cal as expected for an XAA'X' spin system, [X=fluorine, A=phosphorus], and analysis of the spectra leads to the values tabulated below. The ^1H n.m.r. spectrum shows a single line with non resolvable coupling to phosphorus and fluorine.

The phosphorus-phosphorus coupling constant (92.5 Hz) in (3) is larger than that found in many cyclic phosphonitrilic compounds but smaller than in the structurally related $(\text{MeNPF}_3)_2$ and $\text{MeN}(\text{PF}_2)_2$ derivatives^{8,9}. The coordination chemistry of (3) is being studied.

⁸ R. K. HARRIS and C. M. WOODMAN, *Molecular Physics* **10**, 437 [1966].

⁹ J. F. NIXON, *J. chem. Soc. [London], Sr. A* **1969**, 1087.

Darstellung und Kristallstruktur von $\text{Sr}_3\text{Li}_4\text{Sb}_4$ und $\text{Ba}_3\text{Li}_4\text{Sb}_4$

O. LIEBRICH, HERBERT SCHÄFER und ARMIN WEISS

Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Z. Naturforsch. **25 b**, 650–651 [1970]; eingegangen am 9. April 1970)

CaLiSb kristallisiert, wie wir vor kurzem zeigen konnten, im „geordneten Anti- PbCl_2 -Gitter“¹. Bei unseren Versuche SrLiSb und BaLiSb unter analogen Bedingungen darzustellen, erhielten wir neuerdings die Phasen $\text{Sr}_3\text{Li}_4\text{Sb}_4$ und $\text{Ba}_3\text{Li}_4\text{Sb}_4$, die in einem neuen, bisher noch unbekannten Strukturtyp kristallisieren.

Zur Darstellung der reinen Phasen wurden stöchiometrische Mengen der Elemente in einem Eisentiegel unter Argonatmosphäre bei 980 °C zusammenschmolzen und 40 Std. bei 600 °C getempert. Dabei entstand ein metallischer, nadelig kristallisierender, dunkelgrauer Regulus, der an feuchter Luft unter Bildung schwarzer Zersetzungsprodukte zerfiel. Die Analyse ausgelesener Einkristallkonglomerate ergab ein Atomverhältnis $\text{Sr}(\text{Ba}) : \text{Li} : \text{Sb} = 3 : 4 : 4$.

Aus WEISSENBERG- und Precessionaufnahmen wurden die kristallographischen Daten der Tab. 1 hergeleitet.

	$\text{Sr}_3\text{Li}_4\text{Sb}_4$	$\text{Ba}_3\text{Li}_4\text{Sb}_4$
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Achsen [$\text{\AA}$]	$a = 15,84 \pm 0,03$ $b = 4,88 \pm 0,02$ $c = 7,50 \pm 0,02$	$a = 17,18 \pm 0,03$ $b = 4,91 \pm 0,02$ $c = 7,70 \pm 0,02$
Elementarzellen-volumen [$\text{\AA}^3$]	579,7	649,5
Dichte (exp.) [g/cm^3]	4,52	4,95
Dichte (rö.) [g/cm^3]	4,49	4,80
Zahl der Formeleinheiten	2	2
Raumgruppe	$\text{Immm}-D_{2h}^{25}$	$\text{Immm}-D_{2h}^{25}$

Tab. 1. Kristallographische Daten von $\text{Sr}_3\text{Li}_4\text{Sb}_4$ und $\text{Ba}_3\text{Li}_4\text{Sb}_4$.

Die Ähnlichkeit in den Gitterdimensionen und der gleichartige Intensitätsgang in den Röntgeninterferen-

zen der $(hk0)$, $(hk1)$ - und $(hk2)$ -Serien weisen darauf hin, daß die Strontium- und Bariumverbindung einander isotyp sind. Eine vollständige Strukturbestimmung wurde daher nur am $\text{Sr}_3\text{Li}_4\text{Sb}_4$ durchgeführt.

Nach den Auslöschungsbedingungen liegt ein innen-zentriertes Gitter vor. Neben der Raumgruppe $\text{Immm}-D_{2h}^{25}$ stehen auch die Raumgruppen $I222-D_2^8$, $I2_12_12_1-D_2^9$ und $\text{Imm}2-C_{2v}^9$ zur Auswahl. Die Patterson-Projektion in die u,w -Ebene konnte mit halbspeziellen Punktlagen der Raumgruppe $\text{Immm}-D_{2h}^{25}$ für die Sr- und Sb-Atome gedeutet werden. Die daraus abgeleiteten Parameter wurden über Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen sowie trial-and-error-Cyclen optimiert. Die Lithiumatome wurden im wesentlichen nach räumlichen Überlegungen hinzugenommen. Insgesamt ergaben sich die Atomparameter der Tab. 2.

Raumgruppe: $\text{Immm}-D_{2h}^{25}$

2 Sr (I)	2 d	
4 Sr (II)	4 e	mit $x=0,631$
4 Sb (I)	4 i	mit $z=0,312$
4 Sb (II)	4 f	mit $x=0,212$
8 Li	8 m	$x=0,180, z=0,190$

Tab. 2. Atomlagen in der Struktur von $\text{Sr}_3\text{Li}_4\text{Sb}_4$. Zuverlässigkeitsindex über alle Reflexe: 0,12³. Absorptionskorrektur für die zylinderförmige Kristallgestalt mit $\mu \cdot r = 2,9$; Temperatureinflüsse wurden nicht berücksichtigt.

Der augenfälligste Unterschied in der Atomanordnung gegenüber dem Anti- PbCl_2 -Typ liegt in der Koordination der Erdalkaliatome. Im CaLiSb haben die Ca-Atome 16 nächste Nachbarn. Die Koordinations-Polyeder um die Ca-Atome in dieser Struktur können offensichtlich nicht für die größeren Sr- oder Ba-Atome aufgeweitet werden. Das Gitter klappt zu dem hier beschriebenen $\text{Sr}_3\text{Li}_4\text{Sb}_4$ -Typ um, in dem die Sr(I)-Atome 18 nächste Nachbarn – 8 Li-, 6 Sb- und 4 Sr-Atome –, die Sr(II)-Atome 17 nächste Nachbarn – 6 Li-, 8 Sb- und 3 Sr-Atome – erhalten. Die Koordination der Li- und Sb-Atome ändert sich dagegen vergleichsweise gering. Die Lithiumatome haben wie im CaLiSb die Koordinationszahl 12. Man findet 5 Sr-, 4 Sb- und 3 weitere Li-Atome als Nachbarn. Um die Sb(I)-Atome zählt man 9 nächste Nachbarn, nämlich 6 Sr-, 2 Li-Atome und ein weiteres Sb-Atom. Dagegen haben die Sb(II)-Atome 6 Li- und 5 Sr-Nachbarn, d. h. es wird die Koordinationszahl 11 erreicht. In der

¹ B. EISENMANN, O. LIEBRICH, H. SCHÄFER u. A. WEISS, *Z. Naturforsch.* **24 b**, 1344 [1969].

	KZ	Sr(I)	Sr(II)	Sb(I)	Sb(II)	Li
Sr(I)	18	—	4,29 (4 ×)	3,38 (4 ×)	3,36 (2 ×)	4,01 (8 ×)
Sr(II)	17	4,29 (2 ×)	4,15 (1 ×)	3,50 (4 ×)	3,48 (2 ×) 3,96 (2 ×)	3,46 (4 ×) 3,32 (2 ×)
Sb(I)	9	3,38 (2 ×)	3,50 (4 ×)	2,82	—	2,99 (2 ×)
Sb(II)	11	3,36	3,48 (2 ×) 3,96 (2 ×)	—	—	2,87 (4 ×) 2,89 (2 ×)
Li	12	4,01 (2 ×)	3,46 (2 ×) 3,32 (1 ×)	2,99	2,89 (1 ×) 2,87 (2 ×)	2,85 3,33 (2 ×)

Tab. 3. Atomabstände in der Phase $\text{Sr}_3\text{Li}_4\text{Sb}_4$ [Å]. Abstände in den reinen Metallen: Sr—Sr (KZ 12): 4,27 Å, Sb—Sb (KZ 3+3): $3 \times 2,87$ Å, $3 \times 3,37$ Å, Li—Li (KZ 8+6): $8 \times 3,04$ Å, $6 \times 3,51$ Å.

Tab. 3 sind die Atomabstände innerhalb der einzelnen Polyeder zusammengefaßt. Vergleicht man die Koordinations-Polyeder der beiden Sb-Lagen, so fällt auf, daß das Sb(II)-Atom in seiner unmittelbaren Umgebung keinen gleichnamigen Nachbarn hat. Der kürzeste Abstand zu einem weiteren Sb-Atom beträgt hier 4,56 Å. Das Sb(I)-Atom dagegen hat ein weiteres Sb-Atom eng benachbart in einem Abstand von 2,82 Å. Dieser kurze Abstand ist von der gleichen Größenordnung wie im Gitter des elementaren Antimons innerhalb einer Schicht (Sb-Sb innerhalb einer Schicht: 2,87 Å; zwischen benachbarten Schichten: 3,37 Å).

Formuliert man die neuen Phasen nach ZINTL-KLEMM-BUSMANN² extrem ionogen, so läßt sich diese

unterschiedliche Koordination der Sb-Atome wie in den ZINTL-Phasen deuten. Mit Sr^{2+} (Ba^{2+}) und Li^+ erhielt jedes Antimonatom im Mittel 2,5 negative Ladungen. Die Hälfte der Antimonatome sollte daher als Sb^{3+} isoelektronisch mit den Edelgasen werden und deshalb im Gitter isoliert von andern Sb-Atomen auftreten. Die andere Hälfte sollte als Sb^{2+} isoelektronisch mit den Elementen der 7. Hauptgruppe werden und wie diese hantelförmige Sb_2 -Baugruppen ausbilden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

² W. KLEMM u. E. BUSMANN, Z. anorg. allg. Chem. **319**, 297 [1963].

³ Dem Leibniz-Rechenzentrum München danken wir für die Bereitstellung von Rechenzeit an der Telefunken TR4-Rechenanlage.

Intermetallische Phasen im Anti-PbFCl-Typ: BaMgSi, BaMgGe

B. EISENMANN, HERBERT SCHÄFER und ARMIN WEISS

Institut für Anorg. Chemie der Universität München

(Z. Naturforsch. **25 b**, 651—652 [1970]; eingegangen am 7. April 1970)

CaMgSi , CaMgGe und CaMgSn kristallisieren, wie wir vor kurzem zeigen konnten¹, im „geordneten Anti-PbCl₂-Gitter“. Um den Stabilitätsbereich dieses Gitters weiterhin zu charakterisieren², haben wir nun auch die entsprechenden Bariumverbindungen BaMgSi und BaMgGe dargestellt und strukturell untersucht.

Zur Darstellung wurden stöchiometrische Mengen der Elemente in einem Korundtiegel unter Argonatmosphäre bei 1100 °C umgesetzt. Um die Magnesiumverluste auszugleichen, die durch den hohen Dampfdruck bei den Darstellungstemperaturen bedingt sind, wurde von diesem Element ein Überschuß von ca. 10% eingesetzt. Wir erhielten einen silberhellen Regulus mit einem ausgesprochen blättrigen Bruch. Die Analyse ausgelesener Einkristalle ergab ein Atomverhältnis von

$\text{Ba} : \text{Mg} : \text{Si}$ bzw. $\text{Ge} = 1 : 1 : 1$. Beide Verbindungen sind äußerst empfindlich gegenüber feuchter Luft. Die Siliciumverbindung zerfällt dabei in wenigen Std. zu einem weißen flockigen Pulver. Das Germanid überzieht sich beim Kontakt mit feuchter Luft momentan mit einem Belag orangefarbener Zersetzungsprodukte und zerfällt in kurzer Zeit völlig.

Die Ergebnisse einer vollständigen röntgenographischen Strukturbestimmung sind in der Tab. 1 zusammengefaßt. Danach bildet BaMgSi ein typisches Schichtengitter aus, das in der Atomanordnung dem PbFCl-Strukturtyp entspricht. Dabei nehmen die großen Ba-Atome die Cl^- -Plätze, die Mg-Atome die F^- -Plätze ein, während die Si- bzw. Ge-Atome die Pb^{2+} -Ionen vertreten. Die Ba-Atome bilden quadratische Schichten aus. Zwei solche Schichten sind jeweils auf Lücke übereinandergestapelt. Zwischen diesen liegen parallel zur *a,b*-Ebene Mg,Si-Schichten. Letztere kann man sich aus MgSi_4 -Tetraedern aufgebaut denken, die über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft sind. Bekanntlich treten solche MgSi_4 -Tetraeder auch in der Struktur des Mg_2Si auf; hier sind sie aber über gemeinsame Ecken dreidimensional vernetzt.

¹ H. AXEL, B. EISENMANN, H. SCHÄFER u. ARMIN WEISS, Z. Naturforsch. **24 b**, 815 [1969].

² B. EISENMANN, O. LIEBRICH, H. SCHÄFER u. A. WEISS, Z. Naturforsch. **24 b**, 1344 [1969].