

Neuartige $\text{Ge}_2\text{P}_4^{8-}$ - bzw. $\text{Ge}_2\text{As}_4^{8-}$ -Anionen in Ba_2GeP_2 und Ba_2GeAs_2

New $\text{Ge}_2\text{P}_4^{8-}$ and $\text{Ge}_2\text{As}_4^{8-}$ Anions in Ba_2GeP_2 and Ba_2GeAs_2

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**, 1221–1224 (1982); eingegangen am 19. April 1982

Intermetallic Compounds, Zintl Phases, Crystal Structure

The new compounds Ba_2GeP_2 and Ba_2GeAs_2 crystallize in the monoclinic system (space group $\text{P}2_1/c$) with lattice constants:

Ba_2GeP_2 : $a = 855.3 \pm 0.5 \text{ pm}$, $b = 951.5 \pm 0.5 \text{ pm}$,
 $c = 748.1 \pm 0.5 \text{ pm}$, $\beta = 105.95 \pm 0.08^\circ$.

Ba_2GeAs_2 : $a = 875.7 \pm 0.5 \text{ pm}$, $b = 970.0 \pm 0.5 \text{ pm}$,
 $c = 766.7 \pm 0.5 \text{ pm}$, $\beta = 106.03 \pm 0.08^\circ$.

There are characteristic isolated $\text{Ge}_2\text{P}_4^{8-}$ and $\text{Ge}_2\text{As}_4^{8-}$ anions, which are arranged in sheets.

Einleitung

In den ternären Systemen $\text{AB}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}$ mit $\text{A} = \text{Ca}$, Sr , Ba , $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Si}$, Ge und $\text{B}^{\text{V}} = \text{P}$, As sind bisher Verbindungen des Stöchiometrietyps $\text{A}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}$ [1–3], $\text{AB}_2^{\text{IV}}\text{B}_2^{\text{V}}$ [4] und $\text{A}_3\text{B}_2^{\text{IV}}\text{B}_4^{\text{V}}$ [5, 6] gefunden worden. Die Stöchiometrien und Strukturen lassen sich deuten, wenn man die Verbindungen ionogen in dem Sinne aufspaltet, daß die elektronegativen B^{IV} - und B^{V} -Atome zusammen anionische Teilstrukturen ausbilden, die hinsichtlich ihrer Bindigkeiten der Zintl/Klemm-Konzeption entsprechen. Es resultieren Zintlphasen mit komplexen Anionen. Das bisher bekannte Verbindungsspektrum wird nun durch die neuen Phasen Ba_2GeP_2 und Ba_2GeAs_2 erweitert.

Darstellung

Zur Darstellung wurden die Elemente entsprechend der Stöchiometrie in eine Quarzampulle mit Korund-Innentiegel eingewogen. Die Ampulle wurde mit Argon gespült, auf ~ 0.1 Torr evakuiert und abgeschmolzen. Sie wurde mit einer Eisenhülse als Explosionsschutz versehen, in ein Korund-Schutzrohr eingebracht, das ebenfalls mit Argon gefüllt wurde, um eine Oxidation des Ansatzes beim eventuellen Bruch der Ampulle zu vermeiden. Die stark exotherme Reaktion der Komponenten blieb unter Kontrolle, wenn sehr langsam ($1\text{--}2^\circ/\text{min}$) auf 500°C aufgeheizt, dort *ca.* 20 h belassen und dann die Temperatur mit $1\text{--}2^\circ/\text{min}$ auf 1050°C gesteigert wurde. Nach einer Stunde Temvern bei dieser Tem-

peratur wurde der Ofen abgeschaltet. Nach dem Auskühlen wurde die Ampulle aufgeschlagen und das Reaktionsprodukt sofort mit scharf getrocknetem, schwerem Paraffinöl bedeckt. Die Pulveraufnahmen solcher Ansätze zeigen überwiegend die Interferenzen von Ba_2GeP_2 bzw. Ba_2GeAs_2 , die sich mittels der kristallographischen Daten der Tab. I indizieren lassen. Trotz breiter Variation der Versuchsbedingungen gelang es aber nie, ein völlig einheitliches Produkt zu erhalten. Die Debyeogramme enthielten in beiden Fällen stets schwache zusätzliche Linien, die sich nach Lagen und Intensitäten den Phasen Ba_4GeP_4 bzw. Ba_4GeAs_4 zuordnen ließen. In beiden Fällen konnten aber aus lunkerförmigen Einschlüssen Einkristalle herausgebrochen werden. Beide Verbindungen bilden spatförmige Plättchen aus, die metallisch glänzen, an dünnen Bruchkanten jedoch rot durchscheinend sind. An feuchter Luft sind beide Verbindungen äußerst empfindlich und überziehen sich sofort mit schwarzen und gelben Zersetzungspprodukten bisher unbekannter Zusammensetzung, wobei ein intensiver Geruch nach den Wasserstoffverbindungen der Halbmetalle auftritt. Die Stöchiometrie stützt sich auf vollständige Röntgenstrukturbestimmungen mit Einkristalldaten.

Kristallstrukturbestimmung

Zur Bestimmung der Struktur wurden Einkristalle unter Öl in Markröhren eingeschmolzen. Nach Weißenberg- ($\text{CuK}\alpha$) und Precessionaufnahmen ($\text{MoK}\alpha$) kristallisieren beide Verbindungen isotyp im monoklinen System mit den Interferenzbedingungen: Reflexe $0k0$ nur vorhanden für $k = 2n$ und Reflexe $h0l$ nur vorhanden für $l = 2n$. Damit ist nur

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Herbert Schäfer.
0340-5087/82/1000-1221/\$ 01.00/0

Tab. I. Kristallographische Daten von Ba_2GeP_2 und Ba_2GeAs_2 . Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:

$\exp [-2\pi^2 (h^2 a^* a^2 U_{11} + k^2 b^* b^2 U_{22} + l^2 c^* c^2 U_{33} + 2hk a^* b^* U_{12} + 2hl a^* c^* U_{13} + 2kl b^* c^* U_{23})]$. In Klammern die Standardabweichungen, U in pm².

	Ba_2GeP_2	Ba_2GeAs_2
Kristallsystem:	monoklin, $\text{P}2_1/c$ (Nr. 14, zweite Aufstellung)	
Gitterkonstanten (pm) und Winkel (°)	$a: 855,3 \pm 0,5$ $b: 951,5 \pm 0,5$ $c: 748,1 \pm 0,5$ $\beta: 105,95 \pm 0,08$	$875,7 \pm 0,5$ $970,0 \pm 0,5$ $766,7 \pm 0,5$ $106,03 \pm 0,08$
Zahl der Formeleinheiten:	4	4
Volumen der EZ (pm ³)	$585,39 \cdot 10^6$	$625,94 \cdot 10^6$
μMoka (cm ⁻¹)	179,03	265,18
Dichte röntg. (g/cm ³)	4,643	5,274
Quelle der zur Rechnung verwendeten Atomformfaktoren: Internationale Tabellen		
Punktlagen und Temperaturfaktoren:		
4 Ba1 auf 4e mit	$x: 0,9926(1)$ $y: 0,3574(1)$ $z: 0,7384(1)$ $U_{11}: 99(3)$ $U_{22}: 184(3)$ $U_{33}: 82(3)$ $U_{23}: -0(2)$ $U_{13}: 2(2)$ $U_{12}: -5(2)$	$0,9972(1)$ $0,3585(1)$ $0,7422(1)$ $122(4)$ $93(4)$ $92(4)$ $-1(3)$ $14(3)$ $-0(3)$
4 Ba2 auf 4e mit	$x: 0,4806(1)$ $y: 0,1631(1)$ $z: 0,0994(1)$ $U_{11}: 115(3)$ $U_{22}: 148(3)$ $U_{33}: 63(3)$ $U_{23}: 3(2)$ $U_{13}: 14(2)$ $U_{12}: 1(2)$	$0,4823(1)$ $0,1626(1)$ $0,1026(1)$ $140(4)$ $56(4)$ $74(4)$ $4(3)$ $28(3)$ $6(3)$
4 Ge1 auf 4e mit	$x: 0,6427(1)$ $y: 0,4722(1)$ $z: 0,0274(2)$ $U_{11}: 104(5)$ $U_{22}: 211(6)$ $U_{33}: 74(5)$ $U_{23}: 22(4)$ $U_{13}: 5(4)$ $U_{12}: -13(4)$	$0,6397(2)$ $0,4698(2)$ $0,0257(2)$ $90(7)$ $92(7)$ $73(7)$ $11(6)$ $15(6)$ $-20(6)$
4 P1 bzw. As1 auf 4e mit	$x: 0,7631(4)$ $y: 0,9020(3)$ $z: 0,3408(4)$ $U_{11}: 123(12)$ $U_{22}: 203(14)$ $U_{33}: 78(12)$ $U_{23}: -12(10)$ $U_{13}: 32(10)$ $U_{12}: -10(11)$	$0,7632(2)$ $0,9003(2)$ $0,3350(2)$ $117(8)$ $105(7)$ $94(7)$ $-13(5)$ $37(6)$ $-5(6)$

Tab. I (Fortsetzung).

	Ba_2GeP_2	Ba_2GeAs_2
4 P2 bzw. As2 auf 4e mit	$x: 0,7542(4)$ $y: 0,4029(3)$ $z: 0,3274(4)$ $U_{11}: 110(12)$ $U_{22}: 201(14)$ $U_{33}: 73(12)$ $U_{23}: 11(10)$ $U_{13}: -7(9)$ $U_{12}: 5(10)$	$0,7556(2)$ $0,3991(2)$ $0,3334(2)$ $130(8)$ $101(7)$ $76(7)$ $13(5)$ $-3(6)$ $16(6)$
R -Wert	0,0443	0,0642
Zahl der beobachteten Reflexe:	1632	1657
Zahl der nicht-beobachteten Reflexe:	41	173
Zahl der verfeinerten Parameter:	46	46

die Raumgruppe $\text{P}2_1/c$ möglich. Die Gitterkonstanten wurden aus den Winkelwerten von 25 sorgfältig zentrierten Reflexen (automatisches Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100, $\text{MoK}\alpha$, Graphitmonochromator) durch eine Angleichung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt. Zur Bestimmung der Atomparameter wurden für das Ba_2GeP_2 3562, für Ba_2GeAs_2 3881 Reflexe vermessen (ω -scan, $8^\circ \leq 2\vartheta \leq 60^\circ$). Die Absorption konnte wegen der Bruchflächen der Kristalle nur annäherungsweise über eine Polyederkorrektur berücksichtigt werden. Nach den üblichen winkelabhängigen Korrekturen und Mittelung über symmetriäquivalente Reflexe sowie Eliminierung von F^2 -Werten kleiner $2\sigma(F^2)$ verblieben für die P-Verbindung 1632, für die As-Verbindung 1657 symmetrieeunabhängige Strukturfaktoren. Die Lösung der Struktur gelang durch direkte Phasenbestimmungsmethoden [7] und nachfolgende Fourier- und Differenzfouriersynthesen. Die erhaltenen Atomparameter wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert und dabei die Temperaturfaktoren anisotrop aufgespalten. Abschließende Differenzfouriersynthesen zeigten keine signifikanten Maxima mehr. In der Tab. I sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Strukturbeschreibung

Besonders auffallend in der gefundenen Struktur sind Ge_2P_4 - bzw. Ge_2As_4 -Einheiten, die keine Bindungen untereinander aufweisen, sondern nur von Ba-Atomen umgeben sind. In der Abb. 1 ist diese Baugruppe mit den Atomabständen und Bindungs-

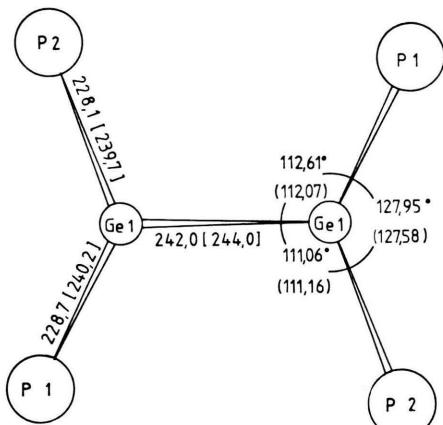


Abb. 1. Die GeP₄-Einheit im Ba₂GeP₂. (Atomabstände in pm, Winkel in °, die eingeklammerten Zahlen entsprechen den Werten in der analogen Ge₂As₄-Einheit im Ba₂GeAs₂).

winkeln für die beiden Verbindungen herausgezeichnet. Danach sind die Ge-Atome von jeweils zwei Element-V-Atomen und einem Ge-Atom umgeben. Es resultiert ein verhältnismäßig flaches Anion, wobei die beiden GeP₂- bzw. GeAs₂-Gruppierungen bezüglich der gemeinsamen Ge-Ge-Bindung in der anti-Konformation zueinander stehen. Diese Anionen sind hinsichtlich ihrer Ge₂-Hantelachse nahezu parallel der a^x, b^x -Ebene ausgerichtet und so zueinander gestapelt, daß Schichten entstehen, wie es in

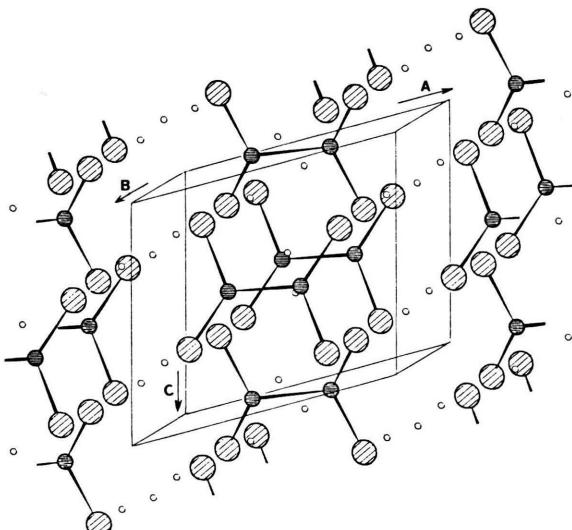


Abb. 2. Perspektivische Ansicht des Ba₂GeP₂ bzw. Ba₂GeAs₂. (Große gestrichelte Kreise \triangleq P- bzw. As-Atome, kleine gestrichelte Kreise \triangleq Ge-Atome, kleine offene Kreise \triangleq Ba-Atome.)

der Abb. 2 dargestellt ist. Eingeschlossen in diese Schichten sind die Ba 2-Atome, um die 6 nächste P- bzw. As-Atome in Form eines verzerrt trigonalen Prismas so gruppiert sind, daß zwei große und eine kleine Seitenfläche entstehen. Über den zwei großen Seitenflächen findet sich jeweils eine Ge₂-Hantel, die dritte Seitenfläche ist nur mit einem Ba 2-Atom besetzt. Es resultiert daraus die Koordinationszahl 11 (s. Tab. II). Die Ba 1-Atome sind zwischen diesen Schichten angeordnet. Sie sind nahezu oktaedrisch von 6 As- bzw. P-Atomen umgeben, wobei über

Tab. II. Atomabstände (pm) und Winkel (°) in Ba₂GeP₂ und Ba₂GeAs₂.

(Die maximalen Standardabweichungen betragen für die Ba-As-, Ba-Ge- und Ge-As-Abstände 0,2 pm, für die Ba-P- und Ge-P-Abstände 0,3 pm und für die Winkel 0,1°.)

	Ba ₂ GeP ₂	Ba ₂ GeAs ₂	
Ba 1-P 2	321,8	Ba 1-As 2	328,5
-P 1	324,1	-As 1	331,4
-P 2	327,4	-As 2	335,3
-P 1	329,3	-As 1	336,4
-P 2	338,8	-As 1	342,6
-P 1	339,0	-As 2	346,8
-Ge 1	352,5	-Ge 1	359,5
Ba 2-P 1	319,8	Ba 2-As 1	327,6
-P 2	332,7	-Ge 1	340,2
-Ge 1	335,7	-Ge 1	340,6
-Ge 1	337,5	-As 2	341,7
-P 2	337,6	-As 2	343,3
-P 1	343,5	-As 1	350,3
-Ba 2	349,7	-Ba 2	357,6
-P 2	355,3	-As 2	361,6
-P 1	358,8	-As 1	364,4
-Ge 1	367,5	-Ge 1	377,4
-Ge 1	371,8	-Ge 1	380,0
Ge 1-P 2	228,1	Ge 1-As 2	239,7
-P 1	228,7	-As 1	240,2
-Ge 1	242,0	-Ge 1	244,0
-Ba 2	335,7	-Ba 2	340,2
-Ba 2	337,5	-Ba 2	340,6
-Ba 1	352,5	-Ba 1	359,5
P 2-Ge 1-P 1	127,95°	As 2-Ge 1-As 1	127,58°
P 2-Ge 1-Ge 1	111,06°	As 2-Ge 1-Ge 1	111,16°
P 1-Ge 1-Ge 1	112,61°	As 1-Ge 1-Ge 1	112,07°
P 1-Ge 1	228,7	As 1-Ge 1	240,2
-Ba 2	319,8	-Ba 2	327,6
-Ba 1	324,1	-Ba 1	331,4
-Ba 1	329,3	-Ba 1	336,4
-Ba 1	339,0	-Ba 1	342,6
-Ba 2	343,5	-Ba 2	350,3
-Ba 2	358,8	-Ba 2	364,4
P 2-Ge 1	228,1	As 2-Ge 1	239,7
-Ba 1	321,8	-Ba 1	328,5
-Ba 1	327,4	-Ba 1	335,3
-Ba 2	332,7	-Ba 2	341,7
-Ba 2	337,6	-Ba 2	343,3
-Ba 1	338,8	-Ba 1	346,8
-Ba 2	355,3	-Ba 2	361,6

einer aufgeweiteten Dreiecksfläche zusätzlich ein Ge-Atom mitberücksichtigt werden muß. In der Tab. II sind alle Atomabstände und wichtigen Bindungswinkel zusammengefaßt.

Diskussion

In Analogie zu den oben erwähnten anderen Verbindungen dieser Dreistoffsysteme liegt es nahe, auch diese Verbindungen entsprechend der Zintl-Konzeption zu interpretieren. Dem kommt entgegen, daß die $\text{Ba}_2\text{-Ba}_2$ -Atomabstände mit 349,7 pm (Ba_2GeP_2) bzw. 357,6 pm (Ba_2GeAs_2), verglichen mit den Abständen im Element ($\triangleq 437$ pm), auseinander kurz sind und daher auf den Übergang zum kleineren Kation Ba^{2+} hinweisen. Bei einer entsprechenden ladungsmäßigen Aufspaltung nach $\text{Ba}^{2+}(\text{GeP}_2)^{4-}$ bzw. $(\text{GeAs}_2)^{4-}$ zeigt sich aber, daß die nach dem Elektronenübertrag zur Vervollständigung des Oktetts an den Halbmetallatomen noch notwendigen kovalenten Bindungen nicht alle ausgebildet sind. Teilt man nämlich entsprechend ihrer Bindigkeit zunächst den elektronegativeren Elementen der 5. Hauptgruppe P und As jeweils 2 Elektronen zu, dann sind alle von den Ba-Atomen zur Verfügung gestellten Elektronen verteilt. Germanium ist jedoch dreibindig und hat somit zu wenig Elektronen, um das aufgefüllte Oktett zu erreichen. Der Diskussion einer möglichen Ge-Ge-Doppelbindung kommt zwar entgegen, daß die Ge_2P_4^- bzw. Ge_2As_4^- -Einheiten nahezu plan sind, die Ge-Ge-Abstände entsprechen aber mit 242,0 pm (Ba_2GeP_2) bzw. 244,0 pm (Ba_2GeAs_2) eindeutig einer Ge-Ge-Einfachbindung (im Element = 242 pm). Demgegenüber sind aber die Ge-P- bzw. Ge-As-Abstände mit 228,1 pm und 228,7 pm (Ba_2GeP_2) bzw. 239,7 pm und 240,2 pm (Ba_2GeAs_2) sehr kurz. Sie sind kürzer als die beobachteten Abstände in den bisher strukturell geklärten binären Verbindungen z. B. im GeP_3 [8] von 250,0 pm oder im GeAs [9] von 241,5 pm bis 243,4 pm, kürzer

auch wie in typischen Molekülverbindungen wie z. B. im $[(\text{CH}_3)_2\text{Ge}]_6\text{P}_4$ [10] mit 232,2 pm oder auch in den anderen früher von uns strukturell geklärten Verbindungen der hier in Frage stehenden Dreistoffsysteme. Dort liegen die Ge-P-Abstände in den Verbindungen des Stöchiometrietyps $\text{A}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{B}_4^{\text{V}}$ [1-3] in den Grenzen von 231,4 pm bis 237,4 pm, die Ge-As-Abstände von 246,4 pm bis 248,1 pm. In den Verbindungen des Formeltyps $\text{A}_3\text{B}_2^{\text{IV}}\text{B}_4^{\text{V}}$ [5, 6] werden Ge-P-Abstände von 228,4 pm bis 237,9 pm, bzw. Ge-As-Abstände von 238,7 pm bis 248,6 pm beobachtet, im Falle des BaGe_2P_2 [4] finden sich Werte von 231,9 pm bis 233,3 pm, im BaGe_2As_2 solche von 242,1 pm.

Die hier gefundenen flachen Anionen erinnern an das Neutralmolekül $\text{N}_2(\text{CF}_3)_4$, das ebenfalls nicht die erwartete pyramidale Anordnung der Bindungen an beiden Stickstoffatomen zeigt, sondern sich strukturell dem B_2Cl_4 nähert mit einer fast planen Konfiguration jedes Stickstoffatoms. Zur Erklärung wurde darauf verwiesen [11], daß die CF_3 -Gruppen so stark elektronenziehend wirken, daß durch Delokalisierung des freien Elektronenpaares in Richtung der Kohlenstoffatome ein Elektronendefizit am Stickstoff resultiert, ein Effekt, wie er in den hier beschriebenen Verbindungen durch die Stöchiometrie vorgegeben ist. Im hier zu diskutierenden Fall müßte man aber, da die Germaniumatome bereits einen Elektronenmangel aufweisen, von einem Elektronenschub der Liganden auf das Zentralatom ausgehen.

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

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50201, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [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, *Z. Naturforsch.* **36b**, 415 (1981).
- [5] B. Eisenmann u. H. Schäfer, *Angew. Chem.* **92**, 480 (1980).
- [6] B. Eisenmann u. H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **484**, 142 (1982).
- [7] G. M. Sheldrick, *SHEL-X-76* Programmsystem, Univ. Cambridge, Cambridge, England (1976), unveröffentlicht.
- [8] J. Gullman u. O. Olofsson, *J. Solid State Chem.* **5**, 441 (1972).
- [9] J. H. Bryden, *Acta Crystallogr.* **15**, 167 (1962).
- [10] A. R. Dahl, A. D. Norman, H. Shenav u. R. Schaeffer, *J. Am. Chem.* **97**, 6364 (1975).
- [11] R. J. Gillespie, *Molekülgeometrie*, S. 112ff, Verlag Chemie, Weinheim 1975.