NOTIZEN

Ba₃Sn₂As₄, eine neue Zintlphase mit Kettenstruktur

On Ba₃Sn₂As₄, a New Zintl Phase with Chain Structure

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. **39b**, 1151–1153 (1984); eingegangen am 5. März 1984

Bariumarsenidopolystannate(III), Crystal Structure, Zintl Phases

The new compound Ba₃Sn₂As₄ crystallizes in the monoclinic system (space group: P2₁/c, No. 14) with the lattice constants

$a = 806.6(5)$ pm, $b = 1986.1(8)$ pm,

$c = 793.1(5)$ pm, $\beta = 112.3(1)^\circ$. The compound is isotypic to Sr₃Ge₂As₄.

Octahedral Sn₂As₆ units are connected by common edges to chains.

In den ternären Systemen A/E^{IV}/E^V mit $A \triangleq \text{Ca, Sr, Ba}$, $E^{\text{IV}} \triangleq \text{Si, Ge}$ und $E^{\text{V}} \triangleq \text{P, As}$ sind Verbindungen der Stöchiometrie A₃E^{IV}₂E^V₄ nahezu in allen Kombinationen der genannten Elemente gefunden worden [1–3]. Es fehlen bisher hingegen analoge Zinn- bzw. Antimonverbindungen. Für den Fall E^{IV} = Sn konnte diese Lücke nun mit der Verbindung Ba₃Sn₂As₄ geschlossen werden.

Darstellung

Zur Darstellung wurden die Elemente entsprechend der Stöchiometrie unter trockenem Argon bei 0,1 Torr in eine Quarzampulle mit Korundinnentiegel eingeschmolzen. Die stark exotherme Reaktion blieb unter Kontrolle, wenn die Ansätze mit einem Gradienten von 1°/min auf 860 °C aufgeheizt, dort eine Stunde gehalten und dann mit einer Rate von 2°/min abgekühlt wurden. Es entstanden silbrig glänzende Reguli, aus denen plättchenförmige Kristalle abgespalten werden konnten. An feuchter Luft ist die Substanz sehr empfindlich, sie überzieht sich in wenigen Minuten mit einer dunklen Schicht

Tab. I. Die kristallographischen Daten der Verbindung Ba₃Sn₂As₄. (Standardabweichungen in Klammern, U-Werte in pm².)

Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als: $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots 2hka^*b^*U_{12} + \dots)]$.

Kristallsystem:	monoklin, P2 ₁ /c (Nr. 14, zweite Aufstellung)
Gitterkonstanten (pm):	$a = 806,6(5)$, $b = 1986,1(8)$, $c = 793,1(5)$, $\beta = 112,3(1)^\circ$
Zahl der Formeleinheiten:	4
Volumen der EZ (pm ³):	$1175,38 \cdot 10^6$
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ (cm ⁻¹):	241,10
Dichte röntg. (g/cm ³):	5,36
Quelle der zur Rechnung verwendeten Atomformfaktoren: Internationale Tabellen	

Atomparameter:	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ba1 auf 4e	0,7412(1)	0,9355(1)	0,9877(2)	104(5)	122(5)	151(5)	7(4)	84(4)	7(4)
Ba2 auf 4e	0,2624(1)	0,9398(1)	0,5071(2)	102(5)	133(5)	142(5)	-2(4)	86(4)	-9(4)
Ba3 auf 4e	0,7886(2)	0,8171(1)	0,4918(2)	119(5)	120(5)	169(5)	-10(4)	91(4)	-10(4)
Sn1 auf 4e	0,3152(2)	0,7417(1)	0,4004(2)	102(5)	94(5)	131(5)	8(4)	86(4)	7(4)
Sn2 auf 4e	0,7899(2)	0,3764(1)	0,4760(2)	87(5)	99(5)	122(5)	-1(4)	70(4)	-2(4)
As1 auf 4e	0,5106(3)	0,8001(1)	0,7148(3)	115(8)	126(9)	138(9)	2(7)	86(7)	-26(7)
As2 auf 4e	0,0368(3)	0,6828(1)	0,7150(3)	93(8)	109(8)	167(9)	-9(7)	89(7)	2(7)
As3 auf 4e	0,0008(3)	0,9458(1)	0,7498(3)	121(8)	121(8)	130(8)	20(7)	75(7)	6(7)
As4 auf 4e	0,4979(3)	0,9347(1)	0,2461(3)	95(8)	133(9)	150(8)	-8(7)	77(7)	-8(7)
R-Wert:	0,068								
Zahl der beobachteten Reflexe:	2963								
Zahl der nicht beobachteten Reflexe:	466								
Zahl der verfeinerten Parameter:	82								

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Herbert Schäfer.

von Zersetzungsprodukten bisher unbekannter Zusammensetzung. Die Verbindung wurde daher unter trockenem, schwerem Paraffinöl gehandhabt. Die Stöchiometrie stützt sich auf eine vollständige röntgenographische Strukturbestimmung mit Einkristalldaten.

Strukturbestimmung

Zur Strukturbestimmung wurde ein plättchenförmiger Einkristall unter Öl in ein Markröhrchen eingeschmolzen. Nach Weißenberg- ($\text{CuK}\alpha$) und Precessionaufnahmen ($\text{MoK}\alpha$) kristallisiert die Verbindung monoklin mit den Interferenzbedingungen: Reflexe $h0l$ nur vorhanden für $l=2n$ und Reflexe $0k0$ nur vorhanden für $k=2n$. Danach ist nur die Raumgruppe $P2_1/c$ möglich. Die Gitterkonstanten wurden aus den Winkelwerten von 25 genau zentrierten Reflexen (automatisches Vierkreisdiffraktometer, Philips PW 1100, $\text{MoK}\alpha$, Graphitmonochromator) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Zur Bestimmung der Atomparameter wurden im Winkelbereich $5 \leq 2\theta \leq 60^\circ$ die Intensitäten der Reflexe eines Viertelsegments der Ewaldkugel vermessen (ω -scan). Die Absorption wurde entsprechend der Kristallgestalt annähernd berücksichtigt und die üblichen weiteren winkelabhängigen Korrekturen durchgeführt. Nach Mittelung über symmetrieäquivalente Reflexe verblieben 2963 unabhängige F^2 -Werte mit $F^2 \geq 2\sigma(F^2)$. Nach Gitterkonstanten, Symmetrie und Intensitätsverlauf der Reflexe war die Verbindung dem $\text{Sr}_3\text{Ge}_2\text{As}_4$ [2] isotyp. Dementsprechend wurde zur Bestimmung der Atomlagen von den Parametern dieser Verbindung ausgegangen und diese einschließlich anisotroper Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert [4]. Die Ergebnisse sind in der Tab. I zusammengefaßt.

Strukturbeschreibung

Die Sn-Atome bilden mit jeweils 3 As-Atomen verzerrte trigonale SnAs_3 -Pyramiden. Jeweils zwei solcher Einheiten sind über eine Sn–Sn-Bindung in „staggered“-Position miteinander verknüpft, so daß verzerrte (Sn_2As_6)-Oktaeder entstehen. Diese Oktaeder sind, wie in der Abb. 1 dargestellt, über gemeinsame Kanten in der Weise zu Ketten verknüpft, daß Fünfringe aus 3 Sn- und 2 As-Atomen entstehen. Die Ketten sind zueinander parallel ausgerichtet und ordnen sich zu Schichten, zwischen denen die Ba-Ionen lokalisiert sind. Diese sind dabei verzerrt oktaedrisch von 6 As-Atomen in Abständen zwischen 324,6 pm und 351,0 pm umgeben (Tab. II).

Tab. II. Atomabstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) der Verbindung $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{As}_4$. (Die maximalen Standardabweichungen betragen für die Abstände 0,2 pm und für die Winkel 0,1 $^\circ$.)

Abstände:		Abstände:	
Sn1–As2	263,5	Ba1–As3	330,6
–As1	265,7	–As3	331,5
–As1	266,5	–As4	333,0
–Sn2	279,5	–As4	333,3
		–As2	334,5
Sn2–As3	258,6	–As1	351,0
–As4	259,3		
–As2	269,1	Ba2–As3	324,6
–Sn1	279,5	–As4	330,0
		–As4	330,3
As1–Sn1	265,7	–As3	335,5
–Sn1	266,5	–As2	337,7
–Ba3	335,9	–As1	345,2
–Ba3	339,6		
–Ba2	345,2	Ba3–As3	331,5
–Ba1	351,0	–As4	335,8
		–As1	335,9
As2–Sn1	263,5	–As1	339,6
–Sn2	269,1	–As2	340,1
–Ba1	334,5	–As2	348,8
–Ba2	337,7		
–Ba3	340,1	Winkel:	
–Ba3	348,8	As2–Sn1–As1	110,6
		As2–Sn1–As1	115,2
As3–Sn2	258,6	As2–Sn1–Sn2	111,4
–Ba2	324,6	As1–Sn1–As1	112,9
–Ba1	330,6	As1–Sn1–Sn2	100,8
–Ba1	331,5	As1–Sn1–Sn2	104,7
–Ba3	331,5		
–Ba2	335,5	As3–Sn2–As4	117,6
		As3–Sn2–As2	113,2
As4–Sn2	259,2	As3–Sn2–Sn1	109,9
–Ba2	330,0	As2–Sn1–Sn2	109,6
–Ba2	330,3	As4–Sn2–As2	109,6
–Ba1	333,0	As4–Sn2–Sn1	107,5
–Ba1	333,3	As2–Sn2–Sn1	97,0
–Ba3	335,8		
		Sn1–As1–Sn1	96,8
		Sn1–As2–Sn2	92,7

Diskussion

Die Sn–Sn-Bindungsabstände (Abb. 1) sind mit 279,5 pm nahezu identisch mit der Summe der Kovalenzradien für Einfachbindungen nach Pauling [5]. Auch die Sn–As-Abstände zu den endständigen As-Atomen der Ketten sind nahezu gleich der Summe der kovalenten Einfachbindungsradien. Die Sn–As-Abstände im Ring hingegen sind aufgeweitet, ein Befund, der bei Atomen mit Brückenfunktion häufig beobachtet wird. Geht man dementsprechend von einem weitgehend kovalenten Sn,As-Teilverband aus und analysiert die Bindigkeiten nach der (8-N)-

Abb. 1. Der SnAs_2 -Kettenverband im $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{As}_4$. (Atomabstände in pm, Bindungswinkel in $^\circ$, schraffierte Kreise $\triangleq$ Sn, offene Kreise $\triangleq$ As.)

Regel, so erhalten die vierbindigen Zinnatome die Ladungszahl 0, die zweibindigen As-Atome, da isoster zu den Elementen der 6. Hauptgruppe, die Ladungszahl -1 und die endständigen As-Atome die Ladungszahl -2 . Es ergeben sich daraus für die Formeleinheit (Sn_2As_4) 6 negative Ladungen, die durch die Bariumionen kompensiert werden. Die Verbindung läßt sich somit ionogen nach

formulieren. Sie gehört zu den Zintlphasen [6] und damit zur großen Klasse der Valenzverbindungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt danken wir für ihre finanzielle Unterstützung. Der Firma Degussa danken wir für eine Chemikalienspende.

- [1] B. Eisenmann und H. Schäfer, *Angew. Chem.* **92**, 480 (1980).
- [2] B. Eisenmann und H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **484**, 142 (1982).
- [3] B. Eisenmann, H. Jordan und H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **37b**, 1564 (1982).

- [4] G. M. Sheldrick, *SHEL-X-76-Programmsystem* Univ. Cambridge, Cambridge, England (1976), unveröffentlicht.
- [5] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- [6] H. Schäfer und B. Eisenmann, *Rev. Inorg. Chem.* **3**, 29 (1981).