Zintlphasen mit komplexen Anionen:

$\text{Ge}_2\text{P}_4^{6-}$ - bzw. $\text{Si}_2\text{As}_4^{6-}$ -Kettenverbände im $\text{Ca}_3\text{Ge}_2\text{P}_4$ und $\text{Sr}_3\text{Ge}_2\text{P}_4$ bzw. $\text{Ba}_3\text{Si}_2\text{As}_4$

Zintl Phases with Complex Anions:

$\text{Ge}_2\text{P}_4^{6-}$ - and $\text{Si}_2\text{As}_4^{6-}$ Chains in $\text{Ca}_3\text{Ge}_2\text{P}_4$, $\text{Sr}_3\text{Ge}_2\text{P}_4$ and $\text{Ba}_3\text{Si}_2\text{As}_4$, Respectively

Brigitte Eisenmann, Hanna Jordan und Herbert Schäfer*

Abteilung II für Anorganische Chemie im Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

Z. Naturforsch. **37b**, 1564–1568 (1982); eingegangen am 10. August 1982

Intermetallic Compounds, Zintl Phases, Crystal Structure

The new compounds $\text{Ca}_3\text{Ge}_2\text{P}_4$, $\text{Sr}_3\text{Ge}_2\text{P}_4$ and $\text{Ba}_3\text{Si}_2\text{As}_4$ crystallize in the monoclinic system with the following lattice constants:

$\text{Ca}_3\text{Ge}_2\text{P}_4$: $P\ 2_1/c$, $a = 712.3 \pm 0.5$ pm, $b = 1745.9 \pm 1.0$ pm,
 $c = 704.5 \pm 0.5$ pm, $\beta = 111.79 \pm 0.05^\circ$.

$\text{Sr}_3\text{Ge}_2\text{P}_4$: $P\ 2_1/c$, $a = 745.9 \pm 0.5$ pm, $b = 1814.2 \pm 1.0$ pm,
 $c = 725.9 \pm 0.5$ pm, $\beta = 112.04 \pm 0.05^\circ$.

$\text{Ba}_3\text{Si}_2\text{As}_4$: $C\ 2/c$, $a = 953.8 \pm 0.5$ pm, $b = 1742.5 \pm 1.0$ pm,
 $c = 770.1 \pm 0.5$ pm, $\beta = 122.45 \pm 0.05^\circ$.

The two different structure types correspond to different kinds of connection of Ge_2P_6 and Si_2As_6 units, respectively, to chains. In both cases these chains are ordered parallel to each other to layers between which the alkaline earth atoms are located.

Salze mit komplexen Anionen gewinnen um so mehr metallische Bindungsanteile, je größer der Metallcharakter der Komponenten der Anionen selbst ist. Deutlich zeigen dies z.B. die Ortho-Arsenido- und Ortho-Phosphidosilicate des Ba_4SiAs_4 -Typs, die den SiO_4^{4-} -Tetraedern isostere SiAs_4^{8-} - bzw. SiP_4^{8-} -Anionen aufweisen, und die im Gegensatz zu den farblosen Silicaten dunkelrot sind und metallische Reflexion zeigen [1–3]. Kettenanionen mit unterschiedlichen Verknüfungsprinzipien konnten in den ebenfalls metallisch aussehenden Verbindungen des $\text{Sr}_3\text{Ge}_2\text{As}_4$ - und des $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{As}_4$ -Typs nachgewiesen werden [4, 5], wobei aber bisher entsprechende Phosphorverbindungen fehlten. Diese Lücke konnte nun durch die Darstellung und strukturelle Aufklärung von $\text{Ca}_3\text{Ge}_2\text{P}_4$ und $\text{Sr}_3\text{Ge}_2\text{P}_4$ geschlossen werden. Zusätzlich wird die Reihe der Arsenide durch die neue Verbindung $\text{Ba}_3\text{Si}_2\text{As}_4$ ergänzt.

Darstellung

Zur Darstellung der Verbindungen wurden jeweils stöchiometrische Gemenge der Elemente in eine Quarzampulle mit Korundinnentiegel eingewogen, diese mit Argon gespült, evakuiert und abgeschmol-

zen. Im Falle der Arsenverbindung wurde mit einem Gradienten von $2^\circ/\text{min}$ auf 1050°C geheizt, dort 1 h getempert und dann der Ofen abgeschaltet. Um die stark exotherme Reaktion bei der Synthese der Phosphorverbindungen unter Kontrolle zu halten, war es notwendig, zunächst mit einem Gradienten von $50^\circ/\text{h}$ auf 500°C aufzuheizen, bei dieser Temperatur mindestens 12 Stunden zu tempern und erst dann ebenfalls mit $2^\circ/\text{min}$ auf 1050°C zu erhitzen. Bei dieser Temperatur wurde 1 h getempert und dann der Ofen abgeschaltet. Die Ansätze aller Verbindungen ergaben metallisch glänzende Reguli, von denen sich plättchenförmige Kristalle abspalten ließen. An feuchter Luft überziehen sich die glänzenden Flächen aber sehr rasch mit schwarzen und gelben Zersetzungsprodukten bisher unbekannter Zusammensetzung. Die Verbindungen wurden daher unter trockenem Paraffinöl gehandhabt. Die Stöchiometrie der drei neuen Verbindungen stützt sich auf vollständige Röntgenstrukturbestimmungen an Einkristallen, die die strenge Isotypie zu den früher charakterisierten Verbindungen [4, 5] belegen.

Strukturbestimmungen

Zur Strukturbestimmung wurde jeweils ein aus dem Regulus abgespaltenes Einkristallbruchstück unter trockenem Paraffinöl in ein Markröhrchen

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Herbert Schäfer.

Tab. I (Fortsetzung).

c) Ba ₃ Si ₂ As ₄									
Kristallsystem	monoklin, C2/c (Nr. 15)								
Gitterkonstanten (pm) und Winkel (°)	$a = 953,8 \pm 0,5$, $b = 1742,5 \pm 1,0$, $c = 770,1 \pm 0,5$, $\beta = 122,45 \pm 0,05$								
Zahl der Formeleinheiten	4								
Volumen der EZ (pm ³)	$1080,06 \cdot 10^6$								
μ MoK α (cm ⁻¹)	222,30								
Dichte röntg. (g/cm ³)	4,722								
Quelle der zur Rechnung verwendeten Atomfaktoren: Internationale Tabellen									
Punktlagen und Temperaturfaktoren:									
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U 11	U 22	U 33	U 23	U 13	U 12
4 Ba 1 auf 4e	0,5	0,3098(1)	0,25	217(6)	81(5)	260(7)	0	201(5)	0
4 Ba 2 auf 4e	0,5	0,0659(1)	0,25	180(6)	79(5)	114(5)	0	105(4)	0
4 Ba 3 auf 4e	0,5	0,4436(1)	0,75	183(6)	64(5)	104(5)	0	107(4)	0
8 Si auf 8f	0,1483(5)	0,3185(2)	0,3435(6)	127(16)	57(15)	102(16)	—2(12)	97(14)	—4(12)
8 As 1 auf 8f	0,2465(2)	0,1983(1)	0,2960(2)	200(7)	48(6)	109(6)	—7(5)	132(6)	0(5)
8 As 2 auf 8f	0,2602(2)	0,0726(1)	0,7458(2)	185(7)	53(6)	112(6)	22(5)	121(6)	1(5)
R-Wert	0,0558								
Zahl der beobachteten Reflexe	1478								
Zahl der nicht beobachteten Reflexe	75 (mit $F^2 \leq 2,0 \sigma(F^2)$)								
Zahl der verfeinerten Parameter	43								

MoK α , Graphitmonochromator) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Zur Bestimmung der Atomlagen wurden am genannten Vierkreisdiffraktometer (ω -scan) im Bereich $6 \leq 2\theta \leq 60^\circ$ jeweils die Reflexe einer Halbkugel des reziproken Gitters vermessen. Die Absorption wurde entsprechend der Kristallgestalt annähernd berücksichtigt, die üblichen winkelabhängigen Korrekturen der Intensitäten durchgeführt und über symmetrieäquivalente Reflexe gemittelt (Tab. I). Nach Achslängen, Interferenzbedingungen und Intensitätsverlauf der Reflexe waren die Phosphorverbindungen dem Sr₃Ge₂As₄ isotyp, während die As-Verbindung dem Sr₃Si₂As₄ entsprach [4, 5]. Dementsprechend wurde zur Bestimmung der Atomlagen von den Parametern dieser Verbindungen ausgegangen und diese einschließlich anisotroper Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert [6]. Die Ergebnisse sind in der Tab. I zusammengefaßt, Tab. II enthält die wesentlichen Atomabstände und Bindungswinkel.

Strukturbeschreibung

In beiden Strukturtypen sind die Si- bzw. Ge-Atome verzerrt tetraedrisch von einem gleichnamigen Nachbarn und drei As- bzw. P-Atomen umgeben, so daß Ge₂P₆- bzw. Si₂As₆-Einheiten entstehen. In diesen sind die -GeP₃- bzw. -SiAs₃-Gruppen jeweils auf Lücke (staggered) zueinander gedreht. Bezüglich ihrer geometrischen Anordnung

Tab. II. Die Atomabstände und Bindungswinkel in den Verbindungen Ca₃Ge₂P₄, Sr₃Ge₂P₄ und Ba₃Si₂As₄.

a) Ca₃Ge₂P₄ (die Standardabweichungen der Atomabstände betragen 0,3 pm, die der Winkel 0,1°)

Atomabstände (pm):					
Ca 1–P 4	292,5	Ca 2–P 4	292,0	Ca 3–P 3	290,1
–P 3	293,4	–P 4	293,7	–P 4	293,7
–P 4	293,4	–P 3	294,1	–P 1	298,2
–P 3	293,6	–P 3	295,0	–P 2	299,8
–P 2	304,6	–P 2	299,9	–P 1	303,2
–P 1	308,6	–P 1	304,6	–P 2	303,3
Ge 1–P 2	233,9	Winkel (°):			
–P 1	235,9	P 2 –Ge 1–P 1	111,7		
–P 1	236,2	P 2 –Ge 1–P 1	113,6		
–Ge 2	240,3	P 2 –Ge 1–Ge 2	109,8		
		P 1 –Ge 1–P 1	114,7		
		P 1 –Ge 1–Ge 2	102,4		
		P 1 –Ge 1–Ge 2	108,5		
Ge 2–P 3	228,4	P 3 –Ge 2–P 4	118,0		
–P 4	230,5	P 3 –Ge 2–P 2	114,3		
–P 2	237,9	P 3 –Ge 2–Ge 1	109,0		
–Ge 1	240,3	P 4 –Ge 2–P 2	110,0		
		P 4 –Ge 2–Ge 1	106,0		
		P 2 –Ge 2–Ge 1	97,3		
P 1 –Ge 1	235,9	Ge 1–P 1 –Ge 1	96,9		
–Ge 1	236,2				
–Ca 3	298,2				
–Ca 3	303,2				
–Ca 2	304,6				
–Ca 1	308,6				
P 2 –Ge 1	233,9	Ge 1–P 2 –Ge 2	93,1		
–Ge 2	237,9				
–Ca 3	299,8				
–Ca 2	299,9				
–Ca 3	303,3				
–Ca 1	304,6				
P 3 –Ge 2	228,4	P 4 –Ge 2	230,5		
–Ca 3	290,1	–Ca 2	292,0		
–Ca 1	293,4	–Ca 1	292,5		
–Ca 1	293,6	–Ca 1	293,4		
–Ca 2	294,1	–Ca 3	293,7		
–Ca 2	295,0	–Ca 2	293,7		

Tab. II (Fortsetzung).

b) $\text{Sr}_3\text{Ge}_2\text{P}_4$ (die Standardabweichungen der Atomabstände betragen 0,5 pm, die der Winkel 0,2°)

Atomabstände (pm):					
Sr 1 – P 4	306,7	Sr 2 – P 4	304,3	Sr 3 – P 3	302,6
– P 3	304,5	– P 4	310,4	– P 4	308,2
– P 4	307,1	– P 3	306,8	– P 1	311,5
– P 3	306,9	– P 3	307,7	– P 2	314,0
– P 2	315,2	– P 2	310,6	– P 1	318,9
– P 1	327,5	– P 1	318,5	– P 2	326,6
Ge 1 – P 2	235,9	Winkel (°):			
– P 1	238,0	P 2 – Ge 1 – P 1	110,6		
– P 1	238,6	P 2 – Ge 1 – P 1	111,5		
– Ge 2	245,1	P 2 – Ge 1 – Ge 2	112,5		
		P 1 – Ge 1 – P 1	115,9		
		P 1 – Ge 1 – Ge 2	100,4		
		P 1 – Ge 1 – Ge 2	108,8		
Ge 2 – P 3	231,8	P 3 – Ge 2 – P 4	117,0		
– P 4	232,1	P 3 – Ge 2 – P 2	113,8		
– P 2	240,1	P 3 – Ge 2 – Ge 1	109,4		
– Ge 1	245,1	P 4 – Ge 2 – P 2	109,6		
		P 4 – Ge 2 – Ge 1	107,4		
		P 2 – Ge 2 – Ge 1	97,7		
P 1 – Ge 1	238,0	Ge 1 – P 1 – Ge 1	99,7		
– Ge 1	238,6				
– Sr 3	311,5				
– Sr 3	318,9				
– Sr 2	318,5				
– Sr 1	327,5				
P 2 – Ge 1	235,9	Ge 1 – P 2 – Ge 2	95,1		
– Ge 2	240,1				
– Sr 3	314,0				
– Sr 2	310,6				
– Sr 3	326,6				
– Sr 1	315,2				
P 3 – Ge 2	231,8				
– Sr 3	302,8				
– Sr 1	304,5				
– Sr 1	306,9				
– Sr 2	306,8				
– Sr 2	307,7				
P 4 – Ge 2	232,1				
– Sr 2	304,3				
– Sr 1	306,7				
– Sr 1	307,1				
– Sr 3	308,2				
– Sr 2	310,4				

c) $\text{Ba}_3\text{Si}_2\text{As}_4$ (die Standardabweichungen der Atomabstände betragen 0,8 pm, die der Winkel 0,2°)

Atomabstände (pm):					
Ba 1 – As 2	323,2	Ba 2 – As 2	328,3	Ba 3 – As 2	325,8
– As 2	323,2	– As 2	328,7	– As 2	326,8
– As 1	326,3	– As 2	331,3	– As 1	329,3
– As 1	326,9	– As 2	331,4	– As 1	330,2
– As 1	355,0	– As 1	349,1	– As 2	336,1
– As 1	355,5	– As 1	349,8	– As 2	336,2
Si – Si	238,9	Winkel (°):			
– As 2	235,0	As 2 – Si	– Si	108,8	
– As 1	239,6	As 2 – Si	– As 1	115,2	
– As 1	241,6	As 2 – Si	– As 1	117,3	
		As 1 – Si	– As 1	95,7	
		Si – Si	– As 1	110,5	
		Si – Si	– As 1	108,7	

As 1 – Si	239,6	Si – As 1 – Si	84,3
– Si	241,6		
– Ba 1	326,9		
– Ba 3	329,3		
– Ba 2	349,1		
– Ba 1	355,0		
As 2 – Si	235,0		
– Ba 1	323,2		
– Ba 3	325,8		
– Ba 2	328,7		
– Ba 2	331,4		
– Ba 3	336,2		

bilden also die 6 Pnicogenatome jeweils verzerrte Oktaeder, die längs einer dreizähligen Achse, in der eine Si_2 - bzw. Ge_2 -Hantel liegt, gestreckt sind. Diese Oktaeder sind über gemeinsame Kanten auf zwei unterschiedliche Weisen zu unendlichen Ketten verbrückt (Abb. 1a, 1b und 2). Im Falle der As-Verbindung findet man eine Abfolge, bei der $(\text{SiAs})_2$ -Vierringe entstehen. Im häufiger ausgebildeten Strukturtyp der P-Verbindungen sind die Ge_2P_6 -Gruppen so verknüpft, daß Fünfringe resultieren. In beiden Strukturtypen ordnen sich diese Kettenmoleküle parallel zueinander zu Schichten, die durch die Erdalkaliatome voneinander getrennt sind. Die Erdalkaliatome erhalten dabei eine verzerrt oktaedrische Umgebung von As- bzw. P-Atomen. Die Atomabstände innerhalb der Kettenmoleküle entsprechen annähernd der Summe der kovalenten Radien nach Pauling und Huggins. Dabei sind die verbrückenden Bindungen länger als die zu endständigen Atomen, ein Befund, der in der Strukturchemie von Makromolekülen immer wieder beobachtet wird. Die Erdalkali-Pnicogenabstände sind gegenüber der Summe der Elementradien deutlich verkürzt. Dieser Befund weist auf einen ionogenen Charakter dieser Verbindungen hin, wobei in formaler Aufspaltung nach Zintl und Klemm $[\text{Si}_2\text{As}_4]_n^{6-}$ bzw. $[\text{Ge}_2\text{P}_4]_n^{6-}$ -Polyanionen durch Erdalkalitionen ladungsmäßig kompensiert werden. Die Bindigkeit der Atome in den Ketten läßt sich verstehen, wenn man entsprechend der (8-N)-Regel den vierbindigen E^{IV} -Atomen die Ladungszahl 0, den endständigen P- bzw. As-Atomen 2 negative Ladungen, den zweibindigen Brückenatomen hingegen eine negative Ladung zuordnet. Danach sind diese Verbindungen als Valenzverbindungen anzusehen.

Dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Vereinigung von Freunden der THD danken wir für ihre finanzielle Unterstützung.

Abb. 1. Die $\text{Ge}_2\text{P}_4^{6-}$ -Polyanionen im $\text{Ca}_3\text{Ge}_2\text{P}_4$ (a) und $\text{Sr}_3\text{Ge}_2\text{P}_4$ (b) mit Atomabständen (pm) und Bindungswinkeln ($^\circ$). (Schraffierte Kreise $\triangleq$ Ge, leere Kreise $\triangleq$ P.)

Abb. 2. Die $\text{Si}_2\text{As}_4^{6-}$ -Polyanionen im $\text{Ba}_3\text{Si}_2\text{As}_4$ mit Atomabständen (pm) und Bindungswinkeln ($^\circ$). (Schraffierte Kreise $\triangleq$ Si, leere Kreise $\triangleq$ As.)

- [1] B. Eisenmann, H. Jordan u. H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. **475**, 74 (1981).
- [2] B. Eisenmann, H. Jordan u. H. Schäfer, Angew. Chem. **93**, 211 (1981).
- [3] B. Eisenmann, H. Jordan u. H. Schäfer, Mat. Res. Bull. **17**, 95 (1982).
- [4] B. Eisenmann u. H. Schäfer, Angew. Chem. **92**, 480 (1980).
- [5] B. Eisenmann u. H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. **484**, 142 (1982).
- [6] G. M. Sheldrick, SHEL-X-76-Programmsystem, Univ. Cambridge, Cambridge, England (1976), unveröffentlicht.