Perantimonidogallate und -indate: Zur Kenntnis von $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$ und $\text{Sr}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$

$\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$ and $\text{Sr}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$: the First Perantimonidogallate and -indates

Gerhard Cordier, Herbert Schäfer und Michael Stelter

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

Z. Naturforsch. **40b**, 5–8 (1985); eingegangen am 26. Oktober 1984

Perantimonidogallate, Perantimonidoindates, Crystal Structure

The new compounds $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$ and $\text{Sr}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$ crystallize in the orthorhombic system (space group: Pbam, No. 55) with the lattice constants:

$\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{Sb}_6$: $a = 1402.1(5)$ pm, $b = 1210.6(4)$ pm, $c = 445.2(2)$ pm;

$\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$: $a = 1425.6(5)$ pm, $b = 1213.3(4)$ pm, $c = 457.2(2)$ pm;

$\text{Sr}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$: $a = 1474.9(5)$ pm, $b = 1269.6(4)$ pm, $c = 466.0(2)$ pm.

In the structures there are anionic $\text{E(III)}_2\text{E(V)}_6$ -strings, compensated by the alkaline earth ions. The compounds belong to the Zintl phases.

Vor kurzem haben wir über die ersten Perantimonido- und Perbismutidoaluminat berichtet, in denen bänderartige $[\text{Al}_2\text{Sb}_6]^{10-}$ bzw. $[\text{Al}_2\text{Bi}_6]^{10-}$ -Anionen in unterschiedlichen Stapelungen gefunden wurden [1, 2]. Wir haben versucht, das Verbindungsspektrum dieses Stöchiometriotyps zu erweitern und berichten im folgenden über die neuen Verbindungen $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$ und $\text{Sr}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$, die über vollständige Röntgenstrukturbestimmungen mit Einkristalldaten charakterisiert werden konnten.

Diskussion und Ergebnisse

Darstellung

Zur Darstellung wurden entsprechend der jeweiligen Stöchiometrie Gemenge der Elemente unter trockenem, sauerstofffreiem Argon in Korundtiegel eingewogen und mit einem Temperaturgradienten von 100°C/h auf 1000°C aufgeheizt und anschließend mit einer Geschwindigkeit von 50°C/h abgekühlt. Es entstanden metallisch hellglänzende Reguli, aus deren Lunkern leistenförmige Einkristalle abgespalten werden konnten. Die Verbindungen zersetzten sich an feuchter Luft und wurden daher unter trockenem, schwerem Paraffinöl gehandhabt.

Abb. 1. Perspektivische Ansicht der Elementarzelle des $\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$;

kleine schraffierte Kreise $\triangleq$ In-Atome,
kleine offene Kreise $\triangleq$ Ca-Atome,
große offene Kreise $\triangleq$ Sb-Atome.

Strukturbestimmungen

Von allen Verbindungen wurden Einkristalle, mit trockenem, schwerem Paraffinöl bedeckt, in Markröhrchen eingeschmolzen. Nach Drehkristall-, Weis-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Herbert Schäfer.

Tab. I. Die kristallographischen Daten der Verbindungen $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{Sb}_6$, $\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$ und $\text{Sr}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als $\exp [-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23})]$. Standardabweichungen in Klammern, U-Werte in pm^2 .

	$\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{Sb}_6$	$\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$	$\text{Sr}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$
Kristallsystem:	orthorhombisch, Pbam (Nr. 55)		
Gitterkonstanten (pm):	a 1402,1(5) b 1210,6(4) c 445,2(2)	1425,6(5) 1213,3(4) 457,2(2)	1474,9(5) 1269,6(4) 466,0(2)
Zahl der Formeleinheiten:	2	2	2
Volumen der EZ (pm^3):	$755,67 \cdot 10^6$	$790,81 \cdot 10^6$	$872,60 \cdot 10^6$
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ (cm^{-1}):	159,20	145,19	276,02
Dichte (g/cm^3) röntg.:	4,70	4,87	5,32
Quelle der zur Rechnung verwendeten Atomformfaktoren: Internationale Tabellen			
Atomparameter:	4 Sb1 auf 4g $x = 0,4073(2)$ $U_{11} = 90(11)$ $y = 0,8444(2)$ $U_{22} = 88(11)$ $z = 0$ $U_{33} = 80(11)$ $U_{23} = 0$ $U_{13} = 0$ $U_{12} = -31(8)$	4 Sb1 auf 4g $x = 0,4067(1)$ $U_{11} = 108(5)$ $y = 0,8489(1)$ $U_{22} = 88(5)$ $z = 0$ $U_{33} = 87(5)$ $U_{23} = 0$ $U_{13} = 0$ $U_{12} = -19(4)$	4 Sb1 auf 4g $x = 0,4049(1)$ $U_{11} = 178(6)$ $y = 0,8462(1)$ $U_{22} = 107(6)$ $z = 0$ $U_{33} = 111(6)$ $U_{23} = 0$ $U_{13} = 0$ $U_{12} = -32(5)$
	4 Sb2 auf 4h $x = 0,1786(1)$ $U_{11} = 54(10)$ $y = 0,6610(2)$ $U_{22} = 48(10)$ $z = 0,5$ $U_{33} = 98(11)$ $U_{23} = 0$ $U_{13} = 0$ $U_{12} = 4(8)$	4 Sb2 auf 4h $x = 0,1716(1)$ $U_{11} = 74(4)$ $y = 0,6614(1)$ $U_{22} = 64(4)$ $z = 0,5$ $U_{33} = 112(5)$ $U_{23} = 0$ $U_{13} = 0$ $U_{12} = -6(3)$	4 Sb2 auf 4h $x = 0,1763(1)$ $U_{11} = 142(6)$ $y = 0,6628(1)$ $U_{22} = 91(5)$ $z = 0,5$ $U_{33} = 142(6)$ $U_{23} = 0$ $U_{13} = 0$ $U_{12} = -17(5)$
	4 Sb3 auf 4g $x = 0,4007(2)$ $U_{11} = 44(10)$ $y = 0,4761(2)$ $U_{22} = 79(11)$ $z = 0$ $U_{33} = 108(11)$ $U_{23} = 0$ $U_{13} = 0$ $U_{12} = 8(8)$	4 Sb3 auf 4g $x = 0,4044(1)$ $U_{11} = 84(5)$ $y = 0,4640(1)$ $U_{22} = 114(5)$ $z = 0$ $U_{33} = 117(5)$ $U_{23} = 0$ $U_{13} = 0$ $U_{12} = 18(4)$	4 Sb3 auf 4g $x = 0,4054(1)$ $U_{11} = 139(6)$ $y = 0,4766(1)$ $U_{22} = 124(6)$ $z = 0$ $U_{33} = 132(6)$ $U_{23} = 0$ $U_{13} = 0$ $U_{12} = 1(5)$
	4 Ca1 auf 4h $x = 0,4848(5)$ $U_{11} = 124(35)$ $y = 0,6746(6)$ $U_{22} = 133(34)$ $z = 0,5$ $U_{33} = 173(37)$ $U_{23} = 0$ $U_{13} = 0$ $U_{12} = 80(29)$	4 Ca1 auf 4h $x = 0,4858(3)$ $U_{11} = 135(15)$ $y = 0,6780(3)$ $U_{22} = 127(15)$ $z = 0,5$ $U_{33} = 170(16)$ $U_{23} = 0$ $U_{13} = 0$ $U_{12} = 48(12)$	4 Sr1 auf 4h $x = 0,4827(1)$ $U_{11} = 194(9)$ $y = 0,6742(2)$ $U_{22} = 115(8)$ $z = 0,5$ $U_{33} = 139(9)$ $U_{23} = 0$ $U_{13} = 0$ $U_{12} = 27(7)$
	4 Ca2 auf 4h $x = 0,2476(5)$ $U_{11} = 67(30)$ $y = 0,4089(5)$ $U_{22} = 52(30)$ $z = 0,5$ $U_{33} = 165(35)$ $U_{23} = 0$ $U_{13} = 0$ $U_{12} = 3(25)$	4 Ca2 auf 4h $x = 0,2480(2)$ $U_{11} = 65(12)$ $y = 0,4087(3)$ $U_{22} = 91(13)$ $z = 0,5$ $U_{33} = 151(15)$ $U_{23} = 0$ $U_{13} = 0$ $U_{12} = 4(11)$	4 Sr2 auf 4h $x = 0,2502(1)$ $U_{11} = 139(8)$ $y = 0,4117(1)$ $U_{22} = 105(8)$ $z = 0,5$ $U_{33} = 140(8)$ $U_{23} = 0$ $U_{13} = 0$ $U_{12} = 6(6)$
	2 Ca3 auf 2d $x = 0$ $U_{11} = 19(39)$ $y = 0,5$ $U_{22} = 40(40)$ $z = 0,5$ $U_{33} = 146(48)$ $U_{23} = 0$ $U_{13} = 0$ $U_{12} = 12(33)$	2 Ca3 auf 2d $x = 0$ $U_{11} = 35(17)$ $y = 0,5$ $U_{22} = 77(18)$ $z = 0,5$ $U_{33} = 211(24)$ $U_{23} = 0$ $U_{13} = 0$ $U_{12} = 8(15)$	2 Sr3 auf 2d $x = 0$ $U_{11} = 144(12)$ $y = 0,5$ $U_{22} = 95(11)$ $z = 0,5$ $U_{33} = 161(12)$ $U_{23} = 0$ $U_{13} = 0$ $U_{12} = 17(9)$
	4 Ga1 auf 4g $x = 0,2880(3)$ $U_{11} = 100(17)$ $y = 0,6707(3)$ $U_{22} = 84(17)$ $z = 0$ $U_{33} = 94(18)$ $U_{23} = 0$ $U_{13} = 0$ $U_{12} = -26(14)$	4 In1 auf 4g $x = 0,2862(1)$ $U_{11} = 107(5)$ $y = 0,6640(1)$ $U_{22} = 111(5)$ $z = 0$ $U_{33} = 105(5)$ $U_{23} = 0$ $U_{13} = 0$ $U_{12} = -20(4)$	4 In1 auf 4g $x = 0,2862(1)$ $U_{11} = 166(7)$ $y = 0,6705(1)$ $U_{22} = 138(6)$ $z = 0$ $U_{33} = 134(6)$ $U_{23} = 0$ $U_{13} = 0$ $U_{12} = -15(5)$
R-Wert:	0,087	0,052	0,065
Zahl der beobachteten Reflexe:	763	1294	1413
Zahl der nicht beobachteten Reflexe:	0	0	0
Zahl der verfeinerten Parameter:	41	41	41

Tab. II. Vergleich der Atomabstände (pm) in den anionischen Teilstrukturen der bisher bekannten Erdalkaliperarsenido-, -antimonido- und -bismutido-Element(III)-Verbindungen.

Verbindung	a	b	c	d	Strukturtyp
$\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$ [3]	249,8	247,6	269,5	248,9	$\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$
$\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ [1]	270,7	267,4	281,6	285,5	$\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$
$\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{Sb}_6^*$	270,6	268,7	283,7	284,4	$\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$
$\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6^*$	281,0	282,6	295,4	286,3	$\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$
$\text{Sr}_5\text{In}_2\text{Sb}_6^*$	284,0	283,6	302,5	285,5	$\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$
$\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Bi}_6$ [2]	280,6	280,3	286,0	318,4	$\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Bi}_6$

* Diese Arbeit.

senberg- ($\text{CuK}\alpha$) sowie Precessionsaufnahmen ($\text{MoK}\alpha$) kristallisierten die Verbindungen orthorhombisch primitiv mit den zonalen Interferenzbedingungen: Reflexe $0kl$ nur vorhanden für $k=2n$ und Reflexe $h0l$ nur vorhanden für $h=2n$. Damit standen die beiden Raumgruppen Pbam und $\text{Pba}2$ zur Wahl. Die Gitterkonstanten wurden nach den Winkelwerten von 25 ausgewählten, zentrierten Reflexen (automatisches Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100, $\text{MoK}\alpha$, Graphitmonochromator) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert (Tab. II). Zur Bestimmung der Atomlagen wurden im Bereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ die Intensitäten der Reflexe eines ($\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{Sb}_6$) bzw. zweier Oktanten ($\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$, $\text{Sr}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$) gemessen. Die Absorption wurde näherungsweise entsprechend der Kristallform korrigiert, die weiteren der Eulerwiegengeometrie entsprechenden winkelabhängigen Korrekturen durchgeführt und über symmetrieäquivalente Reflexe gemittelt (Tab. I). Nach Achslängen, Symmetrien und Intensitätsverlauf der Reflexe sind diese Verbindungen den früher beschriebenen Phasen $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ [1] und $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$ [3] isotyp. Zur Strukturbestimmung wurde daher von den Atomparametern dieser Verbindungen ausgegangen (Raumgruppe Pbam) und diese einschließlich anisotroper Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate [4] verfeinert. Die Ergebnisse sind in Tab. I zusammengefaßt.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Element(III)-Atome sind in dieser Struktur tetraedrisch von 4 Sb-Atomen umgeben. Die Element(III) Sb_4 -Tetraeder sind über gemeinsame Ecken

zu unendlichen Ketten verknüpft, in denen bereits nach einer Einheit Identität erreicht wird. Je zwei dieser längs der c -Achse verlaufenden Ketten sind in der Struktur so nahe zueinander angeordnet, daß Sb–Sb-Abstände auftreten (vgl. Tab. II), die den Bindungsabständen im elementaren Sb (290,8 pm) vergleichbar sind. Durch diese kovalenten Sb–Sb-Bindungen – die Perantimonidobrücken – resultieren Doppeltetraederketten. Zwischen diesen Doppelketten sind die Erdalkaliatome angeordnet. Dabei sind die Ca,Sr(1)- und Ca,Sr(2)-Atome verzerrt oktaedrisch von Sb-Atomen, die Ca,Sr(3)-Atome hingegen von einem Polyeder aus 7 Sb-Atomen umgeben, das sich als trigonales Prisma beschreiben läßt, über dessen einer Seitenfläche ein weiteres Sb-Atom lokalisiert ist.

In der Tab. II sind die Atomabstände innerhalb der bänderartigen Anionen der bisher bekannten Verbindungen miteinander verglichen. Sie zeigt, daß in der Reihe der Antimonverbindungen bei Ersatz des Aluminiums durch Gallium die Bindungsabstände sich nur geringfügig aufweiten, beim Übergang zur entsprechenden Indiumverbindung hingegen ein signifikanter Sprung erfolgt. Unberührt davon bleibt aber der Sb–Sb-Abstand innerhalb der Perantimonidogruppe, der bemerkenswert konstant ist – selbst dann, wenn, wie im Falle der In-Verbindung, das Calcium durch Strontium ersetzt wird.

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] G. Cordier, E. Czech, M. Jakowski und H. Schäfer, *Rev. Chim. Miner.* **t 18**, 9 (1981).
- [2] G. Cordier, H. Schäfer und M. Stelter, *Z. Naturforsch.* **39b**, 727 (1984).
- [3] P. P. Verdier, P. L'Haridon, M. Maunaye und Y. Laurent, *Acta Crystallogr.* **B 32**, 726 (1976).
- [4] G. Sheldrick, Programmsystem SHEL-X-76 1976, Univ. Cambridge, Cambridge, England, unveröffentlicht.