

Na₅HfAs₃, eine neue Zintl-Phase mit kantenverknüpften HfAs₄-Doppeltetraedern

Na₅HfAs₃, a New Zintl Compound With Two HfAs₄-Tetrahedra Sharing a Common Edge

Arnold Adam und Hans-Uwe Schuster*

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

Z. Naturforsch. **45b**, 559–562 (1990);
eingegangen am 23. Oktober 1989

Zintl Compound, Preparation, Crystal Structure

The new compound Na₅HfAs₃ crystallizes in a Na₅SiP₃ type structure (monoclinic system, space group P2₁/n (Nr. 14)) with the lattice constants: $a = 1384.4(1)$ pm, $b = 754.9(1)$ pm, $c = 843.3(1)$ pm, $\beta = 89.63(1)^\circ$. Two HfAs₄-tetrahedra are connected by a common edge to form (Hf₂As₆)¹⁰⁻-anions.

Einleitung

Bei unseren Untersuchungen intermetallischer Dreistoffsysteme A/B/X mit A = Alkalimetall, B = Übergangsmetall der 4. Nebengruppe und X = Element der 5. Hauptgruppe konnte im System Natrium–Hafnium–Arsen eine ternäre Verbindung der Zusammensetzung Na₅HfAs₃ dargestellt werden. Sie kristallisiert wie Na₅SiP₃ und Na₅GeP₃ [1], Na₅SnAs₃ und K₅SnSb₃ [2] im monoklinen Na₅SiP₃-Typ. Mit der neuen Zintl-Phase Na₅HfAs₃ liegt ein weiterer Hinweis vor, daß auch in diesen wenig untersuchten Systemen Verbindungen existieren, bei denen das Isosterieprinzip zur Interpretation von Bindigkeit und Ladung der Atome zu diskutieren ist [3].

Experimentelles

Präparative Angaben

Die Verbindung konnte direkt aus den Elementen (Na:Hf:As = 5:1:3) dargestellt werden. Allerdings waren die Reaktionsprodukte auch bei Variation der Elementeinwaagen immer schwach durch Natriumarsenide verunreinigt, auf eine Elementaranalyse und Dichtebestimmung wurde deshalb verzichtet. Die Umsetzungen erfolgten in ver-

schweißten Tantaltiegeln oder in Korundtiegeln, die unter Argon in Quarzampullen eingeschmolzen waren. Die Elementgemenge wurden innerhalb von 4 h auf 650 °C aufgeheizt, nach einer zwei-stündigen Verweilzeit 1 h lang auf 800 °C erhitzt und anschließend 15 h bei 600 °C nachgetempert. Es entstanden sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche bläulich-graue Pulver, aus denen unter absolutem schwerem Paraffinöl für eine Strukturuntersuchung geeignete Einkristalle ausgelesen werden konnten.

Röntgenographische Untersuchungen

Drehkristall- und Präzessionsaufnahmen ergaben für die neue Verbindung monokline Symmetrie, wobei Reflexe $h0l$ für $h+l \neq 2n$ ausgelöscht sind. Zusätzlich trat noch die serielle Bedingung auf: Reflexe $0k0$ nur vorhanden für $k = 2n$. Wie für die im Na₅SiP₃-Typ [1] kristallisierenden Verbindungen kommt auch hier allein die Raumgruppe P2₁/n in Betracht. Um die neue Verbindung in anschauliche Beziehung zu den bekannten setzen zu können, wurde auf eine Transformation in die Standardaufstellung P2₁/c verzichtet.

Die mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius, Graphitmonochromator, variabler $\omega/2\theta$ -scan) im Winkelbereich $2^\circ \leq \theta \leq 35^\circ$ vermessenen Reflexintensitäten wurden nach den üblichen winkelabhängigen Korrekturen zu einem Satz symmetrieunabhängiger Strukturamplituden reduziert (3600 Meßwerte, $R_{\text{merk}} = 0,065$) [4]. Die Positionen der Hafniumatome wurden über eine Patterson-Synthese ermittelt, die der anderen Atome sukzessiv mittels Fouriermethoden [5]. Die Atomlagen und anisotrop aufgespaltenen Temperaturfaktoren wurden in mehreren full-matrix least-squares Zyklen optimiert. Wegen der geringen Größe des vermessenen Einkristalls (mittlerer Durchmesser < 0,05 mm) wurde auf die Durchführung von Absorptionskorrekturen verzichtet. Der ungewichtete R -Wert resultierte zu $R = 0,057$, der nach dem Wichtungsschema $w = 1/\sigma^2(F_o)$ gewichtete R -Wert zu $R_w = 0,036$. Abschließend durchgeführte Differenzfourier-Synthesen waren konturlos. In den Tab. I und II sind die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse zusammengestellt.

Strukturbeschreibung

Charakteristisches Strukturmerkmal von Na₅HfAs₃ ist die Ausbildung verzerrter HfAs₄-Tetraeder, die über eine gemeinsame Kante zu Doppeltetraedern verknüpft und durch Natriumatome

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H.-U. Schuster.

Tab. I. Strukturdaten von Na₅HfAs₃.

Formel	Na ₅ HfAs ₃								
Kristallsystem	monoklin								
Raumgruppe	P2 ₁ /n (Nr. 14)								
Gitterkonstanten [pm]	$a = 1384,4(1)$ $b = 754,9(1)$ $c = 843,3(1)$ $\beta = 89,63(1)^\circ$								
Volumen der Elementarzelle	$V_{EZ} = 881,30 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$								
Zellbesetzung	$Z = 4$								
Dichte theor. [g·cm ⁻³]	$D_{R\ddot{o}} = 3,91$								
Meßdaten (symmetrieunabhängig)	3600								
Meßdaten mit $ F_o > 4\sigma(F_o)$	2029								
Zahl der verfeinerten Parameter	83								
R_{merg} (nach SHELX)	0,068								
$R(\text{aniso})$ (nach X-Ray)	0,057								
$R_w(\text{aniso})$ (nach X-Ray)	0,036								
Lageparameter und Temperaturfaktoren [pm ²]									
alle Atome auf der Lage 4e ($x, y, z; 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z; -x, -y, -z; 1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$)									
Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Hf	0,4140(1)	0,1415(1)	0,9253(1)	117(2)	120(3)	87(2)	6(3)	– 8(2)	4(3)
As 1	0,4296(1)	0,7940(2)	0,9130(2)	151(7)	131(7)	113(7)	– 3(6)	– 24(5)	– 17(6)
As 2	0,4176(1)	0,2573(2)	0,6392(1)	171(7)	188(8)	89(6)	8(7)	– 13(5)	19(6)
As 3	0,2655(1)	0,2367(2)	0,0878(2)	156(7)	168(8)	127(6)	25(6)	11(5)	– 15(6)
Na 1	0,2625(4)	0,4917(9)	0,8204(6)	353(34)	312(42)	279(29)	135(33)	14(26)	56(30)
Na 2	0,4073(4)	0,0113(9)	0,3322(6)	333(33)	249(37)	227(28)	25(30)	– 14(24)	30(28)
Na 3	0,5851(4)	0,4725(9)	0,8195(6)	354(35)	358(40)	286(31)	– 100(35)	– 37(26)	54(33)
Na 4	0,2428(4)	0,8433(10)	0,0777(6)	265(31)	283(40)	165(27)	– 64(31)	– 26(23)	18(29)
Na 5	0,4196(4)	0,6652(10)	0,5789(6)	310(34)	356(46)	185(28)	– 50(33)	– 6(24)	60(31)

Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)].$$

Hf–Hf	344,4(2)	∠ As 1–Hf–As 1'	97,9(1)
–As 3	256,5(2)	∠ As 1–Hf–As 2	107,5(1)
–As 2	256,7(2)	∠ As 3–Hf–As 1'	109,5(1)
–As 1'	261,3(2)	∠ As 3–Hf–As 1	111,4(1)
–As 1	263,4(2)	∠ As 2–Hf–As 1'	114,6(1)
–Na 1	340,7(6)	∠ As 3–Hf–As 2	114,7(1)
–Na 2	348,1(6)	∠ Hf–As 1–Hf'	82,1(1)
As 1–Na 4	295,1(6)	As 2–Na 4	295,8(6)
–Na 5	298,4(6)	–Na 5	295,9(6)
–Na 3	302,9(7)	–Na 5	312,1(7)
–Na 3	333,6(7)	–Na 1	316,8(6)
–Na 1	334,6(7)	–Na 2	318,5(6)
–Na 2	338,4(6)	–Na 1	321,6(6)
		–Na 3	322,1(7)
Na 1–Na 5	324,6(8)	Na 2–Na 4	333,5(9)
–Na 4	343,9(9)	–Na 5	335,1(9)
		–Na 4	338,9(8)
		Na 3–Na 4	328,6(8)
		–Na 5	339,8(8)
		–Na 4	348,4(9)

Tab. II. Atomabstände [pm] unter 350 pm und wichtige Bindungswinkel [°] (Standardabweichungen in Klammern).

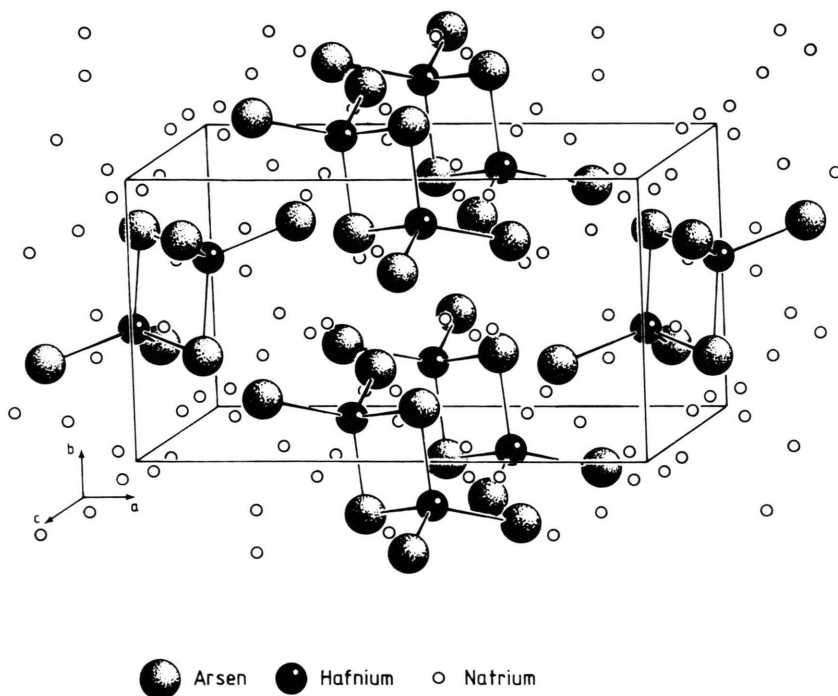


Abb. 1. Struktur der Verbindung Na_5HfAs_3 mit eingezeichneter Elementarzelle.

voneinander getrennt sind (Abb. 1). Da in dieser Teilstruktur die Hafniumatome untereinander einen Abstand von 344,4 pm aufweisen, sind signifikante Wechselwirkungen nicht anzunehmen.

Kennzeichnend für solche kantenverknüpften Polyeder (Abb. 2) sind zum einen die aufgeweite-

ten Bindungslängen von Hf zu den As-Brückenatomen, die mit 261,3 pm und 263,4 pm deutlich länger sind als zu den terminalen As-Atomen mit 256,5 pm und 256,7 pm, zum anderen die Bindungswinkel am Hf-Atom: Zwischen den verknüpfenden As-Atomen sind die Winkel mit $97,9^\circ$ am kleinsten, während die anderen $107,5^\circ$ bis $114,6^\circ$ betragen. Demgegenüber beträgt der Bindungswinkel an den verknüpfenden As-Atomen nur $82,1^\circ$.

Diskussion

Mit Na_5HfAs_3 konnte im untersuchten Dreistoffsystem A/B/X mit A = Alkalimetall, B = Übergangsmetall der 4. Nebengruppe und X = Element der 5. Hauptgruppe erstmals eine Verbindung mit kantenverknüpften BX_4 -Doppeltetraedern dargestellt werden. Eine weitere isotype Verbindung existiert offenbar auch im System Kalium-Titan-Arsen, über die in Kürze berichtet werden soll [6]. Die neue Verbindung zeigt einen den von B. Eisenmann *et al.* [1, 2] für die mit einem Element der 4. Hauptgruppe als B-Element gefundenen Verbindungen Na_5SiP_3 , Na_5GeP_3 , Na_5SnAs_3 und K_5SnSb_3 (Tab. III) vergleichbaren Aufbau. Sie ist ein erster Hinweis darauf, daß auch

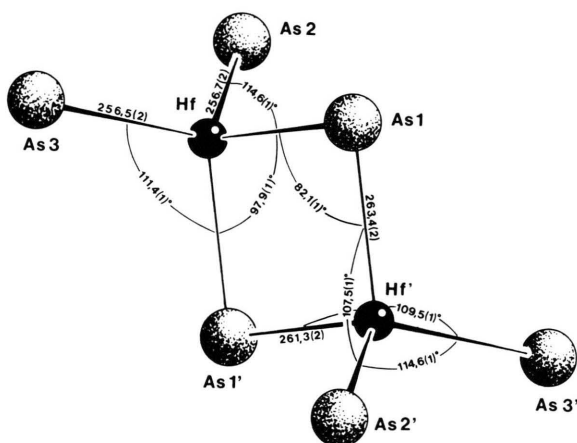


Abb. 2. Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel $[\circ]$ zwischen den Atomen in den Doppeltetraedern.

Tab. III. Verbindungen im Na_5SiP_3 -Typ.

	<i>a</i> [pm]	<i>b</i> [pm]	<i>c</i> [pm]	β [°]	Lit.
Na_5SiP_3	1312,5	732,5	791,5	90,65	[1]
Na_5GeP_3	1317,6	736,4	804,2	90,26	[1]
Na_5SnAs_3	1371,6	764,2	852,7	90,3	[2]
Na_5HfAs_3	1384,4	754,9	843,3	89,63	diese Arbeit
K_5SnSb_3	1602,2	866,5	974,9	90,0	[2]

Verbindungen mit Übergangsmetallen der 4. Nebengruppe als B-Element in der Lage sind, Strukturen zu bilden, die denen mit Hauptgruppenele-

menten analog sind. Der Begriff Isosterie bei der Deutung von Bindigkeit und Ladung der Atome in Zintl-Phasen [3], der in der Strukturchemie ternärer Verbindungen der Hauptgruppenelemente verbreitete Bestätigung findet, kann demnach auch in Verbindungen mit den genannten Nebengruppenelementen diskutiert werden.

Die Strukturdaten sind bei den Autoren hinterlegt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

- [1] B. Eisenmann und M. Somer, Z. Naturforsch. **40b**, 886 (1985).
- [2] B. Eisenmann, J. Klein und A. Hofmann, 27. Diskussionstagung der AGKr, Konstanz (1988).
- [3] H. Schäfer und B. Eisenmann, Reviews in Inorganic Chemistry Vol. **3**, 29 (1981).
- [4] G. M. Sheldrick, SHELX-76, A Program for Crys-

- tal Structure Determination, University of Cambridge (1976), unveröffentlicht.
- [5] J. M. Stewart, G. J. Kruger, H. L. Amon, C. W. Dickinson und S. R. Hall, The X-Ray System, Version of 1972. Technical Report TR-192 of the Computer Science Center, University of Maryland (1972).
- [6] J. Stuhmann, Diplomarbeit, Köln (1989).