

$K_{20}Ga_6Sb_{12,66}$ und $K_{20}Ga_6As_{12,66}$, Verbindungen mit zu $B_3O_6^{3-}$ isostrukturellen Anionen $Ga_3Sb_6^{9-}$ und $Ga_3As_6^{9-}$

$K_{20}Ga_6Sb_{12,66}$ and $K_{20}Ga_6As_{12,66}$, Compounds with $Ga_3Sb_6^{9-}$ - and $Ga_3As_6^{9-}$ -Anions Isostructural to $B_3O_6^{3-}$

Gerhard Cordier* und Harald Ochmann

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

Z. Naturforsch. **45b**, 277–282 (1990); eingegangen am 5. Oktober 1989

Crystal Structure, Zintl Phases

The compounds $K_{20}Ga_6Sb_{12,66}$ and $K_{20}Ga_6As_{12,66}$ have been prepared from the elements and the crystal structures were determined by single crystal X-ray diffraction $a = 1780.0(5)$, $(1678.0(5))$ pm, $c = 543.8(2)$, $(524.5(2))$ pm, $P6_3/m$, $Z = 4$. The structures contain oligomeric anions $Ga_3Sb_6^{9-}$ and $Ga_3As_6^{9-}$, which are isoelectronic to $B_3O_6^{3-}$.

Einleitung

Die Oxoanionen der Erdmetalle enthalten das Zentralatom in der bevorzugten Koordinationszahl vier. Nur beim Bor wird auch eine kleinere Koordinationszahl mit trigonal planarer Anordnung beobachtet. Mit der Darstellung von $K_{20}Ga_6Sb_{12,66}$ und $K_{20}Ga_6As_{12,66}$ gelang es uns nun, durch isosteren Ersatz von Sauerstoff durch As^- bzw. Sb^- die oligomeren, dreikernigen Anionen $Ga_3Sb_6^{9-}$ und $Ga_3As_6^{9-}$ zu erhalten. Die Galliumatome sind hier trigonal planar koordiniert.

Darstellung

Zur Darstellung der Verbindungen $K_{20}Ga_6Sb_{12,66}$ und $K_{20}Ga_6As_{12,66}$ wurden Gallium und Antimon bzw. Arsen in stöchiometrischen Verhältnissen mit einem geringen Überschuß an Kalium unter Argon in einer Handschuhbox in vorgetrocknete Korundtiegel eingewogen. Die Proben wurden unter Schutzgas langsam mit 100 K/h auf 570 K aufgeheizt und bei dieser Temperatur ca. 2 Stunden belassen. Danach wurde mit gleicher Rate auf 1300 K erhitzt, wobei überschüssiges Kalium aus dem System abdampft. Die Antimonverbindung wurde mit 100 K/h, die Arsenverbindung mit 50 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Es entstanden kompakte Reguli, die im Falle der Antimonverbindung rötlich durchscheinende Leisten enthielten. Beide Verbindungen werden an

feuchter Luft innerhalb von Sekunden vollständig hydrolysiert und reagieren mit Wasser explosionsartig. Die Proben wurden daher unter Schutzgas geöffnet, die erhaltenen Reguli zerkleinert und unter schweres, getrocknetes Paraffinöl gebracht, wodurch sie für kurze Zeit auch ohne Inertgasatmosphäre zu handhaben waren.

Strukturbestimmungen

Drehkristall- und Weissenberg- (CuK_α) sowie Buerger-Präzessionsaufnahmen (MoK_α) zeigten für beide Verbindungen ein primitives Gitter hexagonaler Symmetrie der Laueklasse $6/m$ mit der serialen Interferenzbedingung: Reflexe $(000l)$ nur vorhanden für $l = 2n$. Damit sind die Raumgruppen $P6_3$ und $P6_3/m$ verträglich. Länger belichtete Aufnahmen mit monochromatischer Strahlung lieferten keine Hinweise auf das Vorliegen von Überstrukturen. Die Gitterkonstanten wurden mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Philips PW1100, MoK_α , Graphitmonochromator) aus den Winkelwerten von jeweils 25 ausgewählten Reflexen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Für die Bestimmung der Atomkoordinaten wurden im Winkelbereich von $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ im Falle der Antimonverbindung die Intensitäten von 3070 Reflexen und im Falle der Arsenverbindung im Winkelbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ die Intensitäten von 2578 Reflexen vermessen ($\theta/2\theta$ -scan). Die Absorption wurde in beiden Fällen durch eine der Kristallgestalt angenäherte Polyederkorrektur berücksichtigt. Nach den üblichen winkelabhängigen Korrekturen und

* Sonderdruckanforderungen an Dr. Gerhard Cordier.

der Mittelung über symmetrieäquivalente Reflexe verblieben 1044 unabhängige F^2 -Werte mit $F^2 > 3\sigma(F^2)$ für $K_{20}Ga_6Sb_{12,66}$ bzw. 762 für $K_{20}Ga_6As_{12,66}$. Die Lösung der Struktur von $K_{20}Ga_6Sb_{12,66}$ gelang in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P6_3/m$ über statistische Phasenbe-

stimmungsmethoden [1] mit nachfolgenden Fourier- und Differenzfouriersynthesen [2] und führte in diesem Stadium der Strukturbestimmung zu einer Stöchiometrie $K_{20}Ga_6Sb_{12}$. Da nach den Gitterkonstanten (Tab. I), der Symmetrie und dem Verlauf der Reflexintensitäten die Arsenverbin-

Tab. I. Kristallographische Daten, Angaben zur Strukturbestimmung sowie Lage- und thermische Parameter von $K_{20}Ga_6Sb_{12,66}$ und $K_{20}Ga_6As_{12,66}$ [12]. (In Klammern die Standardabweichungen für die letzten angegebenen Stellen, U-Werte in pm^2 . Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als: $\exp[-2\pi^2[(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} + \dots]]$.)

Diffraktometer:	Vierkreis Philips PW 1100, MoK $_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator				
Kristallsystem:	hexagonal, Raumgruppe P6 $_3$ /m, Nr. 176				
Gitterkonstanten [pm]:	jeweils aus den Winkelwerten von 25 ausgewählten, zentrierten Reflexen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate				
	K $_{20}$ Ga $_6$ Sb $_{12,66}$		K $_{20}$ Ga $_6$ As $_{12,66}$		
	$a = 1780,0(5)$		$1678,0(5)$		
	$c = 543,8(2)$		$524,5(2)$		
V [10 6 pm 3]	$= 1492,14$		$1278,97$		
Dichte (rö) [g/cm 3]	$= 3,05$		$2,79$		
Zahl der Formeleinheiten	$=$	4			
Kristallgröße (mm):	0,05 · 0,2 · 0,1		0,2 · 0,1 · 0,1		
Abtastverfahren:		$\theta/2\theta$			
Reflexe (5° ≤ 2θ ≤ 60°55°):	1529		1356		
Zahl der Reflexe, F 2 ≤ 3σ(F 2):	485		594		
Zahl der verfeinerten Parameter:		41			
Korrekturen:	Absorption, Polarisierung, Lorentz				
Absorptionskorrektur:	Flächenabsorptionskorrektur [2]				
μ(MoKα) [cm $^{-1}$]:	98,5		134,5		
R-Wert:	0,09		0,10		
Benutzte Programme					
Lösung der Struktur:	MULTAN 78 [1]				
Verfeinerung der Struktur:	SHELX 76 [2]				
Quelle der zur Rechnung verwendeten Atomformfaktoren: International Tables					
	K $_{20}$ Ga $_6$ Sb $_{12,66}$	K $_{20}$ Ga $_6$ As $_{12,66}$	K $_{20}$ Ga $_6$ Sb $_{12,66}$	K $_{20}$ Ga $_6$ As $_{12,66}$	
2 K 1 auf 2c	$x = 1/3$	1/3	6 K 3 auf 6h	$x = 0,2732(5)$	0,2774(5)
	$y = 2/3$	2/3		$y = 0,8801(5)$	0,8850(5)
	$z = 1/4$	1/4		$z = 1/4$	1/4
	U $_{11} = 410(47)$	319(42)		U $_{11} = 345(40)$	372(42)
	U $_{22} = 410(47)$	319(42)		U $_{22} = 347(40)$	305(37)
	U $_{33} = 276(76)$	388(75)		U $_{33} = 255(43)$	200(32)
	U $_{12} = 205(24)$	159(21)		U $_{12} = 159(34)$	184(35)
	U $_{23} = U_{13} = 0$			U $_{23} = U_{13} = 0$	
6 K 2 auf 6h	$x = 0,5480(5)$	0,5470(5)	6 K 4 auf 6h	$x = 0,8058(8)$	0,8045(7)
	$y = 0,9355(5)$	0,9368(5)		$y = 0,9935(7)$	0,9907(6)
	$z = 1/4$	1/4		$z = 1/4$	1/4
	U $_{11} = 379(40)$	320(38)		U $_{11} = 597(64)$	584(60)
	U $_{22} = 301(36)$	216(34)		U $_{22} = 365(48)$	338(45)
	U $_{33} = 231(39)$	219(32)		U $_{33} = 573(68)$	522(56)
	U $_{12} = 228(33)$	102(31)		U $_{12} = 160(46)$	158(44)
	U $_{23} = U_{13} = 0$			U $_{23} = U_{13} = 0$	

6 Ga I auf 6 h	x	= 0,5036(2)	0,5054(2)	6 Sb 2 (As 2) auf 6 h	x	= 0,3414(1)	0,3455(2)
	y	= 0,2236(2)	0,2248(2)		y	= 0,1139(1)	0,1179(2)
	z	= 1/4	1/4		z	= 1/4	1/4
	U_{11}	= 165(15)	162(15)		U_{11}	= 187(9)	160(14)
	U_{22}	= 197(15)	176(16)		U_{22}	= 212(10)	175(15)
	U_{33}	= 222(16)	131(14)		U_{33}	= 225(11)	223(15)
	U_{12}	= 77(13)	67(13)		U_{12}	= 76(8)	45(12)
	$U_{23} = U_{13} = 0$				$U_{23} = U_{13} = 0$		
6 Sb 1 (As 1) auf 6 h	x	= 0,6113(1)	0,6116(2)	0,66(2) Sb 3 (As 3) auf 2 b	x	= 0	0
	y	= 0,1627(1)	0,1656(2)		y	= 0	0
	z	= 1/4	1/4		z	= 0	0
	U_{11}	= 183(9)	189(14)		U_{11}	= 6(21)	–251(20)
	U_{22}	= 159(9)	148(14)		U_{22}	= 6(21)	–251(20)
	U_{33}	= 269(11)	239(15)		U_{33}	= 3535(306)	1948(250)
	U_{12}	= 86(8)	97(12)		U_{12}	= 3(10)	–125(10)
	$U_{23} = U_{13} = 0$				$U_{23} = U_{13} = 0$		

dung als zu $K_{20}Ga_6Sb_{12,66}$ isotyp angenommen werden konnte, wurden hier die Atomparameter der Antimonverbindung als Startwerte zur Strukturverfeinerung benutzt. Differenzfouriersynthesen lieferten in beiden Fällen Restelektronendichten in 0,0,0 bzw. 0,0,1/2 (Lage 2b), die für die Antimonverbindung mit $17 \text{ e}/\text{\AA}^3$ höher lagen als für die Arsenverbindung mit $10 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Aus chemischen Überlegungen (siehe Diskussion) und in Übereinstimmung mit den Rechnungen folgte, daß diese Maxima von Sb- bzw. As-Atomen herrühren, die die Lage 2b statistisch zu 1/3 besetzen. Der Zuverlässigkeitsfaktor verbesserte sich bei entsprechender Behandlung der Antimonverbindung signifikant um 0,041 und um 0,059 im Falle der Arsenverbindung. Alle Atomparameter wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert, wobei die Temperaturfaktoren aller Atome anisotrop behandelt wurden. Dabei zeigte sich, daß in beiden Fällen für die Atome der statistisch besetzten Lage 2b neben sehr kleinen Werten von U_{11} und U_{22} ein extrem hoher Wert für U_{33} erhalten wird. Ein Schnitt durch die Fouriersynthese bei $x = 0$ zeigt in z -Richtung für diese Lage keine voneinander getrennten Elektronendichtemaxima. Da jedoch bis zu 4 Tage belichtete Drehkristallaufnahmen (s.o.) mit monochromatischer Strahlung (MoK_α) weder Überstrukturreflexe noch diffuse Streuung zeigten, die zu einer Vervielfachung der Elementarzelle in c führen würden, wurde die Verfeinerung des Strukturmodells bei diesem Stand

belassen, zumal auch Splitmodelle keine Verbesserung brachten. Die relativ hohen Werte der Richtigkeitsquotienten von .09 ($K_{20}Ga_6Sb_{12,66}$) und .10 ($K_{20}Ga_6As_{12,66}$) sind auf die beginnende Zersetzung während der Messung und die dadurch unvollständig korrigierte Absorption zurückzuführen. In Tab. I sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Strukturbeschreibung und Diskussion

In den Verbindungen $K_{20}Ga_6Sb_{12,66}$ und $K_{20}Ga_6As_{12,66}$ (Abb. 1) werden alle Galliumatome trigonal planar von 3 Sb(As)-Atomen im Bereich von 255,2 pm bis 263,2 pm (236,7 pm bis 244,2 pm) umgeben, die Winkel liegen zwischen $117,9^\circ$ und $124,6^\circ$ bzw. $117,3^\circ$ und $123,9^\circ$ (Tab. II). Je drei dieser $GaSb_3(GaAs_3)$ -Einheiten werden über gemeinsame Sb(As)-Atome zu ebenen Sechseringen verbunden. Die Abstände im Ring stimmen mit 261,9 pm und 263,2 pm (243,6 pm und 244,2 pm) sehr gut mit der Summe der kovalenten Tetraederradien von 262 pm (244 pm) nach Pauling [3] überein. Der Abstand zu den terminalen Sb(As)-Atomen ist mit 255,2 pm (236,7 pm) deutlich kürzer als die Summe der kovalenten Tetraederradien, es errechnet sich nach Pauling [3] ein Bindungsgrad von 1,27 (1,29). Dieser hohe Bindungsgrad deutet auf das Vorliegen von Doppelbindungsanteilen und macht damit die ungewöhn-

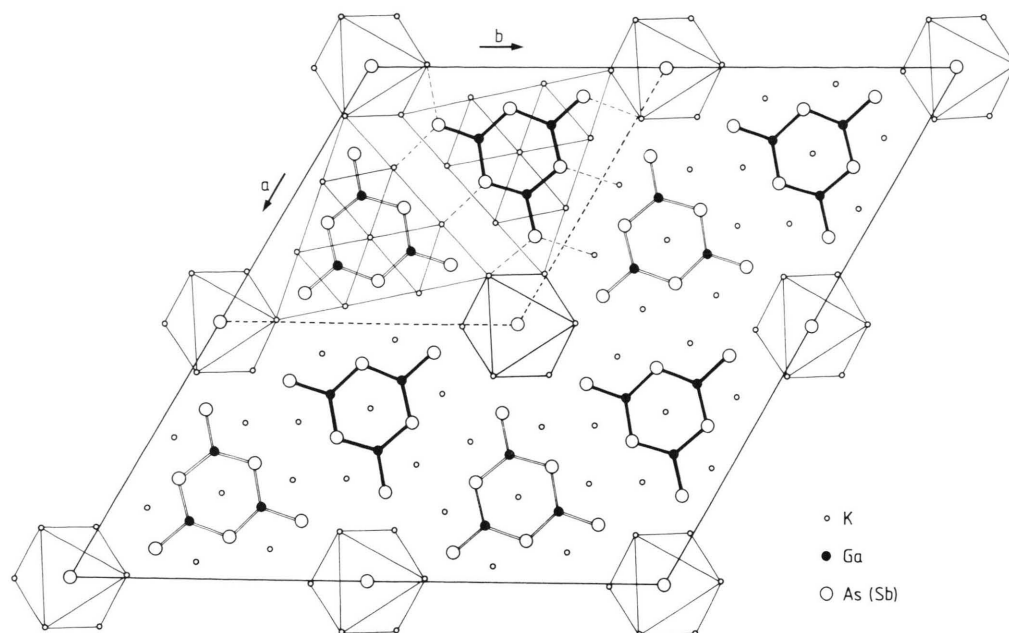


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur der Verbindungen $K_{20}Ga_6Sb_{12,66}$ und $K_{20}Ga_6As_{12,66}$ mit Blickrichtung entlang $[001]$. Unterschiedliche Strichstärken markieren die um $1/2$ in c versetzten Anionen. Die Verbindungslinien zwischen den K-Atomen dienen zur Verdeutlichung der Oktaeder und trigonalen Prismen. Die Elementarzelle sowie die an Sb2 zusätzlich koordinierten K-Atome (s. Text) sind mit unterbrochenen Linien hervorgehoben.

liche trigonal-planare Koordination an den Galliumatomen verständlich.

Die Kaliumatome bilden trigonale Prismen, von denen jeweils sechs über gemeinsame Flächen zu großen, hexagonalen Säulen längs $[001]$ verknüpft sind, an die drei weitere Prismensäulen über gemeinsame Flächen geknüpft sind. Alle Zentren dieser trigonalen Prismen werden von den Atomen des $Ga_3Sb_6^{9-}$ -Anions besetzt. In der Elementarzelle sind zwei dieser Säulen um $1/2$ in Richtung $[001]$ gegeneinander versetzt. Dadurch erhalten die verbrückenden Sb(As)-Atome ein, die endständigen Sb(As)-Atome zwei zusätzliche Kaliumatome (361,5 (342,8) pm; 366,6 (351,0) und 370,7 (348,0) pm) über den Prismenflächen ihrer Koordinationspolyeder, und es werden um den Nullpunkt der Elementarzelle verzerrte Kaliumoktaeder gebildet. Diese sind über gemeinsame Flächen zu Strängen in Richtung $[001]$ verknüpft, und enthalten in ihren Zentren die fehlgeordneten Sb^{3-} -

Ionen ($1/3$ -Besetzung). In Abb. 1 sind diese Oktaeder wie auch die Prismensäulen zur Verdeutlichung eingezeichnet.

Trigonal planare Koordination um Ga-Atome findet man auch in den Verbindungen K_2GaSb_2 [4], Rb_2GaAs_2 [5] und Cs_2GaSb_2 [6]. Hier werden die $GaAs_3$ - bzw. $GaSb_3$ -Einheiten jedoch über As–As-Bindungen und gemeinsame As- bzw. Sb-Atome weiter verknüpft. Dagegen zeigen die Strukturen entsprechender Natriumverbindungen mit eng benachbarter Stöchiometrie, wie $Na_7Ga_2Sb_5$ und Na_3InAs_2 , tetraedrische Ga- bzw. In-Koordination. Ebenso findet man in vergleichbaren Erdalkaliverbindungen wie z. B. $Ca_5Ga_2Sb_6$, Ba_3GaSb_3 oder $Sr_3In_2As_4$ [7] ausschließlich tetraedrisch koordinierte Erdmetallatome. Die trigonal planare Koordination der Galliumatome scheint damit durch ein großes Radienverhältnis Alkali/Element(V) und Alkali/Erdmetall begünstigt zu werden. Daneben trägt offensichtlich auch

Tab. II. Wichtige Atomabstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) in den Kristallstrukturen der Verbindungen $K_{20}Ga_6Sb_{12,66}$ und $K_{20}Ga_6As_{12,66}$. Die maximalen Standardabweichungen für die Abstände betragen für K–K: 2,1 pm, K–Ga: 1,5 pm, K–Sb: 1,2 pm, K–As: 1,2 pm, Ga–As: 0,5 pm, Ga–Sb: 0,4 pm, die Standardabweichungen für Winkelangaben betragen maximal 0,3 $^\circ$.

$K_{20}Ga_6Sb_{12,66}$ Atomabstände/Winkel		$K_{20}Ga_6As_{12,66}$ Atomabstände/Winkel	
Ga 1–Sb 2	255,2	Ga 1–As 2	236,7
–Sb 1	261,9	–As 1	243,6
–Sb 1	263,2	–As 1	244,2
Sb 2–Ga 1–Sb 1	117,9	As 2–Ga 1–As 1	118,3
Sb 2–Ga 1–Sb 1	117,6	As 2–Ga 1–As 1	117,8
Sb 1–Ga 1–Sb 1	124,6	As 1–Ga 1–As 1	123,9
Sb 1–Ga 1	261,9	As 1–Ga 1	243,6
–Ga 1	263,2	–Ga 1	244,2
Ga 1–Sb 1–Ga 1	115,4	Ga 1–As 1–Ga 1	116,1
Sb 2–Ga 1	255,2	As 2–Ga 1	236,7
K 1–Ga 1	373,6 6 ×	K 1–Ga 1	354,7 6 ×
–Sb 1	382,0 6 ×	–As 1	361,2 6 ×
K 2–Sb 1	361,5	K 2–As 1	342,8
–Sb 1	367,9 2 ×	–As 1	351,3 2 ×
–Ga 1	369,5 2 ×	–Ga 1	355,2 2 ×
–Sb 2	371,1 2 ×	–As 2	355,4 2 ×
–K 4	417,0	–K 4	394,7
K 3–Sb 2	369,7 2 ×	K 3–As 2	354,3 2 ×
–Sb 2	370,7	–As 2	348,0
–Sb 1	371,0 2 ×	–As 1	355,7 2 ×
–Ga 1	371,2 2 ×	–Ga 1	359,5 2 ×
K 4–Sb 2	359,2 2 ×	K 4–As 2	345,6 2 ×
–Sb 3	366,2 2 ×	–As 3	346,3 2 ×
–Sb 2	366,6	–As 2	351,0
–K 2	417,0	–K 2	394,7

der Verband trigonaler Prismen von Kationen zur Stabilisierung der planaren Baugruppen bei, denn vergleichbare Koordinationen finden sich auch in den Strukturen der erst kürzlich charakterisierten Verbindungen Cs_5SiP_3 und Cs_5SiAs_3 sowie ihrer Ge-Homologen, in denen isolierte trigonal planare SiX_3^{5-} -Anionen ($X = P, As$) vorliegen [8].

Die Verbindungen $K_{20}Ga_6Sb_{12,66}$ ($K_{20}Ga_6As_{12,66}$) lassen sich mit der Formulierung $20 K^+ + 2 [Ga_3Sb_6]^{9-} + 2/3 Sb^{3-}$ als elektrovalente Verbindungen auffassen und den Zintlphasen zuordnen. Die $Ga_3Sb_6^{9-}$ -($Ga_3As_6^{9-}$)-Anionen sind isoster zu den Anionen der α -Metaborsäure [9] sowie den Metathioboratanionen von $Na_3B_3S_6$ und $K_3B_3S_6$ [10, 11].

Herrn Prof. Dr. R. Kniep danken wir für anregende Diskussionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt für Ihre finanzielle Unterstützung.

- [1] P. Main, S. E. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq und M. M. Woolfson, University of York (England) (1978), unveröffentlicht in Verbindung mit T. Debaerdemaeker und M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr.* **A 39**, 193 (1983).
- [2] SHELX-76: G. M. Sheldrick, SHELX-76 Programmsystem, Univ. Cambridge, Cambridge (England) (1976), unveröffentlicht.
- [3] L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim (1964).
- [4] G. Cordier, H. Ochmann und H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* **119**, 291 (1986).
- [5] Publikation, in Vorbereitung.
- [6] G. Cordier, H. Ochmann und H. Schäfer, III. European Conference on Solid State Chemistry, Regensburg 29. 5.–31. 5. 1986.
- [7] G. Cordier, H. Schäfer und M. Stelter, *Z. Naturforsch.* **41b**, 1416 (1986); G. Cordier, H. Schäfer und M. Stelter, *Z. Naturforsch.* **40b**, 1100 (1985); G. Cordier, H. Schäfer und M. Stelter, *Z. Naturforsch.* **40b**, 5 (1985).
- [8] B. Eisenmann, J. Klein und M. Somer, *Angew. Chem.* **102**, 92 (1990).
- [9] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **7**, 305 (1954); B. M. Craven, *Acta Crystallogr.* **20**, 214 (1966).
- [10] H. Dierks, Dissertation, Univ. Kiel (1975).
- [11] B. Krebs und H. Dierks, *Acta Crystallogr.* **A 31**, 66 (1975).
- [12] Weitere Einzelheiten zur Strukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54264, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.