3]$ ) aufgeheizt, dort 2–7 h gehalten und dann mit analoger Geschwindigkeit abgekühlt. Die entstandenen Reguli waren außerordentlich hydrolyseempfindlich, die Proben wurden daher in der Inertgasbox geöffnet und zur weiteren Handhabung mit über Natrium getrocknetem, schwerem Paraffinöl überschichtet. Die chemischen Zusammensetzungen der Verbindungen stützen sich auf vollständige Röntgenstrukturanalysen.

### Strukturbestimmung

Wegen der Luftempfindlichkeit wurden Einkristalle der Verbindungen unter dickflüssigem, trockenem Paraffinöl mit Hilfe einer elektrischen Mikropumpe in vorgetrocknete Markröhrchen eingebracht und fixiert. Über Drehkristall- und Weißberg- ( $\text{CuK}_\alpha$ ) sowie Precession-Aufnahmen ( $\text{MoK}_\alpha$ ) wurden zur Intensitätsmessung geeignete Einkristalle ausgewählt und Laue-Symmetrien und Auslöschungsbedingungen bestimmt. Die Gitterkonstanten wurden aus jeweils 25 an einem Vierkreisdiffraktometer (Phillips PW 1100,  $\text{MoK}_\alpha$ , Graphitmonochromator) zentrierten Reflexen nach

der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Zur Bestimmung der Atomlagen wurden im Winkelbereich  $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  die Intensitäten der Reflexe jeweils eines symmetrieunabhängigen Segments vermessen. Die Absorption wurde über eine empirische Korrektur (DIFABS) berücksichtigt. Nach den üblichen winkelabhängigen Korrekturen und Mittelung über symmetrieäquivalente Reflexe verblieben 2345 ( $\text{Na}_5[\text{SnAs}_3]$ ) bzw. 3612 ( $\text{K}_5[\text{SnSb}_3]$ ) bzw. 2990 ( $\text{Na}_4\text{K}[\text{SnSb}_3]$ ) bzw. 1406 ( $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnAs}_3]$ ) unabhängige Meßwerte (Tabelle 1). Gitterkonstanten, Symmetrie und Intensitäts-

**Tabelle 1.** Kristallographische Daten von  $\text{Na}_5[\text{SnAs}_3]$ ,  $\text{K}_5[\text{SnSb}_3]$  und  $\text{Na}_4\text{K}[\text{SnSb}_3]$  (Standardabweichungen in Klammern,  $U$ -Werte in  $\text{pm}^2$ ). Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:  $\exp[-2\pi^2 \cdot \{(h \cdot a^*)^2 \cdot U_{11} + \dots + 2h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12} + \dots\}]^a$

	$\text{Na}_5\text{SnAs}_3$	$\text{K}_5\text{SnSb}_3$	$\text{Na}_4\text{KSnSb}_3$
Kristallsystem		monoklin	
Raumgruppe		$P2_1/n$ (Nr. 14)	
Gitterkonstanten ( $\text{pm}, ^\circ$ )	$a$ 1371.6 (6)	1602.2 (6)	1491.0 (6)
	$b$ 764.2 (4)	866.5 (4)	837.5 (4)
	$c$ 852.7 (5)	974.9 (5)	909.1 (5)
	$\beta$ 90.3 (1)	90.1 (1)	90.0 (1)
Zahl der Formeleinheiten	4	4	4
VEZ $\cdot 10^6$ ( $\text{pm}^3$ )	893.76	1353.46	1135.2
Dichte röntg. ( $\text{g cm}^{-3}$ )	3.41	3.33	3.60
Absorptionskoeff. ( $\text{MoK}_\alpha$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )	144.65	91.32	96.14
Zahl der gemessenen Reflexe			
im Winkelbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$	2950	4408	3715
Zahl der unabhängigen Reflexe	2603	3943	3306
Zahl der zur Verfeinerung herangezogenen Reflexe mit $ F  \geq 2.5\sigma(F)$	2345	3613	2990
Zahl der freien Parameter	83	83	83
$R$ -Wert	0.072	0.069	0.066
$R$ -Wert (alle unabh. $ F $ )	0.078	0.077	0.073

Quelle der zur Rechnung benutzten Atomformamplituden: International Tables.

$\text{Na}_5\text{SnAs}_3$	$\text{K}_5\text{SnSb}_3$	$\text{Na}_4\text{KSnSb}_3$
Na1 $x = 0.7425(4)$	K1 $x = 0.7403(2)$	Na1 $x = 0.7428(4)$
auf 4e $y = 0.1432(5)$	$y = 0.1640(5)$	$y = 0.1382(9)$
$z = 0.4281(6)$	$z = 0.4220(4)$	$z = 0.4282(7)$
$U_{11} = 229(30)$	$U_{11} = 319(17)$	$U_{11} = 347(33)$
$U_{22} = 208(31)$	$U_{22} = 416(21)$	$U_{22} = 368(35)$
$U_{33} = 153(27)$	$U_{33} = 247(15)$	$U_{33} = 211(28)$
$U_{23} = -32(24)$	$U_{23} = 20(14)$	$U_{23} = -20(26)$
$U_{13} = -32(23)$	$U_{13} = -11(13)$	$U_{13} = 7(24)$
$U_{12} = 30(25)$	$U_{12} = 36(15)$	$U_{12} = 56(28)$

Tabelle 1. (Fortsetzung)

Na <sub>5</sub> SnAs <sub>3</sub>		K <sub>5</sub> SnSb <sub>3</sub>		Na <sub>4</sub> KSnSb <sub>3</sub>	
Na2 auf 4e	x = 0.4177(4)	K2	x = 0.4212(2)	Na2	x = 0.4175(5)
	y = 0.1618(5)		y = 0.1778(5)		y = 0.1578(9)
	z = 0.4226(6)		z = 0.4205(4)		z = 0.4198(8)
	U11 = 228(31)		U11 = 276(17)		U11 = 350(33)
	U22 = 251(34)		U22 = 537(25)		U22 = 339(36)
	U33 = 134(27)		U33 = 275(17)		U33 = 315(33)
	U23 = -13(25)		U23 = -62(16)		U23 = -74(28)
	U13 = 9(23)		U13 = -8(13)		U13 = 9(26)
	U12 = -6(26)		U12 = -23(16)		U12 = -14(28)
	Na3 auf 4e		x = 0.0884(4)		K3
y = 0.0225(6)		y = 0.0041(5)	y = 0.0159(5)		
z = 0.8319(7)		z = 0.8024(4)	z = 0.8248(4)		
U11 = 377(39)		U11 = 344(19)	U11 = 301(16)		
U22 = 244(34)		U22 = 306(19)	U22 = 301(17)		
U33 = 193(31)		U33 = 469(22)	U33 = 416(19)		
U23 = 62(27)		U23 = 95(16)	U23 = 21(15)		
U13 = 88(27)		U13 = -42(16)	U13 = -3(14)		
U12 = 147(30)		U12 = -55(15)	U12 = -3(14)		
Na4 auf 4e		x = 0.0886(4)	K4	x = 0.0769(3)	
	y = 0.5390(6)	y = 0.5177(5)		y = -0.5306(8)	
	z = 0.6776(6)	z = 0.6649(5)		z = 0.6802(6)	
	U11 = 289(36)	U11 = 550(26)		U11 = 280(29)	
	U22 = 238(34)	U22 = 255(18)		U22 = 298(32)	
	U33 = 270(34)	U33 = 497(23)		U33 = 216(27)	
	U23 = 27(28)	U23 = 94(17)		U23 = 48(24)	
	U13 = -30(27)	U13 = 199(20)		U13 = 39(22)	
	U12 = -1(29)	U12 = 160(18)		U12 = 121(25)	
	Na5 auf 4e	x = 0.2589(4)		K5	x = 0.2578(3)
y = 0.9956(5)		y = 0.9964(5)	y = 0.0018(8)		
z = 0.1700(6)		z = 0.1966(4)	z = 0.1802(7)		
U11 = 336(37)		U11 = 464(22)	U11 = 313(31)		
U22 = 191(32)		U22 = 339(20)	U22 = 299(33)		
U33 = 204(31)		U33 = 345(18)	U33 = 295(31)		
U23 = -32(25)		U23 = -63(15)	U23 = -57(26)		
U13 = -2(26)		U13 = -111(16)	U13 = -4(25)		
U12 = 96(28)		U12 = 167(17)	U12 = 50(26)		
Sn1 auf 4e		x = 0.0891(1)	Sn1		x = 0.0866(1)
	y = 0.1468(1)	y = 0.1427(1)		y = 0.1497(1)	
	z = 0.4276(1)	z = 0.4251(1)		z = 0.4271(1)	
	U11 = 75(4)	U11 = 75(4)		U11 = 156(4)	
	U22 = 69(4)	U22 = 146(4)		U22 = 164(4)	
	U33 = 74(4)	U33 = 139(4)		U33 = 165(4)	
	U23 = 2(3)	U23 = -6(3)		U23 = -6(3)	
	U13 = 4(3)	U13 = 1(3)		U13 = 3(3)	
	U12 = 1(3)	U12 = -4(3)		U12 = -23(3)	

Tabelle 1. (Fortsetzung)

Na <sub>5</sub> SnAs <sub>3</sub>		K <sub>5</sub> SnSb <sub>3</sub>		Na <sub>4</sub> KSnSb <sub>3</sub>	
As1 auf 4e	x = 0.2365(1)	Sb1	x = 0.2276(1)	Sb1	x = 0.2388(1)
	y = 0.2459(1)		y = 0.2337(1)		y = 0.2446(1)
	z = 0.5976(1)		z = 0.5768(1)		z = 0.5922(1)
	U11 = 110(6)		U11 = 197(4)		U11 = 218(4)
	U22 = 116(6)		U22 = 242(5)		U22 = 254(5)
	U33 = 110(6)		U33 = 223(4)		U33 = 246(4)
	U23 = -17(5)		U23 = 3(4)		U23 = -6(4)
	U13 = -19(4)		U13 = -21(3)		U13 = -35(3)
	U12 = -7(5)		U12 = -29(4)		U12 = -64(4)
	As2 auf 4e		x = 0.0822(1)		Sb2
y = 0.2677(1)		y = 0.2592(1)	y = 0.2807(1)		
z = 0.1426(1)		z = 0.1552(1)	z = 0.1421(1)		
U11 = 132(6)		U11 = 201(4)	U11 = 317(5)		
U22 = 121(6)		U22 = 238(5)	U22 = 270(5)		
U33 = 85(6)		U33 = 178(4)	U33 = 204(4)		
U23 = 30(5)		U23 = 51(3)	U23 = 63(4)		
U13 = 2(4)		U13 = -8(3)	U13 = 3(4)		
U12 = -6(5)		U12 = -14(4)	U12 = -31(4)		
As3 auf 4e		x = 0.9286(1)	Sb3	x = 0.9347(1)	
	y = 0.2038(1)	y = 0.1882(1)		y = 0.1958(1)	
	z = 0.5942(1)	z = 0.5789(1)		z = 0.5909(1)	
	U11 = 97(6)	U11 = 202(4)		U11 = 178(4)	
	U22 = 76(6)	U22 = 143(4)		U22 = 172(4)	
	U33 = 125(6)	U33 = 208(4)		U33 = 224(4)	
	U23 = -8(5)	U23 = -3(3)		U23 = -12(3)	
	U13 = 22(4)	U13 = 30(3)		U13 = 23(3)	
	U12 = 9(5)	U12 = 14(3)		U12 = 14(3)	

<sup>a</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54616, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

verlauf der Reflexe wiesen im Falle von Na<sub>5</sub>[SnAs<sub>3</sub>], K<sub>5</sub>[SnSb<sub>3</sub>] und Na<sub>4</sub>K[SnSb<sub>3</sub>] auf Isotypie zu Na<sub>5</sub>[SiP<sub>3</sub>] (Eisenmann und Somer, 1985). Zur Strukturbestimmung wurde daher von den Atomparametern von Na<sub>5</sub>[SiP<sub>3</sub>] als Startwerten ausgegangen, die sich einschließlich der anisotrop behandelten Auslenkungsparameter in wenigen Least-Squares-Zyklen verfeinern ließen (SHELX-76) (Tabelle 1).

Im Falle des Na<sub>2</sub>K<sub>3</sub>[SnAs<sub>3</sub>] zeigten Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen (CuK<sub>α</sub>) ein basiszentriertes Gitter orthorhombischer Symmetrie. Zusätzlich zur integralen Interferenzbedingung: Reflexe (hkl) nur vorhanden für h + k = 2n, wurden die zonalen Auslöschungsbedingungen: Reflexe (h0l) nur vorhanden für l = 2n und Reflexe (hk0) nur vorhanden für h = 2n

beobachtet. Damit waren die Raumgruppen *Cmca* und *C2ca* (Aba2) möglich. Die Lösung der Kristallstruktur gelang über direkte Methoden (SHELXS-86) in der Raumgruppe *Cmca*. Alle Atomparameter wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (SHELX-76), wobei die Auslenkungsparameter aller Atome anisotrop behandelt wurden, der *R*-Wert konvergierte bei 0.045 (Tabelle 2).

**Tabelle 2.** Kristallographische Daten von  $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnAs}_3]$  (Standardabweichungen in Klammern, *U*-Werte in  $\text{pm}^2$ ). Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:  $\exp[-2\pi^2 \cdot (h \cdot a^* \cdot U_{11} + \dots + 2h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12} + \dots)]^2$

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cmca</i> (Nr. 64)
Gitterkonstanten (pm)	<i>a</i> 2043.5 (9)
	<i>b</i> 682.0 (3)
	<i>c</i> 1535.1 (5)
Zahl der Formeleinheiten	8
VEZ · 10 <sup>6</sup> (pm <sup>3</sup> )	2139.41
Dichte röntg. (g cm <sup>-3</sup> )	3.15
Absorptionskoeff. $\mu(\text{MoK}\alpha_2)$ (cm <sup>-1</sup> )	130.99
Zahl der gemessenen Reflexe im Winkelbereich 5° ≤ 2θ ≤ 60°	1791
Zahl der unabhängigen Reflexe	1610
Zahl der zur Verfeinerung herangezogenen Reflexe mit $ F  \geq 2.5\sigma F $	1406
Zahl der freien Parameter	46
<i>R</i> -Wert	0.045
<i>R</i> -Wert (alle unabh. $ F $ )	0.051

Quelle der zur Rechnung benutzten Atomformamplituden: International Tables.

Na1 auf 8 <i>d</i>	<i>x</i> = 0.0808(3)	Na2 auf 8 <i>d</i>	<i>x</i> = 0.2446(3)
	<i>y</i> = 0		<i>y</i> = 0
	<i>z</i> = 0		<i>z</i> = 0
	<i>U</i> <sub>11</sub> = 241(24)		<i>U</i> <sub>11</sub> = 217(23)
	<i>U</i> <sub>22</sub> = 137(20)		<i>U</i> <sub>22</sub> = 256(25)
	<i>U</i> <sub>33</sub> = 249(23)		<i>U</i> <sub>33</sub> = 231(23)
	<i>U</i> <sub>23</sub> = 4(20)		<i>U</i> <sub>23</sub> = -45(21)
	<i>U</i> <sub>13</sub> = 0		<i>U</i> <sub>13</sub> = 0
	<i>U</i> <sub>12</sub> = 0		<i>U</i> <sub>12</sub> = 0
K1 auf 8 <i>f</i>	<i>x</i> = 0	K2 auf 16 <i>g</i>	<i>x</i> = 0.6660(1)
	<i>y</i> = 0.2604(5)		<i>y</i> = 0.7307(3)
	<i>z</i> = 0.3203(2)		<i>z</i> = 0.1758(1)
	<i>U</i> <sub>11</sub> = 250(13)		<i>U</i> <sub>11</sub> = 392(11)
	<i>U</i> <sub>22</sub> = 381(17)		<i>U</i> <sub>22</sub> = 293(10)
	<i>U</i> <sub>33</sub> = 301(15)		<i>U</i> <sub>33</sub> = 231(9)
	<i>U</i> <sub>23</sub> = 61(13)		<i>U</i> <sub>23</sub> = 26(8)
	<i>U</i> <sub>13</sub> = 0		<i>U</i> <sub>13</sub> = -15(8)
	<i>U</i> <sub>12</sub> = 0		<i>U</i> <sub>12</sub> = 20(10)

**Tabelle 2.** (Fortsetzung)

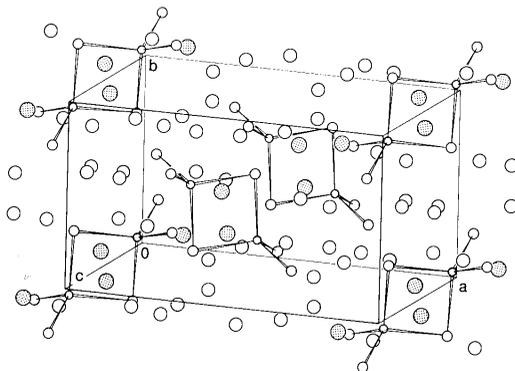
Sn1 auf 8 <i>d</i>	<i>x</i> = 0.4117(0)		
	<i>y</i> = 0		
	<i>z</i> = 0		
	<i>U</i> <sub>11</sub> = 103(3)		
	<i>U</i> <sub>22</sub> = 104(3)		
	<i>U</i> <sub>33</sub> = 107(3)		
	<i>U</i> <sub>23</sub> = 2(3)		
	<i>U</i> <sub>13</sub> = 0		
	<i>U</i> <sub>12</sub> = 0		
As1 auf 8 <i>f</i>	<i>x</i> = 0	As2 auf 16 <i>g</i>	<i>x</i> = 0.3419(0)
	<i>y</i> = 0.2036(2)		<i>y</i> = 0.2786(1)
	<i>z</i> = 0.5949(1)		<i>z</i> = 0.6057(1)
	<i>U</i> <sub>11</sub> = 123(5)		<i>U</i> <sub>11</sub> = 146(3)
	<i>U</i> <sub>22</sub> = 142(5)		<i>U</i> <sub>22</sub> = 144(4)
	<i>U</i> <sub>33</sub> = 151(5)		<i>U</i> <sub>33</sub> = 145(3)
	<i>U</i> <sub>23</sub> = -25(4)		<i>U</i> <sub>23</sub> = 25(3)
	<i>U</i> <sub>13</sub> = 0		<i>U</i> <sub>13</sub> = 18(3)
	<i>U</i> <sub>12</sub> = 0		<i>U</i> <sub>12</sub> = -10(3)

<sup>a</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54616, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Strukturbeschreibungen und Diskussion

Die Kristallstrukturen der isotypen Verbindungen  $\text{Na}_5[\text{SnAs}_3]$ ,  $\text{K}_5[\text{SnSb}_3]$  und  $\text{Na}_4\text{K}[\text{SnSb}_3]$  sind in Abbildung 1 am Beispiel von  $\text{Na}_4\text{K}[\text{SnSb}_3]$  dargestellt, die Atomanordnung in  $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnAs}_3]$  ist in Abbildung 3 wiedergegeben. Beide Strukturtypen sind durch verzerrte E(IV)E(V)<sub>4</sub>-Tetraeder charakterisiert, die über eine gemeinsame Kante zu Dimeren verknüpft sind. Die Anordnung dieser Einheiten in den Elementarzellen wird in den Abbildungen 2 und 4 in Polyederdarstellung verdeutlicht. Die E(IV)–E(V)-Abstände zu den terminalen Element(V)-Atomen sind in allen Fällen den Summen der Kovalenzradien (Pauling, 1968) vergleichbar, die zu den verbrückenden Element(V)-Atomen sind dagegen deutlich länger. Die Differenz in den Bindungslängen ist in allen Verbindungen etwa gleich (Tabelle 3).

Die Kantenverknüpfung der Tetraeder führt zur Ausbildung von ebenen Vierringen, die Abweichung der Winkel an den Element(IV)-Atomen vom idealen Tetraederwinkel ist erheblich, doch bleiben die Winkel stets größer als 90° (Tabelle 4). Der kleinere Winkel wird demgemäß stets an den verbrückenden E(V)-Atomen beobachtet. Die Abstände zwischen den Tetraederzentren wie auch zwischen den Element(V)-Atomen (Tabelle 4) sind deutlich größer als die Summen der Kovalenzradien (Pauling, 1968), so daß



● K ○ Na □ Sn □ Sb

Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Na}_4\text{K}[\text{SnSb}_3]$ .

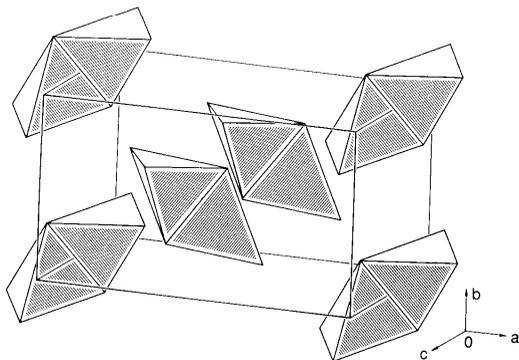
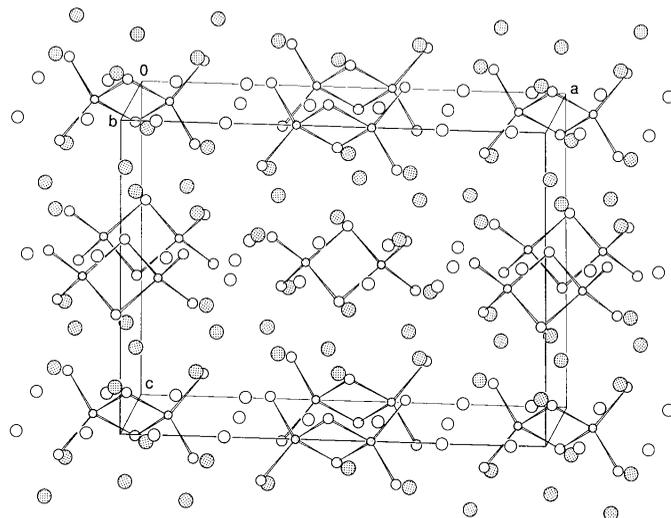


Abb. 2. Anordnung der Anionenpolyeder in der Kristallstruktur des  $\text{Na}_5[\text{SiP}_3]$ -Typs.

bindende Wechselwirkungen nicht in Betracht kommen. Auch die kürzesten Abstände zwischen terminalen Element(V)-Atomen unterschiedlicher Anioneneinheiten sind für bindende Kontakte zu lang (Tabelle 4). Die oligomeren Anionen werden durch Alkaliatome voneinander getrennt.



○ Na ● K □ Sn □ As

Abb. 3. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnAs}_3]$ .

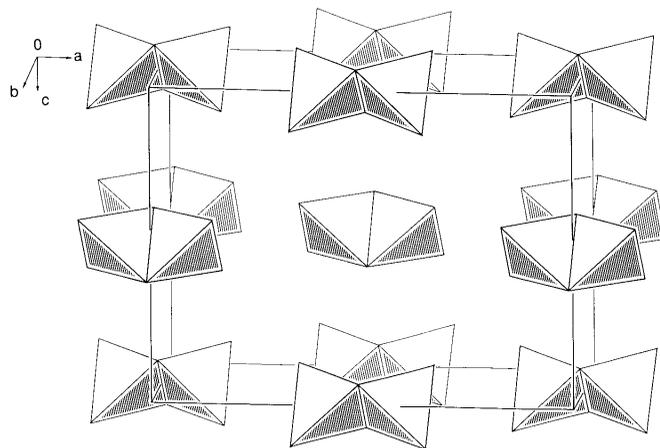


Abb. 4. Anordnung der Anionenpolyeder in der Kristallstruktur von  $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnAs}_3]$ .

**Tabelle 3.** Vergleich der beobachteten Bindungsabstände mit der Summe der Kovalenzradien nach Pauling.

Verbindung	E(IV)–E(V)- Abstand gem. [pm]		gem. Abstand [pm]	Differenz verbr.-term. [pm]	Σ Kovalenz- radien [pm]
	verbr.	term.			
Na <sub>5</sub> SiP <sub>3</sub> <sup>a</sup>	232.2	226.6	229.4	–5.6	227
Na <sub>5</sub> GeP <sub>3</sub> <sup>a</sup>	240.8	234.3	237.6	–7.1	238
Na <sub>5</sub> SnAs <sub>3</sub>	268.0	259.8	263.9	–8.2	261
K <sub>5</sub> SnSb <sub>3</sub>	288.6	281.8	285.2	–6.8	281
Na <sub>4</sub> KSnSb <sub>3</sub>	288.9	281.0	284.9	–7.9	281
Na <sub>2</sub> K <sub>3</sub> SnAs <sub>3</sub>	270.3	263.4	266.9	–6.9	261

<sup>a</sup> Eisenmann und Somer, 1985.**Tabelle 4.** Bindungswinkel (°) und nichtbindende Abstände (pm) Y–Y und X–X innerhalb der Y<sub>2</sub>X<sub>2</sub>-Vierringe und kürzeste Abstände X–X zwischen unterschiedlichen Anionen (Y = Si, Ge, Sn; X = P, As, Sb).

Verbindung	Bindungswinkel innerhalb des Y <sub>2</sub> X <sub>2</sub> -Vierrings		nichtbindende Abstände (Vierring)		kürzeste Abstände X–X
	X–Y–X	Y–X–Y	Y–Y	X–X	
Na <sub>5</sub> SiP <sub>3</sub> <sup>a</sup>	93.6	86.4	317.9	338.7	466.0
Na <sub>5</sub> GeP <sub>3</sub> <sup>a</sup>	93.8	86.2	329.1	351.7	460.8
Na <sub>5</sub> SnAs <sub>3</sub>	97.2	82.8	354.3	402.0	463.3
K <sub>5</sub> SnSb <sub>3</sub>	92.5	87.5	399.2	416.9	554.0
Na <sub>4</sub> KSnSb <sub>3</sub>	95.5	84.5	388.4	427.5	508.7
Na <sub>2</sub> K <sub>3</sub> SnAs <sub>3</sub>	96.2	83.8	361.0	402.4	497.9

<sup>a</sup> Eisenmann und Somer, 1985.

Die Koordinationen der Element(V)-Atome durch die Alkaliatome zeigen in den Verbindungen vom Na<sub>5</sub>[SiP<sub>3</sub>]-Typ deutliche Abhängigkeiten von der Größe der Anioneneinheiten wie auch der Kationen (Tabelle 5). Bei "mittelgroßen" Anionen, wie in Na<sub>5</sub>[SnAs<sub>3</sub>], haben die terminalen As-Atome As(1) und As(2) acht Na-Atome in erster Koordinationssphäre, die um die As(1) verzerrt quadratisch antiprismatisch, um As(2) verzerrt trigonal prismatisch mit je einem zusätzlichen Alkaliatom über einer Viereckfläche und einer Prismenkante angeordnet sind. Die As-Atome in der brückenden Funktion [As(3)] haben sechs Alkalinachbarn in verzerrt oktaedrischer Geometrie. In den Verbindungen K<sub>5</sub>[SnSb<sub>3</sub>] und Na<sub>4</sub>K[SnSb<sub>3</sub>]

**Tabelle 5.** Wichtige Atomabstände (pm) und Bindungswinkel (°) in Na<sub>5</sub>[SnAs<sub>3</sub>], K<sub>5</sub>[SnSb<sub>3</sub>] und Na<sub>4</sub>K[SnSb<sub>3</sub>]. Die maximalen Standardabweichungen betragen für die Abstände Na,K–E(IV) 0.7 pm, Na,K–E(V) 0.6 pm, E(IV)–E(V) 0.2 pm und für die Winkelangaben <0.1°.

Na <sub>5</sub> SnAs <sub>3</sub>		K <sub>5</sub> SnSb <sub>3</sub>		Na <sub>4</sub> KSnSb <sub>3</sub>	
Na1–As2	294.3	K1–Sb3	347.7	Na1–Sb2	314.2
–As1	294.5	–Sb1	348.4	–Sb3	315.1
–As3	294.9	–Sb1	348.6	–Sb1	321.0
–As1	299.3	–Sb2	348.9	–Sb1	322.2
–Sn1	342.3	–Sn1	412.1	–Sn1	371.8
Na2–As1	297.2	K2–Sb2	347.0	Na2–Sb1	317.6
–As2	297.5	–Sb1	348.8	–Sb2	320.7
–As3	299.3	–Sb3	353.3	–Sb3	323.5
–As2	306.0	–Sb2	370.2	–Sb2	324.0
–Sn1	450.7	–Sn1	525.3	–Sn1	489.9
Na3–As2	323.1	K3–Sb2	357.5	K1–Sb1	351.1
–As2	324.8	–Sb3	366.9	–Sb3	355.4
–As1	324.9	–Sb1	369.9	–Sb2	358.9
–As3	328.6	–Sb1	393.3	–Sb1	362.8
–As1	333.2	–Sb3	409.1	–Sb2	364.0
–Sn1	352.5	–Sn1	381.0	–Sn1	376.6
Na4–As3	304.7	K4–Sb3	349.0	Na3–Sb3	337.1
–As1	309.2	–Sb1	355.2	–Sb1	337.5
–As2	318.2	–Sb2	362.7	–Sb2	342.6
–As1	343.7	–Sb3	375.9	–Sb1	375.2
–As3	345.2	–Sb1	443.4	–Sb3	379.2
–Sn1	354.1	–Sn1	400.5	–Sn1	389.0
Na5–As1	297.0	K5–Sb1	351.3	Na4–Sb1	328.4
–As2	320.3	–Sb2	361.2	–Sb2	342.4
–As2	320.9	–Sb2	366.6	–Sb2	348.8
–As3	333.1	–Sb3	410.0	–Sb3	367.8
–Sn1	341.0	–Sn1	375.3	–Sn1	357.7
Sn1–As1	259.8	Sn1–Sb1	281.5	Sn1–Sb1	280.6
–As2	260.3	–Sb2	282.1	–Sb2	281.4
–As3	266.3	–Sb3	288.4	–Sb3	286.9
–As3	269.6	–Sb3	288.8	–Sb3	290.8
As1–Sn1	259.8	Sb1–Sn1	281.5	Sb1–Sn1	280.6
–Na1	294.5	–K1	348.4	–Na2	317.6
–Na5	297.0	–K1	348.6	–Na1	321.0
–Na2	297.2	–K2	348.8	–Na1	322.2
–Na1	299.3	–K5	351.3	–Na4	328.4
–Na4	309.3	–K4	355.2	–Na3	337.5
–Na3	324.9	–K3	369.9	–K1	351.1
–Na3	333.2	–K3	393.3	–K1	362.8
–Na4	343.7	–K5	426.2	–Na3	375.2

Tabelle 5. (Fortsetzung)

Na <sub>5</sub> SnAs <sub>3</sub>		K <sub>5</sub> SnSb <sub>3</sub>		Na <sub>4</sub> KSnSb <sub>3</sub>	
As2—Sn1	260.3	Sb2—Sn1	282.1	Sb2—Sn1	281.4
—Na1	294.3	—K2	347.0	—Na1	314.2
—Na2	297.5	—K1	348.9	—Na2	320.7
—Na2	306.0	—K3	357.5	—Na2	324.0
—Na4	318.2	—K5	361.2	—Na4	342.4
—Na5	320.3	—K4	362.7	—Na3	342.6
—Na5	320.9	—K5	366.6	—Na4	348.8
—Na3	323.1	—K2	370.2	—K1	358.9
—Na3	324.8	—K3	409.1	—K1	364.0
As3—Sn1	266.3	Sb3—Sn1	288.4	Sb3—Sn1	286.9
—Sn1	269.6	—Sn1	288.8	—Sn1	290.8
—Na1	294.9	—K1	347.7	—Na1	315.1
—Na2	299.3	—K4	349.0	—Na2	323.5
—Na4	304.7	—K2	353.3	—Na3	337.1
—Na3	328.6	—K3	366.9	—K1	355.4
—Na5	333.1	—K4	374.9	—Na4	367.8
—Na4	345.2	—K3	409.3	—Na3	379.2
—Na5	361.8	—K5	410.0	—Na4	381.0

kürzeste Alkali—Alkali-Abstände:

Na1—Na4	329.4	K1—K3	378.5	Na1—Na3	351.3
Na2—Na5	331.1	K2—K5	375.6	Na2—Na4	349.5
Na3—Na1	341.7	K3—K1	378.5	Na3—Na1	351.3
Na4—Na1	329.4	K4—K2	391.0	Na4—Na2	349.5
Na5—Na2	331.1	K5—K2	376.6	K1—Na1	364.3

As1—Sn1—As2	116.3	Sb1—Sn1—Sb2	114.8	Sb1—Sn1—Sb2	113.8
As1—Sn1—As3	107.4	Sb1—Sn1—Sb3	111.5	Sb1—Sn1—Sb3	110.9
As1—Sn1—As3	113.5	Sb1—Sn1—Sb3	112.3	Sb1—Sn1—Sb3	112.1
As2—Sn1—As3	114.5	Sb2—Sn1—Sb3	113.9	Sb2—Sn1—Sb3	113.8
As2—Sn1—As3	106.6	Sb2—Sn1—Sb3	109.8	Sb2—Sn1—Sb3	109.5
As3—Sn1—As3	97.2	Sb3—Sn1—Sb3	92.5	Sb3—Sn1—Sb3	95.5
Sn1—As3—Sn1	82.8	Sn1—Sb3—Sn1	87.5	Sn1—Sb3—Sn1	84.5

verringern sich die Koordinationszahlen der terminalen As-Atome in diesen stark verzerrten Polyedern gegenüber K bzw. Na auf CN=7+1 (K<sub>5</sub>[SnSb<sub>3</sub>]) bzw. CN=7+1 und 8 (Na<sub>4</sub>K[SnSb<sub>3</sub>]). Um die verblüffenden Sb-Atome finden in K<sub>5</sub>[SnSb<sub>3</sub>] nur noch fünf Kaliumnachbarn Platz; in Na<sub>4</sub>K[SnSb<sub>3</sub>] schließlich haben diese neben den beiden Sn-Atomen nur noch vier Alkalinachbarn in verzerrt tetraedrischer Anordnung.

Die Alkali(1)-, Alkali(2)- und Alkali(5)-Positionen sind verzerrt tetraedrisch von Element(V)-Atomen koordiniert, die Alkaliatome der Positionen 3 und 4 haben fünf Element(V)-Nachbarn in Form stark verzerrter,

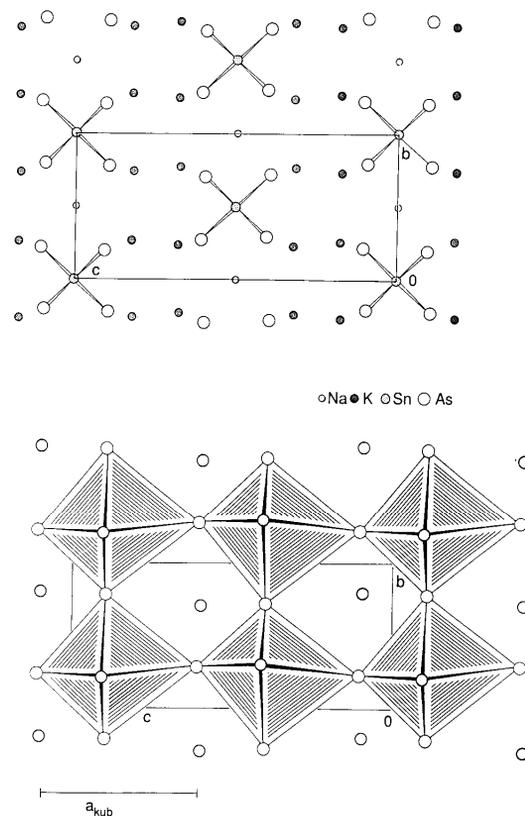


Abb. 5. oben: [100] Projektion der Kristallstruktur von Na<sub>2</sub>K<sub>3</sub>[SnAs<sub>3</sub>] ( $z = -0.3$  bis  $0.3$ ). unten: Darstellung der Kristallstruktur von Na<sub>2</sub>K<sub>3</sub>[SnAs<sub>3</sub>] als Derivat einer dichtesten Packung der As-Atome. Die KAs<sub>6</sub>-Oktaeder sind schraffiert eingezeichnet (dicke Kreise  $z = -0.3$  bis  $0$ , dünne Kreise  $z = 0$  bis  $0.3$ ).

rhombischer Pyramiden. Ein Vergleich der Alkali—Element(V)-Abstände in den isotypen Verbindungen zeigt (Tabelle 5), daß die durch kovalente Wechselwirkungen gebundenen Anionen die Atomanordnung wesentlich bestimmen und die Kationen sich bezüglich ihrer Koordinationen anpassen. Dies

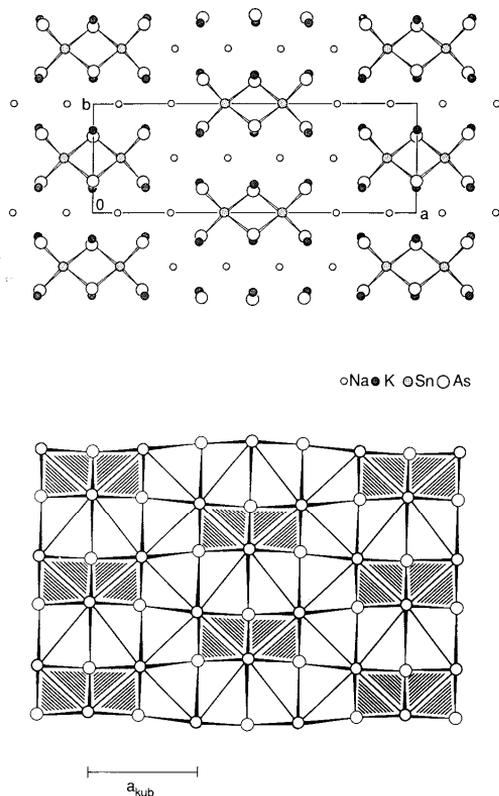


Abb. 6. oben: [001] Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnAs}_3]$  ( $z = -0.3$  bis  $0.3$ ). unten: Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnAs}_3]$  als Derivat einer dichtesten Packung der As-Atome. Die kantenverknüpften  $\text{Sn}_2\text{As}_6$ -Einheiten sind schraffiert eingezeichnet (dicke Kreise  $z = -0.3$  bis  $0$ , dünne Kreise  $z = 0$  bis  $0.3$ ).

wird vor allem in der Verbindung  $\text{K}_5[\text{SnSb}_3]$  deutlich, in der die größten Anioneneinheiten ausschließlich von den großen Kaliumionen getrennt werden. Vergleicht man die Koordinationen um Na(3) und Na(4) in  $\text{Na}_5[\text{SnAs}_3]$  mit den entsprechenden um K(3) und K(4) in  $\text{K}_5[\text{SnSb}_3]$ , so beträgt der Abstandsbereich E(I)–E(V) für fünf Nachbarn bei Na(3)

Tabelle 6. Wichtige Atomabstände (pm) und Bindungswinkel ( $^\circ$ ) in  $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnAs}_3]$ . Die maximalen Standardabweichungen betragen für die Abstände Na–K  $0.2$  pm, Na, K – As  $0.3$  pm, Sn – As  $0.1$  pm und für die Winkelangaben  $< 0.1^\circ$ .

K1 – As1	342.2		K2 – As2	335.9	
– As2	343.4	2 ×	– As2	352.0	
– As1	346.9		– As2	364.0	
			– As1	364.1	
– As1	388.0		– As2	375.3	
– Sn1	374.5	2 ×			
			– Sn1	363.0	
Na1 – As2	295.5	2 ×	Na2 – As2	297.7	2 ×
– As1	298.9	2 ×	– As2	306.1	2 ×
– Sn1	341.3	2 ×	– Sn1	341.3	
Sn1 – As2	263.4	2 ×			
– As1	270.3	2 ×			
As1 – Sn1	270.3	2 ×	As2 – Sn1	263.4	
– Na1	298.9	2 ×	– Na1	295.5	
– K1	342.2		– Na2	297.7	
– K1	346.9		– Na2	306.1	
			– K2	335.9	
– K2	364.1	2 ×	– K1	343.4	
			– K2	352.0	
– K1	388.0		– K2	364.0	
			– K2	375.3	

kürzeste Alkali – Alkali-Abstände:

K1 – Na1	360.6	Na1 – Na1	330.2
K2 – Na2	351.3	Na2 – Na1	334.8
As2 – Sn1 – As2	114.5	As1 – Sn1 – As1	96.2
As2 – Sn1 – As1	108.9	Sn1 – As1 – Sn1	83.8
As2 – Sn1 – As1	113.5	2 ×	

323.1 – 333.2 pm bei K(3) hingegen 357.5 – 409.1 pm, bei Na(4) 304.7 – 345.2 pm, bei K(4) dagegen für die vier nächsten Sb-Nachbarn 349.0 – 375.7 pm; der fünfte ist mit 443.4 pm deutlich weiter entfernt (Tabelle 5). Zwei Kationen unterschiedlicher Größe wie in der quaternären Verbindung  $\text{Na}_4\text{K}[\text{SnSb}_3]$  erlauben dagegen eine bessere Anpassung. Die Kaliumatome, die hier die Position (3) einnehmen, sind nun von fünf Antimonatomen im engen Abstandsbereich von 351.1 – 364.0 pm verzerrt quadratisch pyramidal koordiniert (Tabelle 5). Die kürzesten Alkali – Alkali-Abstände sind in allen Fällen deutlich kleiner als in den Elementen (Na – Na<sub>Element</sub>: 371.6 pm, K – K<sub>Element</sub>: 460.6 pm).

In der Kristallstruktur von  $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnAs}_3]$  sind die isolierten  $[\text{Sn}_2\text{As}_6]^{10-}$ -Anionen so angeordnet, daß die Anionenpolyeder in jeder

Richtung "auf Lücke" sitzen (Abb. 4). Läßt man die Orientierung der Einheiten außer acht, so ergibt sich eine flächenzentrierte Anordnung der Schwerpunkte der Einheiten. Die Atomanordnung läßt sich insgesamt auf eine verzerrte, kubisch dichteste Packung der Arsenatome zurückführen (Abb. 5, 6), in der die Tetraederlücken von Sn- und Na-Atomen und die Oktaederlücken von den K-Atomen besetzt sind. Die Auffüllung der Tetraederlücken erfolgt dabei in der Weise, daß auf zwei SnAs<sub>4</sub>-Tetraeder jeweils vier mit Natriumatomen zentrierte Tetraeder folgen (Abb. 5). Verglichen mit dem Na<sub>5</sub>[SiP<sub>3</sub>]-Typ wird die Anordnung in der Na<sub>2</sub>K<sub>3</sub>[SnAs<sub>3</sub>]-Struktur durch die beiden unterschiedlich großen Kationen regelmäßiger, die Verzerrung der Packung durch die kovalenten Wechselwirkungen im Anionenteilverband bleibt jedoch merklich. Dies zeigen vor allem die Koordinationspolyeder um die beiden Kaliumpositionen, die nur rhombischen Pyramiden anstelle von Oktaedern entsprechen. Um die terminalen As-Positionen [As(2)] sind acht Alkalinachbarn verzerrt quadratisch antiprismatisch angeordnet. Die brückenden As-Atome [As(1)] sind verzerrt oktaedrisch von Alkaliatomen koordiniert. Wichtige Atomabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Beim Vergleich der Sn-Sb-Abstände in Na<sub>5</sub>[SnSb<sub>3</sub>] (Eisenmann und Klein, 1988), K<sub>5</sub>[SnSb<sub>3</sub>] und Na<sub>4</sub>K[SnSb<sub>3</sub>] finden sich in allen drei Verbindungen nahezu gleiche Werte im Bereich von 280,5–294,5 pm, in den Längen der verbrückenden Bindungen macht sich auch kein Einfluß des Ringschlusses gegenüber der offenkettigen Anordnung bemerkbar. Dennoch werden in Abhängigkeit von den Kationen zwei unterschiedliche Anionenbauverbände gefunden. Während in Na<sub>5</sub>[SnSb<sub>3</sub>] Ketten eckverknüpfter Tetraeder aufgebaut werden, erhält man bereits durch Ersatz eines Natriumatoms durch das größere Kaliumatom oligomere [Sn<sub>2</sub>Sb<sub>6</sub>]<sup>10-</sup>-Einheiten. Auch die Sn-As-Abstände in Na<sub>5</sub>[SnAs<sub>3</sub>] und Na<sub>2</sub>K<sub>3</sub>[SnAs<sub>3</sub>] stimmen recht gut überein. Hier führt jedoch der Einbau von drei Kaliumatomen nicht zur Ausbildung eines anderen Verknüpfungsmodus für den Anionenverband, sondern zu einer Änderung der Packung und zwar im Sinne einer Symmetriehöherung und zeigt damit den deutlichen Einfluß der Kationenkoordinationen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt für ihre Unterstützung. Herrn Prof. Dr. R. Kniep gilt unser Dank für anregende Diskussionen.

## Literatur

- Eisenmann, B., Klein, J.: Na<sub>5</sub>SnSb<sub>3</sub> und K<sub>8</sub>SnSb<sub>4</sub>, zwei neue Zintl-Phasen mit tetraedrischen SnSb<sub>4</sub>-Baueneinheiten. *Z. Naturforsch.* **43b** (1988) 1156–1160.  
 Eisenmann, B., Klein, J., Somer, M.: CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Isostere Anionen in Cs<sub>5</sub>SiP<sub>3</sub>, Cs<sub>5</sub>SiAs<sub>3</sub>, Cs<sub>5</sub>GeP<sub>3</sub> und Cs<sub>5</sub>GeAs<sub>3</sub>. *Angew. Chem.* **102** (1990) 92–93; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 87.

- Eisenmann, B., Klein, J., Somer, M.: Publikation in Vorbereitung.  
 Eisenmann, B., Somer, M.: Zur Kenntnis von Oligophosphidosilikaten(IV) und -germanaten(IV): Na<sub>10</sub>Si<sub>2</sub>P<sub>6</sub> und Na<sub>10</sub>Ge<sub>2</sub>P<sub>6</sub>. *Z. Naturforsch.* **40b** (1985) 886–890.  
 Klein, J.: Zintl-Phasen mit komplexen Anionen: Darstellung und Kristallchemie von Alkalipnictidosilikaten, -germanaten und -stannaten. Dissertation TH Darmstadt 1990.  
 Pauling, L.: *Die Natur der chemischen Bindung*. Weinheim: Verlag Chemie 1968.  
 Sheldrick, G. M.: SHELX-76, Program for crystal structure determination. Cambridge: University of Cambridge, unveröffentlicht.  
 Sheldrick, G. M., Krüger, C., Goddard, R.: *SHELXS-86, Crystallographic Computing 3*, Eds. Oxford: University Press 1985.  
 Walker, N., Stuart, B.: DIFABS, An empirical method for correcting diffractometer data for absorption effects. *Acta Crystallogr.* **A39** (1983) 158–166.