

NOTIZEN

Darstellung und Struktur von $\text{Ba}_6\text{Sn}_2\text{P}_6$ Preparation and Crystal Structure of $\text{Ba}_6\text{Sn}_2\text{P}_6$ Brigitte Eisenmann, Hanna Jordan
und Herbert Schäfer*Abteilung II für Anorganische Chemie
im Eduard-Zintl-Institut
der Technischen Hochschule Darmstadt,
Hochschulstraße 4, D-6100 DarmstadtZ. Naturforsch. **38b**, 404–406 (1983);
eingegangen am 4. November 1982Bariumhexaphosphidohypodistannate,
Zintl Phase, Crystal StructureThe new compound $\text{Ba}_6\text{Sn}_2\text{P}_6$ crystallizes in
the monoclinic system, space group $\text{P}2_1/c$ with
lattice constants

$$\begin{aligned} a &= 883.7 \pm 0.5 \text{ pm} \\ b &= 1268.8 \pm 0.8 \text{ pm} \\ c &= 862.3 \pm 0.5 \text{ pm} \\ \beta &= 114.42 \pm 0.10^\circ. \end{aligned}$$

The compound is isotypic to $\text{K}_6\text{Sn}_2\text{Te}_6$ and
contains the $\text{Sn}_2\text{P}_6^{12-}$ -anions which are isosteric
with the $\text{Sn}_2\text{Te}_6^{6-}$ -units.

Dem Begriff der Isosterie kommt, wie an vielen Beispielen gezeigt, zur Deutung der Bindigkeit der Atome in den anionischen Teilstrukturen von Zintlphasen eine zentrale Bedeutung zu [1, 2]. Dieses Prinzip erweist sich auch bei zweikomponentigen Anionen als wertvolle Hilfe zur Erschließung neuer Verbindungen. Als Beispiel berichten wir über das Bariumhexaphosphidohypodistannat $\text{Ba}_6\text{Sn}_2\text{P}_6$, das dem $\text{K}_6\text{Sn}_2\text{Te}_6$ isotyp ist und in dem die $\text{Sn}_2\text{Te}_6^{6-}$ -Anionen durch die isosteren $\text{Sn}_2\text{P}_6^{12-}$ -Einheiten ersetzt sind.

Darstellung und Charakterisierung

Zur Darstellung wurden der Stöchiometrie entsprechende Gemische der Elemente unter Argon in Quarzampullen mit Korundinnentiegel eingewogen, diese evakuiert und abgeschmolzen. Die stark exotherme Reaktion der Komponenten miteinander blieb unter Kontrolle, wenn die Proben sehr langsam mit einem Gradienten von $1^\circ/\text{min}$ auf 400°C aufgeheizt und mindestens 24 h bei dieser Temperatur gehalten wurden. Danach wurde mit der gleichen Geschwindigkeit auf 1000°C hochgeheizt, dort etwa eine halbe Stunde belassen und dann ebenfalls sehr langsam abgekühlt. Es entstand ein metallisch glänzender Regulus, in dessen Lunkern plättchenförmige Einkristalle erkennbar waren. An feuchter Luft zersetzt sich die Verbindung sehr rasch, wobei

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Herbert Schäfer.

ein intensiver Geruch nach Phosphorwasserstoffen auftrat. Die Proben wurden daher unter trockenem, schwerem Paraffinöl gehandhabt. Die Dichte wurde an Einkristallbruchstücken nach der Pyknometermethode unter trockenem Xylol bestimmt (Tab. I).

Strukturbestimmung

Zur Strukturbestimmung wurde ein Einkristallbruchstück unter trockenem Paraffinöl in ein Markröhrchen eingeschmolzen. Nach Weißenberg ($\text{CuK}\alpha$)- und Precessionaufnahmen ($\text{MoK}\alpha$) kristallisiert die Verbindung monoklin. Aus den Interferenzbedingungen: Reflexe ($h0l$) nur vorhanden für $l = 2n$ und Reflexe ($0k0$) nur vorhanden für $k = 2n$ ergab sich die Raumgruppe $\text{P}2_1/c$. Die Gitterkonstanten wurden aus den Winkelwerten von 25 genau zentrierten Reflexen (automatisches Vierkreisdiffraktometer, Philips PW 1100, $\text{MoK}\alpha$, Graphitmonochromator) durch eine Angleichung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt (Tab. I). Aus der experimentellen Dichte ergaben sich 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Zur Ermittlung der Atomlagen wurden 5452 Reflexe im Winkelbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ am genannten Vierkreisdiffraktometer vermessen (ω -scan). Nach den üblichen winkelabhängigen Korrekturen, der Berücksichtigung der Absorption durch eine angenäherte Polyederkorrektur und Mittelung über symmetrieäquivalente Reflexe verblieben zur Strukturbestimmung 2442 symmetrieunabhängige Strukturaktoren mit $F^2 \geq 1,5\sigma$ (F^2). Eine Extinktionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Die Elementarzellenkonstanten wie auch der Intensitätsverlauf der Reflexe deuteten auf eine Isotypie zum $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{Te}_6$ hin. Zur Strukturbestimmung wurde daher von den Atomkoordinaten dieser Verbindung ausgegangen und diese einschließlich anisotroper Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. In der Tab. I sind die Strukturdaten, in der Tab. II sind die Atomabstände und wichtigen Bindungswinkel zusammengestellt.

Strukturbeschreibung und Diskussion

$\text{Ba}_6\text{Sn}_2\text{P}_6$ ist dem $\text{K}_6\text{Sn}_2\text{Te}_6$ [4] und dem $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{Te}_6$ [5] isotyp. Dementsprechend finden sich als charakteristische Baugruppen $\text{Sn}_2\text{P}_6^{12-}$ -Anionen, die den $\text{Sn}_2\text{Te}_6^{6-}$ - bzw. $\text{Si}_2\text{Te}_6^{6-}$ -Anionen isoster sind. In der Abb. 1 ist diese $\text{Sn}_2\text{P}_6^{12-}$ -Einheit mit den Bindungsabständen und Bindungswinkeln dargestellt. Zwei SnP_3 -Gruppen sind über einen Sn-Sn-Abstand von 289,1 pm in „staggered“-Position miteinander verbunden, so daß bezüglich der P-Atomordnung ein verzerrtes P_6 -Oktaeder resultiert, das eine Sn₂-Hantel umgibt, die längs einer dreizähligen Achse ausgerichtet ist. Das Oktaeder ist dabei längs der

Hantelachse gestreckt. Die Länge der Sn–Sn-Bindung ist gut verträglich mit der Summe der kovalenten Radien nach Pauling für eine Einfachbindung in tetraedrischer Umgebung [6], ist aber verglichen mit dem entsprechenden Wert im $\text{Sn}_2\text{Te}_6^{6-}$ -Anion mit 281,4 pm deutlich aufgeweitet, was wohl auf den stärker polaren Charakter der endständigen P-Atome zurückzuführen ist. Die Sn–P-Abstände

(248,7–254,4 pm) sind deutlich kleiner als im SnP_3 (266,2 pm) [7] oder Sn_4P_3 (266–295 pm) [8], sie sind aber in guter Übereinstimmung mit der Summe der kovalenten Radien von 250 pm. Die Bindungswinkel an den Sn-Atomen nähern sich dem Tetraederwinkel (Abb. 1). Insgesamt kann daraus gefolgert werden, daß überwiegend kovalente Einfachbindungen innerhalb dieser Sn_2P_6 -Einheiten vorliegen. Besonders

Tab. I. Die kristallographischen Daten der Verbindung $\text{Ba}_6\text{Sn}_2\text{P}_6$ (Standardabweichungen in Klammern). Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:

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

Kristallsystem	monoklin, $P2_1/c$, Nr. 14
Gitterkonstanten (pm)	$a = 883,7 \pm 0,5$ pm, $b = 1268,8 \pm 0,8$ pm, $c = 862,3 \pm 0,5$ pm, $\beta = 114,42 \pm 0,10^\circ$
Zahl der Formeleinheiten	2
Volumen der EZ (pm^3)	$880,35 \cdot 10^6$
μ (MoK α)	155,33
Dichte röntg. (g/cm^3)	4,705
„ exp. (g/cm^3)	4,70

Quelle der zur Rechnung verwendeten Atomformfaktoren: Internationale Tabellen

Atomparameter	x	y	z	U11	U22	U33	U23	U13	U12
4 Ba 1 auf 4e	0,7315(1)	0,0690(1)	0,2018(1)	155(4)	127(4)	114(4)	2(3)	78(3)	16(3)
4 Ba 2 auf 4e	0,0593(1)	0,2067(1)	0,6799(1)	114(4)	199(4)	133(4)	25(3)	14(3)	22(3)
4 Ba 3 auf 4e	0,5006(1)	0,6649(1)	0,0090(1)	99(3)	139(4)	107(4)	14(3)	42(3)	17(3)
4 Sn 1 auf 4e	0,1639(1)	0,9935(1)	0,1374(1)	68(4)	89(4)	68(4)	0(3)	38(3)	— 0(3)
4 P 1 auf 4e	0,7551(5)	0,1966(3)	0,8755(5)	132(16)	106(16)	96(15)	—23(13)	32(13)	— 0(13)
4 P 2 auf 4e	0,8410(5)	0,9684(3)	0,5818(5)	159(17)	182(18)	105(16)	—30(14)	82(14)	—26(14)
4 P 3 auf 4e	0,3329(4)	0,3674(3)	0,5666(5)	98(15)	102(16)	120(16)	—19(13)	52(13)	14(12)
R-Wert:				0,060					
Zahl der beobachteten Reflexe:				2442					
Zahl der nicht beobachteten Reflexe:				125					
Zahl der verfeinerten Parameter:				64					

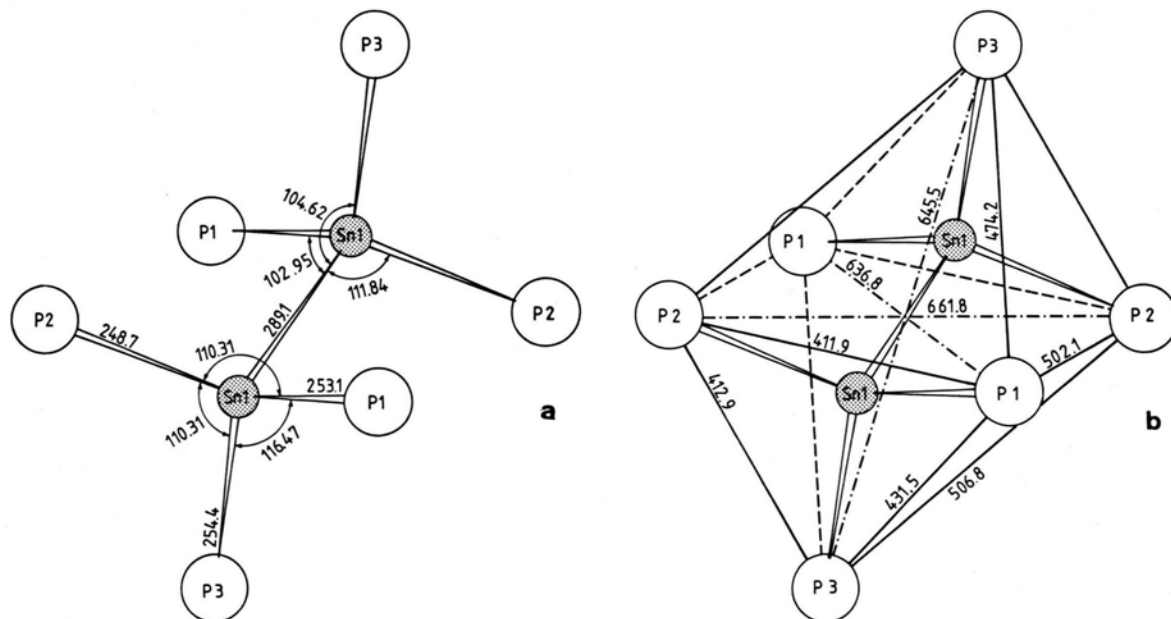


Abb. 1. Das $\text{Sn}_2\text{P}_6^{12-}$ -Anion im $\text{Ba}_6\text{Sn}_2\text{P}_6$ (Abstandsangaben in pm).

Tab. II. Atomabstände (pm) und wichtige Bindungswinkel ($^{\circ}$) in der Verbindung $Ba_6Sn_2P_6$. Die maximale Standardabweichung beträgt für die Abstände Ba–Ba 0,2 pm, Ba–Sn 0,1 pm, Ba–P 0,4 pm, Sn–Sn 0,2 pm, für die Winkel $0,1^{\circ}$.

		KZ			KZ
Ba 1–P 2	326,8	7	P 1–Sn 1	253,1	7
–P 1	329,8		–Ba 2	312,8	
–P 3	332,0		–Ba 3	317,3	
–P 1	332,7		–Ba 1	329,8	
–P 3	333,7		–Ba 3	332,4	
–P 2	348,6		–Ba 1	332,7	
–Sn 1	350,3		–Ba 2	372,0	
Ba 2–P 1	312,8	7	P 2–Sn 1	248,7	8
–P 3	334,4		–Ba 1	326,8	
–P 2	349,7		–Ba 3	327,7	
–P 2	352,8		–Ba 1	348,6	
–P 3	359,3		–Ba 2	349,7	
–P 1	372,0		–Ba 3	352,8	
–P 2	381,1		–Ba 2	374,0	
Ba 3–P 3	316,0	6	P 3–Sn 1	254,4	7
–P 1	317,3		–Ba 3	316,0	
–P 2	327,7		–Ba 1	332,0	
–P 1	332,4		–Ba 1	333,7	
–P 3	335,8		–Ba 2	334,4	
–P 2	374,0		–Ba 3	335,8	
Sn 1–P 2	248,7	5	–Ba 2	359,3	
–P 1	253,1				
–P 3	254,4				
–Sn 1	289,1				
–Ba 1	350,3				
Bindungswinkel:					
P 2–Sn 1–P 1	110,31				
P 2–Sn 1–P 3	110,31				
P 2–Sn 1–Sn 1	111,84				
P 1–Sn 1–P 3	116,47				
P 1–Sn 1–Sn 1	102,95				
P 3–Sn 1–Sn 1	104,62				

hinsichtlich der Sn–Sn-Bindung steht dieses Ergebnis im Gegensatz zu dem Befund im Sn_4P_3 , in dem der Sn–Sn-Abstand in den auch dort vorliegenden Sn_2 -Paaren auf 324 pm aufgeweitet und damit größer als der längste Sn–Sn-Abstand im β -Zinn

(318,2 pm) ist. Die $Sn_2P_6^{12-}$ -Gruppen sind verhältnismäßig starr, so daß bei der Stapelung dieser Einheiten zueinander (Abb. 2) für die Ba^{2+} -Ionen sehr verzerrte Koordinationspolyeder resultieren. Für die Ba 3-Atome ergibt sich die Koordinationszahl 6 mit einer angenähert oktaedrischen Umgebung, während um die Ba 1- und Ba 2-Atome 7 P-Atome angeordnet sind (Tab. II).

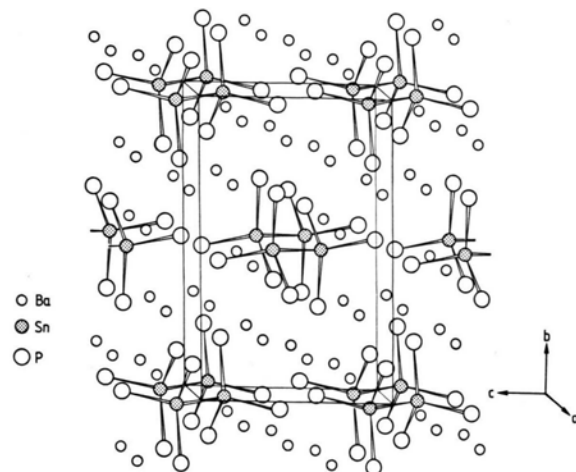


Abb. 2. Perspektivische Darstellung der Elementarzelle des $Ba_6Sn_2P_6$.

Verbindungen mit direkten Sn–Sn-Bindungen finden sich außer in dem bereits erwähnten isosteren $K_6Sn_2Te_6$ vor allem in den Stanniden der Alkali- und Erdalkalimetalle. Speziell Sn_2 -Hanteln treten vor allem in den Li-Verbindungen Li_5Sn_2 (Sn–Sn-Abstand: 288,3 pm) [9], Li_3Sn_5 (Sn–Sn-Abstand: 186,5 pm) [10] und Li_7Sn_2 (Sn–Sn-Abstand: 299,9 pm) [11] auf. Die dort gefundenen Abstände liegen ebenfalls im Bereich kovalenter Einfachbindungsabstände. Es kann daraus geschlossen werden, daß der kovalente Bindungscharakter in beiden Verbindungstypen dominiert.

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

- [1] H. Schäfer, B. Eisenmann und W. Müller, *Angew. Chem.* **85**, 742 (1973).
- [2] H. Schäfer und B. Eisenmann, *Rev. Inorg. Chem.* **3**, 29 (1981).
- [3] G. Sheldrick, SHEL-X-76-Programmsystem, Univ. of Cambridge, Cambridge, England 1976, unveröffentlicht.
- [4] G. Dittmar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **453**, 68 (1978).
- [5] B. Eisenmann, H. Schwerer und H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **36b**, 1538 (1981).
- [6] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, S. 233, Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- [7] J. Gullman und O. Olofsson, *J. Solid State Chem.* **5**, 441 (1972).
- [8] P. Eckerlin und W. Kischio, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **363**, 1 (1968).
- [9] U. Frank, W. Müller und H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **30b**, 1 (1975).
- [10] U. Frank und W. Müller, *Z. Naturforsch.* **30b**, 316 (1975).
- [11] U. Frank, W. Müller und H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **30b**, 6 (1975).