

Darstellung und Struktur von NaAlSi und NaAlGe

Preparation and Structure
of NaAlSi and NaAlGe

Wolfgang Westerhaus
und Hans-Uwe Schuster
Institut für Anorganische Chemie
der Universität zu Köln

Z. Naturforsch. **34b**, 352–353 (1979);
eingegangen am 23. Oktober 1978

Ternary Sodium Compounds, Crystal Structure

The intermetallic compounds NaAlSi and NaAlGe have been prepared and their structure has been determined by powder data. They crystallize in an *anti*-PbFCl-type lattice with the following cell dimensions:

NaAlSi:
 $a = 413.5$ pm, $c = 737.9$ pm, $c/a = 1.78_5$;

NaAlGe:
 $a = 416.4$ pm, $c = 742.7$ pm, $c/a = 1.78_4$.

Bei unseren Versuchen zur Synthese von ternären Verbindungen mit modifizierter K_8Ge_{46} -Käfigstruktur [1] fanden wir in den Systemen Natrium–Aluminium–Silizium (Germanium) zwei Phasen in der elektrovalenten Zusammensetzung NaAlSi und NaAlGe.

Zur Darstellung der Verbindungen NaAlSi und NaAlGe wurden stöchiometrische Gemenge der Elemente in Tantaltiegeln unter Argon 10 min auf 1000 °C erhitzt, langsam im Ofen auf 600 °C und anschließend rasch auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Präparate fallen als dunkelgrau-blau glänzende, kristalline Plättchen an, die an der Luft stark anlaufen und sehr feuchtigkeitsempfindlich sind. In konzentrierten Mineralsäuren sind sie gut löslich. In Tab. I sind die gefundenen und berechneten Analysenergebnisse zusammengefaßt. Zur Analyse

wurde das Natrium flammenphotometrisch bestimmt, das Aluminium wurde als Oxinat gefällt. Der Gehalt an Silizium bzw. Germanium wurde als Restbestandteil errechnet.

Tab. I. Analysenergebnisse für NaAlSi und NaAlGe.

Zusammen- setzung der Phase	Einwaage in Gew.-%					
	ber. Na	Al	Si(Ge)	gef. Na	Al	Si(Ge)
NaAlSi	29,45	34,57	35,98	28,9	33,9	37,2
NaAlGe	18,76	22,01	59,23	18,5	21,6	59,9

Die Verbindungen NaAlSi und NaAlGe kristallisieren tetragonal, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen kristalliner Bruchstücke führen zur Laue-Klasse 4/mmm. Reflexe $hk0$ treten nur auf für $h+k=2n$. Damit steht einzig die Raumgruppe $P4/nmm-D_{4h}^7$ zur Verfügung. Tab. II bringt eine Zusammenstellung der kristallographischen Daten beider Verbindungen.

Nach den Abmessungen der Elementarzellen, den beobachteten Symmetrien sowie nach dem Intensitätsverlauf der Reflexe sind NaAlSi und NaAlGe einander isotyp. Zur Parameterbestimmung wurde von den Parametern ausgegangen, die Nowotny und Scheil [1] für eine tetragonale Verbindung der angenommenen Zusammensetzung $NaAlSi_4$ gefunden hatten. Ransley und Neufeld [2] hatten im Rahmen ihrer Untersuchungen über Löslichkeitsverhältnisse im System Natrium–Aluminium–Silizium dieser Verbindung $NaAlSi_4$ die ungefähre Zusammensetzung $NaAlSi_{1,3}$ zugeordnet. Die hier durchgeführte Strukturbestimmung führte zu der valenzmäßigen Zusammensetzung 1:1:1, die auch im Vergleich zu anderen Vertretern dieses Strukturtyps mit 4 B- und 5 B-Elementen (z. B. BaMgGe, LiFeAs, NaZnSb, KMnSb [3–6]) zu erwarten war. Für die Strukturbestimmung wurde von visuell abgeschätzten, aus mehreren Filmaufnahmen gemittelten Reflexintensitäten ausgegangen. Die Verwendung anderer Parameter und andere Punktlagenbesetzungen führten zu eindeutig höheren R-Werten (größer als 0,5).

Die beiden Verbindungen NaAlSi und NaAlGe ordnen sich hinsichtlich der auftretenden Koordinationsverhältnisse und Bindungsabstände gut in die

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H.-U. Schuster, Institut für Anorganische Chemie, Greinstraße 6, D-5000 Köln 41.

0340–5087/79/0200–0352/\$ 01.00/0

	NaAlSi	NaAlGe
Raumgruppe	$P4/nmm$	$P4/nmm$
Achsen [pm]	$a = 413,5(8)$ $c = 737,9(9)$ $c/a = 1,78_5$	$a = 416,4(8)$ $c = 742,7(9)$ $c/a = 1,78_4$
Formeleinheiten	2	2
Atomparameter	2 Na auf 2c, $z = 0,622(6)$ 2 Si auf 2c, $z = 0,223(5)$ 2 Al auf 2a	2 Na auf 2c, $z = 0,618(5)$ 2 Ge auf 2c, $z = 0,217(3)$ 2 Al auf 2a
R-Wert	0,16	0,11

Tab. II. Kristallographische Daten für NaAlSi und NaAlGe.

Reihe isotypen Verbindungen mit 4B-, 5B- und 6B-Elementen [3–8] ein. Wie von Tiburtius und Schuster [7] am Beispiel der Verbindungen ABX (X = Element der 5. Hauptgruppe) und von Eisenmann, Schäfer und Weiss [3] an Verbindungen mit Elementen der 4. Hauptgruppe gezeigt wurde, be-

stimmt auch hier das Radienverhältnis von A : B (hier Na : Al) das Auftreten des *anti*-PbFCl-Typs.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Förderung unserer Arbeiten.

-
- | | |
|--|--|
| <p>[1] H. Nowotny u. E. Scheil, Z. Metallkde. 38, 76 (1947).</p> <p>[2] C. E. Ransley u. H. Neufeld, J. Inst. Met. 78, 25 (1950).</p> <p>[3] B. Eisenmann, H. Schäfer u. A. Weiss, Z. Anorg. Allg. Chem. 391, 241 (1972).</p> <p>[4] R. Juza u. K. Langer, Z. Anorg. Allg. Chem. 361, 58 (1968).</p> | <p>[5] H. Kahlert u. H.-U. Schuster, Z. Naturforsch. 31b, 1538 (1976).</p> <p>[6] H.-U. Schuster u. G. Achenbach, Z. Naturforsch. 33b, 113 (1978).</p> <p>[7] C. Tiburtius u. H.-U. Schuster, Z. Naturforsch. 32b, 1133 (1977).</p> <p>[8] G. Savelsberg u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. 33b, 370 (1978).</p> |
|--|--|