

Die Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{Ga}_8\text{Sn}_3$ und die Interpretation der Bindungsverhältnisse auf der Basis der Wadeschen Regeln und des Zintlkonzeptes

The Crystal Structure of $\text{Na}_3\text{Ga}_8\text{Sn}_3$ and the Interpretation of its Chemical Bonding According to Wade's Rules and the Zintl Concept

Wolfgang Blase und Gerhard Cordier*

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Abteilung Anorganische Chemie II, Hochschulstraße 10, D-6100 Darmstadt

Z. Naturforsch. **44b**, 1011–1014 (1989); eingegangen am 10. April 1989

Sodium-Gallium-Stannides, Crystal Structure, Wade's Rules, Zintl Concept

The crystal structure of $\text{Na}_3\text{Ga}_8\text{Sn}_3$ ($a = 1532.7(7)$, $b = 890.7(6)$, $c = 1224.9(8)$ pm; $\beta = 129.6(2)^\circ$, space group $C2/m$) contains Ga_{12} icosahedra and puckered layers of condensed six-membered Ga/Sn rings, which are interconnected by additional Ga/Sn atoms to a three-dimensional framework. The Na content of the compound correlates with the number of electrons necessary for a stable electron configuration in the anionic partial structure.

Einleitung

In den Strukturen der alkaliarmen Gallide $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$ [1, 2, 3], RbGa_7 [4] oder $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$ [5] werden Ga_{12} -Icosaeder über zusätzliche Ga-Atome zu Raumnetzen verknüpft. Diese verknüpfenden Ga-Atome können, wie die Strukturbestimmung an der neu dargestellten und röntgenographisch über Einkristalluntersuchungen charakterisierten Verbindung $\text{Na}_3\text{Ga}_8\text{Sn}_3$ zeigt, unter Erhalt der Ga-Icosaeder teilweise durch Sn-Atome ersetzt werden.

Darstellung

Zur Darstellung wurden stöchiometrische Gemenge der Elemente in Korundtiegel eingewogen, unter Argon als Schutzgas mit einer Rate von 100 K/h auf 870 K erhitzt und mit 50 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Es entstanden silbermetallisch glänzende Reguli mit plattig ausgebildeten Einkristallen neben nicht umgesetztem Gallium. Die Kristalle sind äußerst empfindlich gegenüber feuchter Luft und wurden daher unter mit Natrium getrocknetem Paraffinöl gehandhabt. Röntgenpulveraufnahmen nach Debye-Scherrer zeigten neben den Linien der Verbindung $\text{Na}_3\text{Ga}_8\text{Sn}_3$ Interferenzen nicht identifizierter Fremdphasen. Auf eine chemische Analyse wur-

de daher verzichtet. Zur Strukturbestimmung wurden Einkristalle mit Paraffinöl bedeckt in Röntgenkapillaren eingeschmolzen.

Strukturbestimmung

De Jong-Boumann- und Precession-Aufnahmen (MoK_α -Strahlung) zeigten ein Gitter monokliner Symmetrie. Die beobachteten Interferenzbedingungen Reflexe hkl nur vorhanden für $h+k = 2n$ führten zu der Raumgruppe $C2/m$. Nähere Einzelheiten zur Datensammlung sind in Tab. I enthalten. Die Lösung der Struktur gelang mit direkten Methoden und anschließenden Fourier- und Differenzfouriersynthesen. Nach der Verfeinerung der Parameter konvergierte der R -Wert gegen 0,091, wobei die Temperaturkoeffizienten der Zinn-Atome außergewöhnlich groß waren. Eine Besetzung dieser Positionen mit Gallium führte zu negativen Temperaturfaktoren und keiner signifikanten Veränderung des Richtigkeitsquotienten. Die Verfeinerung dieser Lagen unter Freigabe der Besetzungsfaktoren führte zu einem Ga:Sn-Verhältnis von 8,4:11,6, der R -Wert konvergierte gegen 0,077. Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse ergibt sich damit eine Zusammensetzung $\text{Na}_6\text{Ga}_{16,2}\text{Sn}_{5,8}$, die mit der aus strukturellen Überlegungen abzuleitenden Summenformel $\text{Na}_6\text{Ga}_{16}\text{Sn}_6$ ($= \text{Na}_3\text{Ga}_8\text{Sn}_3$) im Rahmen der Fehlergrenzen sehr gut übereinstimmt (siehe Diskussion). Tab. II enthält die kristallographischen Daten der Verbindung $\text{Na}_3\text{Ga}_8\text{Sn}_3$.

* Sonderdruckanforderungen an Dr. Gerhard Cordier.

Diffraktometer	Vierkreis Philips PW 1100, MoK _α -Strahlung, Graphitmonochromator
Gitterkonstanten	jeweils aus den Winkelwerten von 25 ausgewählten, zentrierten Reflexen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Kristallgröße (mm)	0,05·0,2·0,1
Abtastverfahren	$\theta/2\theta$
Zahl der Reflexe ($5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$)	1919
Zahl der unabhängigen, zur Verfeinerung herangezogenen Reflexe	1919
Zahl der verfeinerten Parameter	39
Korrekturen	Absorption, Polarisation, Lorentz
Absorptionskorrektur	empirisch [6]
μ (MoK _α) (cm ⁻¹)	227,0
R-Wert	0,077
Benutzte Programme	
Lösung der Struktur	SHELXS-86 [7]
Verfeinerung der Struktur	SHELX-76 [8]

Tab. I. Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von Na₃Ga₈Sn₃.

Formel	Na ₃ Ga ₈ Sn ₃
Gitterkonstanten	$a = 1532,7(7)$ pm, $b = 890,7(6)$ pm, $c = 1224,9(8)$ pm, $\beta = 129,6(2)^\circ$
Raumgruppe	C2/m
Dichte röntg. (g/cm ³)	5,07
Volumen der Elementarzelle (pm ³)	1288,42·10 ⁶
Zahl der Formeleinheiten	4

Tab. II. Kristallographische Daten der Verbindung Na₃Ga₈Sn₃ [11].

Atomparameter und Temperaturfaktoren

	x	y	z	U _{iso}
2,5 Sn 1 auf	0,3999(1)	0	0,4789(2)	120(3)
1,5 Ga 1 auf	0,3999(1)	0	0,4789(2)	120(3)
3,4 Sn 2 auf	0,3815(1)	1/2	0,4210(2)	163(3)
0,6 Ga 2 auf	0,3815(1)	1/2	0,4210(2)	163(3)
4,6 Sn 3 auf	0,3533(1)	0,2655(1)	0,5412(1)	128(2)
3,4 Ga 3 auf	0,3533(1)	0,2655(1)	0,5412(1)	128(2)
1,1 Sn 4 auf	0,2269(2)	1/2	0,1177(2)	107(3)
2,9 Ga 4 auf	0,2269(2)	1/2	0,1177(2)	107(3)
4,0 Ga 5 auf	0,3497(2)	1/2	0,0377(2)	110(4)
4,0 Ga 6 auf	0,2055(2)	0	0,2165(2)	94(4)
8,0 Ga 7 auf	0,3892(1)	0,2481(2)	0,9458(2)	111(3)
8,0 Ga 8 auf	0,5481(1)	0,6474(2)	0,2016(2)	99(3)
4,0 Na 1 auf	0,3997(9)	0	0,7560(11)	274(17)
8,0 Na 2 auf	0,3787(7)	0,2123(10)	0,2343(8)	344(15)

Der isotrope Temperaturfaktor ist definiert als: $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \delta / \lambda^2)$.

Strukturbeschreibung

Wie Abb. 1 zeigt, wird die Kristallstruktur der Verbindung Na₃Ga₈Sn₃ von zwei verschiedenen Strukturelementen geprägt: von ausschließlich aus Ga-Atomen gebildeten Ikosaedern und von gewissen Sechsecknetzen, in denen Ga- und Sn-Atome im Verhältnis 2:3 statistisch verteilt sind. In den Ga-Ikosaedern liegen die Ga–Ga-Abstände zwischen

262,7(3) und 274,9(3) pm, die Ikosaederwinkel weichen mit 57,7(1)° bis 62,2(1)° nicht sehr weit von ihrem idealen Wert von 60° ab. Die Ikosaeder sind in bezug auf die Zentren der darüber und darunter liegenden Ga/Sn-Sechsecknetze so positioniert, daß sie mit diesen über je sechs Kontakte mit Abständen von 259,5(2) bzw. 264,5(3) pm direkt verknüpft sind. Die verbleibenden sechs Ga-Atome eines jeden

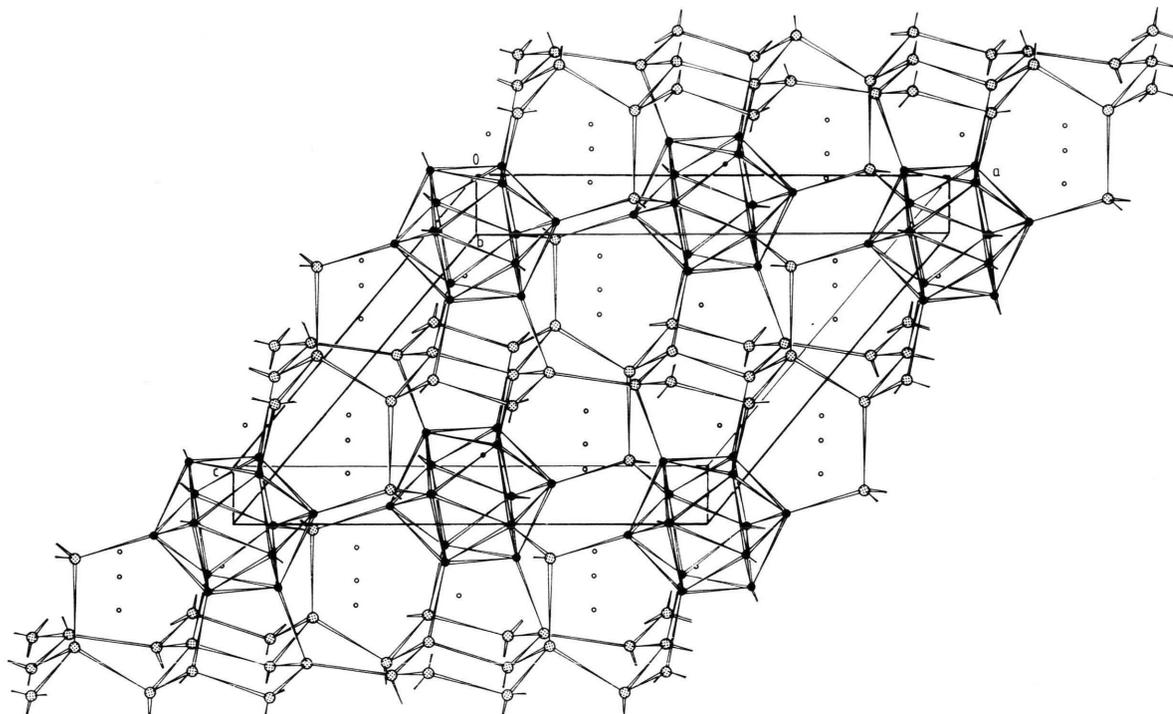


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{Ga}_8\text{Sn}_3$. Kleine Kreise: Na, schwarze Kreise: Ga, gepunktete Kreise: Ga/Sn.

Ikosaeders sind jeweils an zusätzliche Ga/Sn-Atome gebunden, die ihrerseits an drei benachbarte Ikosaeder und über eine vierte Koordinationsstelle an das Sechsecknetz gebunden sind. Dadurch werden die Maschen des Netzes, über deren Zentren keine Ikosaeder liegen, aus der Sessel- in eine „Twist“-Form gezwungen, während die Maschen, die mit darüber bzw. darunter liegenden Ikosaedern verknüpft sind, mit Diederwinkeln von $43,2^\circ$ und $56,7^\circ$ Sesselkonformation aufweisen. In Richtung $[010]$ sind jeweils gleichartige Maschen aneinanderkondensiert, senkrecht zur a, b -Ebene sind die Netze so gestapelt, daß jeweils gleiche Konformere übereinander liegen. Ober- und unterhalb der Zentren der verzerrten Sechsringe befinden sich ausschließlich Natriumatome, während ober- und unterhalb der Zentren der nahezu unverzerrten Sechsecknetzmaschen Natriumatome und Ikosaeder abwechseln.

Alle an Ikosaedern nicht beteiligten Ga/Sn-Atome sind jeweils tetraedrisch von Ga- bzw. Ga/Sn-Atomen koordiniert, während jedes Ga-Atom der Ikosaeder

von fünf Ga-Atomen und einem Ga/Sn-Atom koordiniert ist.

Die Natriumatome werden von sechs Ga-Atomen der Ikosaeder und fünf Ga/Sn-Atomen der Sechsecknetze im Abstand von $312,5(8)$ bis $368,3(8)$ pm umgeben.

Diskussion

Ikosaederverbände aus Ga-Atomen werden in den Strukturen der Verbindungen $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$, RbGa_7 , $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$ und auch in der erst kürzlich beschriebenen Verbindung $\text{Na}_y\text{Mg}_{5-x}\text{Ga}_9$ [9] beobachtet. Die Ikosaeder lassen sich nach Wade [10] als Elektronenmangelverbände mit 26 Gerüstelektronen verstehen, die durch „exo-bonds“, die den Charakter von Einfachbindungen haben, über zusätzliche Ga-Atome zu Raumnetzen verknüpft werden. Diese verknüpfenden Ga-Atome können, wie nun die Strukturbestimmung an $\text{Na}_3\text{Ga}_8\text{Sn}_3$ (= $\text{Na}_6\text{Ga}_{16}\text{Sn}_6$) zeigt, zum Teil durch Sn-Atome ersetzt werden. Rechnet man den

Ikosaedern wie in den binären Verbindungen 26 Gerüstelektronen und damit eine zweifach negative Formalladung zu, so resultieren bei sechs Na-Atomen (in der erweiterten Formeleinheit) 4 negative Ladungen für den die Ga-Ikosaeder verknüpfenden $[\text{Ga}_4\text{Sn}_6]^{4-}$ -Sechsecknetzverband. In diesem Verband sind alle Atome vierbindig, so daß Sn- und einfach negativ geladene Ga-Atome, als nunmehr zu den Elementen der vierten Hauptgruppe isostere Teilchen, die Ikosaeder zu einem Raumnetz ver-

knüpfen. Die Verbindung $\text{Na}_3\text{Ga}_8\text{Sn}_3$ läßt sich somit als eine elektrovalente Verbindung auffassen, deren Anionenteilgitter nach den Valenzregeln der Clusterverbindungen in Kombination mit dem Zintlkonzept als $\{[\text{Ga}_{12}]^{2-}[\text{Ga}_4\text{Sn}_6]^{4-}\}$ zu verstehen ist.

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

-
- [1] U. Frank-Cordier, G. Cordier und H. Schäfer, Z. Naturforsch. **37b**, 119 (1982).
[2] U. Frank-Cordier, G. Cordier und H. Schäfer, Z. Naturforsch. **37b**, 127 (1982).
[3] R. G. Ling und C. Belin, Acta Crystallogr. **B38**, 290 (1982).
[4] C. Belin, Acta Crystallogr. **B37**, 2060 (1981).
[5] C. Belin und R. G. Ling, J. Solid State Chem. **45**, 290 (1982).
[6] DIFABS: An Empirical Method for Correcting Diffractometer Data for Absorption Effects N. Walker und D. Stuart, Acta Crystallogr. **A39**, 158 (1983).
[7] SHELXS-86: G. M. Sheldrick, in: G. M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard (eds): Crystallographic Computing 3, pp. 175–189, Oxford University Press (1985).
[8] SHELX-76: G. M. Sheldrick, SHELX-76 Programmsystem, Univ. Cambridge, Cambridge (England) (1976), unveröffentlicht.
[9] R. Nesper, Angew. Chem. **101**, 99 (1989).
[10] K. Wade, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **18**, 11 (1976).
[11] Weitere Angaben zu den Strukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53853, der Autoren und des Zeitschriftenzitats bezogen werden.