

Darstellung und Kristallstruktur von Sr_5Sn_3 und Ba_5Sn_3

Preparation and Crystal Structure
of Sr_5Sn_3 and Ba_5Sn_3

WOLFGANG DÖRRSCHEIDT, AXEL WIDERA
und HERBERT SCHÄFER

Abteilung II für Anorganische Chemie im
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule
in Darmstadt

(Z. Naturforsch. **32b**, 1097–1099 [1977]; eingegangen am 27. Juni 1977)

Intermetallic Compounds, Crystal Structure,
Alkaline Earth Stannides

Sr_5Sn_3 and Ba_5Sn_3 crystallize tetragonally
in the Cr_5B_3 structure type with the following
constants:

Sr_5Sn_3 :

$$a = 854(1) \text{ pm}, c = 1606(2) \text{ pm}, c/a = 1.88,$$

Ba_5Sn_3 :

$$a = 902(1) \text{ pm}, c = 1678(2) \text{ pm}, c/a = 1.86.$$

In den Phasendiagrammen der Erdalkalimetalle (A) mit den Elementen der 4. Hauptgruppe (B) finden sich neben den Verbindungen A_2B auch häufig die der Stöchiometrie A_5B_3 , welche den Cr_5B_3 -Strukturtyp oder Verzerrungsvarianten desselben^{1, 2} ausbilden. Die bisher bekannten Verbindungen und ihre Strukturtypen sind in der Tab. I zusammengefaßt. Es gelang uns nun, die bisher noch unbekannt Verbindungen Sr_5Sn_3 und Ba_5Sn_3 zu synthetisieren und sie strukturell aufzuklären.

Darstellung und Kristallstrukturbestimmung

Nach unseren Untersuchungen bilden sich beide Phasen peritektisch und können daher bei stöchio-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. HERBERT SCHÄFER, Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Abt. Anorganische Chemie II, Hochschulstr. 4, D-6100 Darmstadt.

metrischen Ansätzen ohne längere Temperzeiten nur im Gemenge mit anderen Verbindungen erhalten werden. In grob kristalliner Form bildeten sie sich aber aus erdalkalireichen Ansätzen Sr_7Sn bzw. Ba_3Sn , aus deren Reguli Einkristalle in Form dünner, metallischer Plättchen gebrochen werden konnten. Für eine naßanalytische Charakterisierung konnten keine ausreichenden Mengen reiner Substanz isoliert werden, so daß die Stöchiometrie beider Phasen über vollständige Röntgenstrukturanalysen bestimmt wurde.

Nach Precession- und Weissenbergaufnahmen (MoK α - bzw. CuK α -Strahlung) sind Sr_5Sn_3 und Ba_5Sn_3 isotyp. Die Aufnahmen zeigen tetragonale Symmetrie. Mit den beobachteten Interferenzbedingungen Reflexe (hkl) nur vorhanden für $h + h + l = 2n$ und Reflexe ($0kl$) nur vorhanden für $l(k) = 2n$ sind die Raumgruppen $\text{I}4\text{cm}-\text{C}_{4v}^{10}$, $\text{I}4\text{c}_2-\text{D}_{2d}^{10}$ und $\text{I}4/\text{mcm}-\text{D}_{4h}^{18}$ verträglich. Der Verlauf der Reflexintensitäten und die Elementarperioden (s. Tab. II) legten für beide Phasen eine Isotypie zu den Verbindungen Ca_5Si_3 und Ca_5Ge_3 ¹³ nahe. Zur Bestimmung der Atomparameter wurden plättchenförmige Einkristalle an einem automatischen Zweikreisdiffraktometer (Stoe Stadi 2, ω -scan, MoK α , Graphitmonochromator) in einem Winkelbereich $2\theta \leq 60^\circ$ vermessen. Die Reflexintensitäten wurden in üblicher Weise für Weissenberggeometrie korrigiert; Absorptionseffekte wurden entsprechend der Kristallgestalt berücksichtigt. Zur Bestimmung der Positionsparameter wurden die Atomlagen des Ca_5Ge_3 als Ausgangswerte benutzt und diese über least-squares-Cyclen verfeinert. Unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturfaktoren ergaben sich die in Tab. II zusammengefaßten Daten. In der Abb. 1 ist die Atomanordnung in einem Schnitt $\parallel ac$ dargestellt. Die Erdalkaliatome der 16-zähligen Lage bilden parallel (001) in der Höhe $z \sim 0,15$ und $z \sim 1/2 - 0,15$ zwei relativ dicht gepackte Schichten aus, die so zueinander angeordnet sind, daß quadratische Antiprismen entstehen. Die Zentren dieser Antiprismen sind mit isolierten Sn-Atomen besetzt. Eine zweite analoge Erdalkalidoppelschicht ist um die Sn-Atome in $z = 0,75$ angeordnet (Abb. 1). Diese beiden Verbände werden durch lockerer gepackte

Tab. I. Strukturtypen der Verbindungen der Stöchiometrie A_2X und A_5X_3 mit A = Erdalkalimetall und X = Element der 4. Hauptgruppe. — \triangleq Verbindung unbekannt.

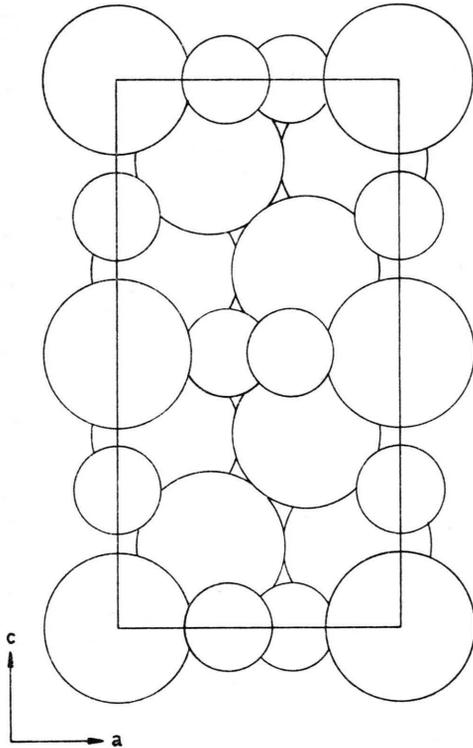
	Si	Ge	Sn	Pb
Mg	anti-CaF ₂ ⁸⁻¹⁰	anti-CaF ₂ ¹⁰⁻¹²	anti-CaF ₂ ¹⁰⁻¹²	anti-CaF ₂ ¹⁰⁻¹²
Ca	anti-PbCl ₂ ³ Cr_5B_3 ¹³	anti-PbCl ₂ ³ Cr_5B_3 ¹³	anti-PbCl ₂ ⁴	anti-PbCl ₂ ⁴ Ca_5Pb_3 ¹⁶
Sr	anti-PbCl ₂ ⁵ Cr_5B_3 ¹ (verzerrt)	anti-PbCl ₂ ¹⁵	—	—
Ba	anti-PbCl ₂ ⁶ Cr_5B_3 ² (verzerrt)	anti-PbCl ₂ ¹⁴	—	— Cr_5B_3 ¹⁷

Tab. II. Die kristallographischen Daten der Phasen Sr_5Sn_3 und Ba_5Sn_3 . Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als $\exp - [2\pi^2(h^2a^*2U_{11} + k^2b^*2U_{22} + l^2c^*2U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23})]$.

	Sr_5Sn_3	Ba_5Sn_3
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	I4/mcm	I4/mcm
Achsen [pm]	$a = 854 \pm 1$ $c = 1606 \pm 2$	$a = 902 \pm 1$ $c = 1678 \pm 2$
Achsverhältnis c/a	1,88	1,86
Volumen der EZ [pm ³]	$1,172 \cdot 10^9$	$1,365 \cdot 10^9$
Zahl der Formeleinheiten in der EZ	4	4
Dichte röntg. [g/cm ³]	4,50	5,07
Punktlagen	Sr auf (16l) mit $x = 0,1661(1)$ $z = 0,1503(1)$ $U_{11}=U_{22} = 0,0136(4)$ $U_{33} = 0,0130(5)$ $U_{23}=U_{13} = -0,0015(3)$ $U_{12} = -0,0006(4)$ Sr auf (4c) mit $z = 0,0 (0)$ $U_{11}=U_{22} = 0,0089(7)$ $U_{33} = 0,043 (2)$ $U_{23}=U_{13}=U_{12} = 0,0 (0)$ Sn auf (8h) mit $x = 0,3801(1)$ $U_{11}=U_{22} = 0,0117(4)$ $U_{33} = 0,0144(5)$ $U_{23}=U_{13} = 0,0 (0)$ $U_{12} = 0,0004(4)$ Sn auf (4a) mit $z = 0,25 (0)$ $U_{11}=U_{22} = 0,0098(5)$ $U_{33} = 0,0174(7)$ $U_{23}=U_{13}=U_{12} = 0,0 (0)$	Ba auf (16l) mit $x = 0,1662(1)$ $z = 0,1476(1)$ $U_{11}=U_{22} = 0,0196(5)$ $U_{33} = 0,0293(8)$ $U_{23}=U_{13} = -0,0023(4)$ $U_{12} = 0,0005(6)$ Ba auf (4c) mit $z = 0,0 (0)$ $U_{11}=U_{22} = 0,0156(9)$ $U_{33} = 0,076 (3)$ $U_{23}=U_{13}=U_{12} = 0,0 (0)$ Sn auf (8h) mit $x = 0,3832(2)$ $U_{11}=U_{22} = 0,0124(7)$ $U_{33} = 0,0324(1)$ $U_{23}=U_{13} = 0,0 (0)$ $U_{12} = -0,0001(1)$ Sn auf (4a) mit $z = 0,25 (0)$ $U_{11}=U_{22} = 0,020 (1)$ $U_{33} = 0,036 (2)$ $U_{23}=U_{13}=U_{12} = 0,0 (0)$
R-Wert	0,057 (650 symmetrie-unabhängige Reflexe)	0,081 (538 symmetrie-unabhängige Reflexe)

Tab. III. Atomabstände und Koordinationszahlen im Sr_5Sn_3 bzw. Ba_5Sn_3 .

	Sr_5Sn_3	Ba_5Sn_3
Sr bzw. Ba auf (16l)	- Sr(16l) 379,0 (3) 1 × - Sr(4c) 399,7 (1) 2 × - Sr(16l) 401,2 (3) 1 × - Sr(16l) 427,9 (1) 3 ×	- Ba(16l) 404,1 (3) 1 × - Ba(4c) 418,0 (1) 2 × - Ba(16l) 423,9 (3) 1 × - Ba(16l) 455,7 (1) 3 ×
KZ 15	- Sr(16l) 450,4 (1) 2 × - Sr(16l) 482,9 (3) 1 × - Sn(8h) 345,7 (3) 2 × - Sn(8h) 353,7 (3) 1 × - Sn(4a) 356,5 (1) 2 ×	- Ba(16l) 475,7 (1) 2 × - Ba(16l) 496,2 (3) 1 × - Sn(8h) 358,7 (3) 2 × - Sn(8h) 371,7 (3) 1 × - Sn(4a) 377,5 (1) 2 ×
Sr bzw. Ba auf (4c)	- Sr(16l) 399,7 (1) 8 × - Sn(8h) 340,4 (1) 4 ×	- Ba(16l) 418,0 (1) 8 × - Sn(8h) 361,3 (1) 4 ×
KZ 14	- Sn(4a) 401,6 (0) 2 ×	- Sn(4a) 419,5 (0) 2 ×
Sn auf (8h)	- Sr(4c) 340,4 (1) 2 × - Sr(16l) 345,7 (3) 4 × - Sr(16l) 353,7 (3) 2 × - Sn(8h) 289,6 (5) 1 ×	- Ba(4c) 361,3 (1) 2 × - Ba(16l) 358,7 (3) 4 × - Ba(16l) 371,7 (3) 2 × - Sn(8h) 298,0 (5) 1 ×
Sn auf (4a)	- Sr(16l) 356,5 (1) 8 × - Sr(4c) 401,6 (0) 2 ×	- Ba(16l) 377,5 (1) 8 × - Ba(4c) 419,5 (0) 2 ×
KZ 10		



Schichten von Erdalkaliatomen und Sn_2 -Hanteln getrennt (Abb. 1). Die Atomabstände und Koordinationszahlen sind in Tab. III zusammengestellt.

Diskussion

Die beiden Phasen Sr_5Sn_3 und Ba_5Sn_3 sind, wie beschrieben, dem Ca_5Si_3 und Ca_5Ge_3 isotyp, die im idealen Cr_5B_3 -Strukturtyp kristallisieren. Für die Ausbildung bzw. Verzerrung dieses Strukturtyps wurden Radienkriterien als verantwortlich angesehen¹³. Bei Radienverhältnissen von r_M/r_x zwischen 1,20 und 1,68 wird der ideale Strukturtyp gefunden. Die beiden hier beschriebenen Phasen liegen mit den Radienverhältnissen $r_M/r_x = 1,54$ (Sr_5Sn_3) bzw. 1,61 (Ba_5Sn_3) innerhalb dieser Grenzen. In Übereinstimmung mit diesem Befund beobachtet man bei diesen Verbindungen die Ausbildung der idealen Struktur. Die in dieser Struktur auftretenden Sn_2 -Hanteln und isolierten Sn-Atome im Verhältnis 1:1 erlauben es, diese Verbindungen gemäß der erweiterten Konzeption nach ZINTL, KLEMM und BUSMANN⁷ als Zintl-Phasen zu bezeichnen.

←

Abb. 1. Die Atomanordnung im Sr_5Sn_3 und Ba_5Sn_3 . Projektion der Elementarzelle auf die a,c -Ebene (Große Kreise: Sr- bzw. Ba-Atome, kleine Kreise: Sn-Atome).

- ¹ G. NAGORSEN, J. ROCKTÄSCHEL, H. SCHÄFER u. A. WEISS, Z. Naturforsch. **22b**, 101 [1967].
- ² K. H. JANZON, H. SCHÄFER u. A. WEISS, Z. Naturforsch. **21b**, 287 [1966].
- ³ P. ECKERLIN u. E. WÖLFEL, Z. Anorg. Allg. Chem. **280**, 321 [1955].
- ⁴ P. ECKERLIN, E. LEICHT u. E. WÖLFEL, Z. Anorg. Allg. Chem. **307**, 145 [1961].
- ⁵ A. WIDERA, B. EISENMANN u. H. SCHÄFER, Z. Naturforsch. **31b**, 520 [1976].
- ⁶ A. WIDERA u. H. SCHÄFER, Z. Naturforsch. **31b**, 1434 [1976].
- ⁷ H. SCHÄFER, B. EISENMANN u. W. MÜLLER, Angew. Chem. **85**, 742 [1973].
- ⁸ E. A. OWEN u. G. D. PRESTON, Proc. Phys. Soc. London **36**, 341 [1924].
- ⁹ G. BUSCH u. E. WINKLER, Helv. Chim. Acta **26**, 578 [1953].
- ¹⁰ W. KLEMM u. H. WESTLINNING, Z. Anorg. Allg. Chem. **245**, 365 [1940].
- ¹¹ E. ZINTL u. H. KAISER, Z. Anorg. Allg. Chem. **211**, 113 [1933].
- ¹² G. BRAUER u. J. TIESLER, Z. Anorg. Allg. Chem. **262**, 319 [1950].
- ¹³ B. EISENMANN u. H. SCHÄFER, Z. Naturforsch. **29b**, 460 [1974].
- ¹⁴ K. TURBAN u. H. SCHÄFER, Z. Naturforsch. **28b**, 220 [1973].
- ¹⁵ B. EISENMANN, H. SCHÄFER u. K. TURBAN, Z. Naturforsch. **30b**, 677 [1975].
- ¹⁶ O. HELLEIS, H. KANDLER, E. LEICHT, W. QUIRING u. E. WÖLFEL, Z. Anorg. Allg. Chem. **320**, 86 [1963].
- ¹⁷ D. E. SANDS, D. H. WOOD u. W. J. RAMSEY, Acta Crystallogr. **17**, 986 [1964].