

Zur Darstellung und Kristallchemie
von Pnictidostannaten sowie Pnictidoxiden und damit
verwandten Pnictiden der Alkali- und Erdalkalimetalle

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades einer
Doktor-Ingenieurin

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von
Diplom-Ingenieurin
Ute Rößler
aus Duisburg

Berichterstatter:	Prof. Dr. B. Eisenmann
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. H.-F. Klein
Tag der Einreichung:	6. Oktober 1999
Tag der mündlichen Prüfung:	29. November 1999

Darmstadt 1999
D17

Diese Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. B. Eisenmann im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt von Oktober 1995 bis Oktober 1999 durchgeführt.

Ganz besonders danke ich Frau Prof. Dr. B. Eisenmann für die interessante Themenstellung, die umfassende Einführung in die Röntgenstrukturanalyse sowie die zahlreichen wertvollen Diskussionen, die sehr zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

An dieser Stelle möchte ich mich vor allem auch bei Herrn Prof. Dr. R. Kniep für sein Interesse am Fortgang der Arbeit und seine großzügige Förderung und Unterstützung bedanken.

Herrn Dr. Cordier danke ich für die Unterstützung bei Messungen am Vierkreisdiffraktometer und viele hilfreiche Anregungen.

Frau Prof. Dr. C. Röhr danke ich für die Durchführung der Raman-spektroskopischen Messungen.

Bei Herrn Dr. Weiden möchte ich mich an dieser Stelle für die Durchführung der NMR- und ESR-Messungen bedanken.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H.-F. Klein danke ich für die Möglichkeit zur Nutzung des IR-Spektrometers.

Ich danke außerdem allen Kollegen der Abteilung Anorganische Chemie II des Eduard-Zintl-Instituts für das freundliche Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für finanzielle Unterstützung.

Folgende Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

B. Eisenmann, U. Rößler

Crystal structure of sodium phosphidostannate(II), NaSnP

Z. Kristallogr. 213 (1998) 28.

B. Eisenmann, U. Rößler

Cyclische Phosphidostannat(III)-Anionen $[\text{Sn}_{12}\text{P}_{24}]^{36-}$ in $\text{Sr}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$

Z. Anorg. Allg. Chem. 624 (1998) 406-410.

M. Asbrand, B. Eisenmann, H. Engelhardt, U. Rößler

Dimere und polymere Pnictidostannat(IV)-Anionen - Darstellung und Kristallstrukturen von $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnP}_3]$, $\text{Na}_2\text{Cs}_3[\text{SnP}_3]$ und $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnBi}_3]$

Z. Naturforsch. 53 B (1998) 405-410.

B. Eisenmann, C. Gieck, U. Rößler

Das Zintl-Konzept als Syntheseprinzip: Darstellung und Kristallstrukturen von $\text{K}_2\text{Ba}_3\text{Sb}_4$ und $\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$

Z. Anorg. Allg. Chem. 625 (1999) 1331-1336.

B. Eisenmann, U. Rößler

Pnictidostannate(IV) mit isolierten Tetraeder-Anionen: Neue Vertreter $(\text{E1})_4(\text{E2})_2\text{Sn}(\text{E15})_4$ mit $\text{E1} = \text{Na}, \text{K}$; $\text{E2} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{E15} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ vom $\text{Na}_6[\text{ZnO}_4]$ -Typ und die Überstrukturvariante von $\text{K}_4\text{Sr}_2[\text{SnAs}_4]$

Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

B. Eisenmann, U. Rößler

Crystal Structure of decapotassium hexaarsenidodistannate(IV), $\text{K}_{10}[\text{Sn}_2\text{As}_6]$

Z. Kristallogr., im Druck.

B. Eisenmann, U. Rößler

Crystal Structure of potassium tetrabarium tribismutide oxide, $\text{KBa}_4\text{Bi}_3\text{O}$

Z. Kristallogr., im Druck.

Verwendete Abkürzungen

E1	Alkalimetall
E2	Erdalkalimetall
E14	Element der 14. Gruppe
E15	Element der 15. Gruppe
ccp	kubisch dichteste Kugelpackung
hcp	hexagonal dichteste Kugelpackung
KZ	Koordinationszahl (Zahlenangabe in eckigen Klammern)
RG	Raumgruppe
VEZ	Volumen der Elementarzelle
Z	Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
d_x	aus röntgenographischen Daten ermittelte Dichte [g cm^{-3}]
μ	Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]
R-Wert	konventioneller Richtigkeitsfaktor R1
U_{iso}	isotroper Auslenkungsparameter [pm^2]
U_{ij}	anisotroper Auslenkungsparameter [pm^2]

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Literaturübersicht	4
2. 1.	Die Verbindungen E1 - E14 - E15	4
2. 2.	Die Verbindungen E2 - E14 - E15 und E1 - E2 - E14 - E15	10
2. 3.	Die Verbindungen E2 - E15 und E1 - E2 - E15	14
3.	Präparation und Untersuchungsmethoden	20
3. 1.	Darstellung und Handhabung der Verbindungen	20
3. 2.	Röntgenographische Charakterisierung	23
3. 2. 1.	Röntgenpulver-Diffraktometrie	23
3. 2. 2.	Einkristall-Diffraktometrie	23
3. 3.	Thermoanalytische Untersuchungen	24
3. 4.	Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)	25
4.	Die Ergebnisse	26
4. 1.	Phosphidostannate(II)	26
4. 1. 1.	Die Verbindung Na[SnP]	26
4. 1. 1. 1.	Darstellung und Kristallstrukturbestimmung	26
4. 1. 1. 2.	Strukturbeschreibung	28
4. 2.	Phosphidostannate(III)	31
4. 2. 1.	Die Verbindung $\text{Sr}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$	31
4. 2. 1. 1.	Darstellung und Kristallstrukturbestimmung	31
4. 2. 1. 2.	Strukturbeschreibung	33
4. 3.	Pnictidostannate(IV) mit oligomeren Einheiten	38
4. 3. 1.	Die Verbindung $\text{K}_5[\text{SnAs}_3]$	38
4. 3. 1. 1.	Darstellung und Kristallstrukturbestimmung	38
4. 3. 1. 2.	Strukturbeschreibung	40
4. 3. 2.	Die Verbindungen $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnP}_3]$ und $\text{Na}_2\text{Cs}_3[\text{SnP}_3]$	44
4. 3. 2. 1.	Darstellung und Kristallstrukturbestimmung	44
4. 3. 2. 2.	Strukturbeschreibung	47

4. 4.	Pnictidostannate(IV) mit isolierten Tetraederanionen	51
4. 4. 1.	Die Verbindungen $(E1)_4(E2)_2[Sn(E15)_4]$ (E1 = Na, K; E2 = Ca, Sr, Ba; E15 = P, As, Sb, Bi)	51
4. 4. 1. 1.	Darstellung	51
4. 4. 1. 2.	Kristallstrukturbestimmung	61
4. 4. 1. 3.	Strukturbeschreibung	65
4. 5.	Pnictide und Stannide	73
4. 5. 1.	Die Verbindung Ba_5P_9	73
4. 5. 1. 1.	Darstellung und Kristallstrukturbestimmung	73
4. 5. 1. 2.	Strukturbeschreibung	76
4. 5. 2.	Die Verbindung $Sr_{11}Bi_{10}$	81
4. 5. 2. 1.	Darstellung und Kristallstrukturbestimmung	81
4. 5. 2. 2.	Strukturbeschreibung	83
4. 5. 3.	Die Verbindung SrP	87
4. 5. 3. 1.	Darstellung und Kristallstrukturbestimmung	87
4. 5. 3. 2.	Strukturbeschreibung	90
4. 5. 4.	Die Verbindung $K_2Ba_3Sb_4$	92
4. 5. 4. 1.	Darstellung und Kristallstrukturbestimmung	92
4. 5. 4. 2.	Strukturbeschreibung	94
4. 5. 5.	Die Verbindung $Na_3K_5Sn_{25}$	96
4. 5. 5. 1.	Darstellung und Kristallstrukturbestimmung	96
4. 5. 5. 2.	Strukturbeschreibung	98
4. 6.	Pnictidoxide	103
4. 6. 1.	Die Verbindungen $Na_3Sr_7(As_3)_3O$ und $K_3Ba_7(As_3)_3O$	103
4. 6. 1. 1.	Darstellung und Kristallstrukturbestimmung	103
4. 6. 1. 2.	Strukturbeschreibung	105
4. 6. 2.	Die Verbindungen KBa_4Sb_3O und KBa_4Bi_3O	109
4. 6. 2. 1.	Darstellung und Kristallstrukturbestimmung	109
4. 6. 2. 2.	Strukturbeschreibung	111
4. 6. 3.	Die Verbindung Ba_3As_2O	114
4. 6. 3. 1.	Darstellung und Kristallstrukturbestimmung	114
4. 6. 3. 2.	Strukturbeschreibung	115

5.	Diskussion der Ergebnisse	119
5. 1.	Na[SnP] - das erste Phosphidostannat(II)	119
5. 2.	Phosphidostannate(III)	126
5. 3.	Pnictidostannate(IV)	135
5. 3. 1.	Pnictidostannate(IV) mit isolierten Tetraederanionen	135
5. 3. 2.	Pnictidostannate(IV) mit oligomeren Tetraederanionen	140
5. 4.	Pnictidoxide und strukturell verwandte Pnictide	145
5. 4. 1.	Pnictidoxide und Pnictide mit dimeren Anionen [(E15) ₂] ⁴⁻	145
5. 4. 2.	Pnictidoxide mit trimeren Anionen [As ₃] ⁵⁻	156
5. 5.	Pnictide und Stannide	158
5. 5. 1.	Das Phosphid Ba ₅ P ₉	158
5. 5. 2.	Das Stannid Na ₃ K ₅ Sn ₂₅	160
6.	Zusammenfassung und Ausblick	164
7.	Literaturverzeichnis	170
8.	Anhang	192
8. 1.	F _o /F _c -Tabellen	192

1. Einleitung und Problemstellung

Die Verbindungen der unedlen Metalle der 1. und 2. Gruppe mit den Elementen der 15. und 14. Gruppe haben sich ausgehend von den ersten Vertretern mit salzanaloger Zusammensetzung, die Eduard Zintl Ende der Dreißiger Jahre charakterisierte, zu einer großen Verbindungsklasse entwickelt. Die Interpretation der Strukturen geht von einer ionischen Formulierung aus, bei der die unedlen Metalle ihre Valenzelektronen vollständig auf die edleren Verbindungspartner übertragen. Die verglichen mit den Halogeniden und Chalkogeniden größere Verbindungsvielfalt beruht auf der breiteren Variationsmöglichkeit des Reduktionsgrads der Halbmetalle oder Metalloide in den Anionenteilstrukturen, da die Elemente selbst aufgrund der geringeren Valenzelektronenzahlen höhere Bindigkeiten aufweisen. Hatte man zunächst für die Anionenteilverbände noch einen Isosteriebezug zur Elementstruktur im Sinne der von Zintl gegebenen Interpretation der Struktur von NaTl , - Tl^- entspricht C und bildet einen Diamant-analogen Verband -, gefordert, so ergaben die weiteren Untersuchungen eine Vielzahl von homoatomaren Verbänden, in denen auch unterschiedliche Bindigkeiten auftraten. In Konsequenz dieser Ergebnisse formuliert man heute als Charakteristikum für Zintl-Phasen das Auftreten von Anionenteilstrukturen, die in ihren Bindigkeiten der $(8 - N)$ -Regel folgen, wobei N die aktuelle Valenzelektronenzahl nach Ladungsübertrag darstellt, also eine Absättigung der Anionenbildner durch Elektronen und/oder Zweielektronen-Zweizentren-Bindungen.

In den bisherigen Untersuchungen war der Blickpunkt vorrangig auf die Anionenteilstrukturen gerichtet. Die zu betrachtenden Verbände sind Packungsstrukturen, in denen Anionen von oft hoher Formalladung durch Kationen geeigneter Größe, Zahl und Ladung bereits in erster Koordination weitgehend abgesättigt werden müssen. Kationen beeinflussen damit die Strukturierung der Anionen oder lassen Anionen bestimmter Geometrie zu. Dies läßt sich etwa am Beispiel der Anionenteilstrukturen der binären Verbindungen $\text{E}_2(\text{E}14)_2$ ablesen. Während in CaSi_2 [1/2] Arsen-analoge gewellte Sechsecknetze $[\text{Si}^-]$ gebildet werden, liegen im Si-Teilverband von BaSi_2 [3] $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Tetraederanionen vor, die den P_4 in der weißen Modifikation des Phosphors entsprechen. In der Struktur von SrSi_2 [4] wird dagegen ein Raumnetz dreibindiger Si-Anionen gefunden, das keine Entsprechung in den E15-Elementstrukturen hat. Ein anderes Beispiel ist die Reihe der binären Pnictide CaP , CaAs , SrP , SrAs , die im Na_2O_2 -Typ kristallisieren, also $[\text{P}_2]^{4-}$ - bzw. $[\text{As}_2]^{4-}$ -Hanteln aufweisen. Sie ist auf diese Vertreter begrenzt, entsprechende

Antimonide selbst des größeren Gegenions Ba^{2+} fehlen. Im System Ba-Sb tritt stattdessen eine Verbindung Ba_5Sb_4 [7] auf, deren Anionenteilstruktur $[\text{Sb}_2]^{4-}$ -Hanteln neben isolierten Sb^{3-} enthält. Die Analyse der Koordinationsverhältnisse zeigt, daß diese Hanteln von zwölf Gegenionen umhüllt werden, die $[\text{P}_2]^{4-}$ - oder $[\text{As}_2]^{4-}$ -Einheiten im Na_2O_2 -Typ [6] dagegen nur von neun, die in der Ba-Verbindung zur Koordination notwendigen zusätzlichen Kationen werden offensichtlich durch die isolierten Sb^{3-} -Ionen kompensiert. Ist eine solche Analyse zutreffend, so sollten fünf Gegenionen der Gesamtladung $8+$ - also zwei Alkali- und drei Erdalkalimetall-Ionen - eine Packung ermöglichen, die nur Hanteln aufweist. Zieht man zum Vergleich auch noch die Erdalkalimetall-Pnictide salzanaloger Zusammensetzung, also Verbindungen mit isolierten Pnictid-Anionen, heran, so ist nur für Mg als Elektronendonator die vollständige Reihe $\text{Mg}_3(\text{E}15)_2$ ($\text{E}15 = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ und Bi) bekannt. Für die höheren Homologen der Erdalkalimetalle gibt es bisher kein Beispiel dieser Stöchiometrie, an ihre Stelle treten Phasen der Zusammensetzung $(\text{E}2)_4(\text{E}15)_2\text{O}$, wie z. B. $\text{Ca}_4\text{Sb}_2\text{O}$ [8]. Spielt das O^{2-} -Ion hier also eine ähnliche Rolle wie das Sb^{3-} -Ion in Ba_5Sb_4 , lassen sich für homoatomare Pnictid-Ionen geeignete Atomanordnungen auch über solche zusätzlichen O^{2-} -Ionen stabilisieren? Diese Fragen sollten in metallreichen Pnictiden höherer Perioden studiert werden.

Kombiniert man die unedlen Metalle der 1. und 2. Gruppe mit zwei Elektronenacceptoren aus unterschiedlichen Gruppen, wie etwa der 14. und 15. Gruppe, so stellt sich zunächst die Frage nach der Verteilung der Elektronen. Bisherige Ergebnisse zeigen, daß im allgemeinen gemeinsame Anionenteilstrukturen gebildet werden, in denen die Elektronen auf die elektronegativeren Anionenbildner - die Pnictogene - übertragen werden, während sich die E14-Atome über kovalente Bindungen absättigen. Der Schwerpunkt in den bisherigen Untersuchungen zur Verbindungsbildung von Alkali- und/oder Erdalkalimetallen mit den Elementen der 14. und 15. Gruppen lag auf Kombinationen von Si und Ge mit den Elementen P und As bzw. von Sn mit den Halbmetallen As oder Sb, während nur vereinzelt Phosphidostannate bekannt waren. Die Elemente Sn und P weisen eine größere Radien- und Elektronegativitäts-Differenz auf als die anderen Kombinationen, die Ladungskonzentration am P ist damit höher und das Sn als Zentralatom bereits relativ groß, es stellt sich also die Frage, ob diese Unterschiede bereits zu deutlich anderen Verknüpfungsmustern und Koordinationen führen, oder ob durch eine geeignete Wahl der Kationen homologe Reihen von den Phosphidosilicaten bis zu den Phosphidostannaten erzeugt werden können. Der erste wichtige Baustein, das zum Silicatanion $[\text{SiO}_4]^{4-}$ isostrukturelle ortho-Anion $[\text{SnP}_4]^{8-}$ wurde erst im Laufe dieser Arbeit in der Verbindung

$\text{Na}_{4,3}\text{Eu}_{1,7}[\text{SnP}_4]$ [9] strukturell charakterisiert. Darüber hinaus waren Dimere kantenverknüpfter Tetraeder $[\text{Sn}_2\text{P}_6]^{10-}$ zu Beginn dieser Arbeit nur in einer einzigen Verbindung - $\text{Na}_5[\text{SnP}_3]$ [10] - nachgewiesen.

Neben diesen Silicat-verwandten Verknüpfungsmustern waren vor Beginn dieser Arbeit noch zwei Bariumphosphidostannate bekannt, in deren Anionen Sn-Sn-Bindungen auftreten. Die Basiseinheit $[\text{Sn}_2\text{P}_6]^{12-}$ ist isoster zum Si_2Cl_6 -Molekül und liegt als isoliertes Anion in $\text{Ba}_6[\text{Sn}_2\text{P}_6]$ [11] vor. In der Anionenteilstruktur des weiteren bekannten Phosphidostannats $\text{Ba}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ [12] liegt ein Strang verknüpfter Vier- und Sechsringe vor, der aus der Verknüpfung solcher Einheiten resultiert.

In dieser Arbeit sollte daher die Verbindungsklasse der Phosphidostannate durch Variation der Kationen aus der Alkalimetallgruppe und der stöchiometrischen Verhältnisse auf eine breitere Basis gestellt werden. Zur feineren Abstufung von Größe und Ladung der Kationenteilstruktur sollten die ternären Systeme um ein weiteres Alkalimetall, alternativ auch um ein Erdalkalimetall Ca, Sr, bzw. Ba auf quaternäre Systeme erweitert werden. Zum Studium des Kationeneinflusses in homologen Reihen sollten auch die höheren Homologen des Phosphors As, Sb und Bi in die Untersuchungen einbezogen werden.

2. Literaturübersicht

Die Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Verbindungen umfaßt die ternären und quaternären Verbindungen der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle mit den Elementen der Gruppen 14 und 15. Zusätzlich wird ein Überblick über die Erdalkalimetallpnictide sowie die ternären Pnictide der Alkali- und Erdalkalimetalle gegeben. Verbindungen mit Elementen der ersten Achterperiode und des Magnesiums werden ebenso wie Substitutionsvarianten mit einem weiteren homologen Element E1 oder E2 an dieser Stelle nicht berücksichtigt. Soweit Alkalimetallverbindungen im Rahmen der Diskussion eine Rolle spielen, werden sie im Zusammenhang beschrieben.

2. 1. Die Verbindungen E1 - E14 - E15

Für die Verbindungen der Alkalimetalle mit den Elementen Si, Ge und Sn der vierten Hauptgruppe und den Elementen P, As und Sb der fünften Hauptgruppe ergeben sich aufgrund der unterschiedlichen Anionenteilstrukturen verschiedene Oxidationsstufen am E14-Atom:

- Oxidationsstufe IV an E14 mit
 - Tetraederanionen
 - Carbonat-isostere Anionen
- Oxidationsstufe II an E14 mit
 - Arsen-analogen Schichtanionen
- gemischte Oxidationsstufen II/III/IV an E14

Sättigen die E14-Atome alle Valenzen über kovalente Bindungen zu E15-Atomen ab, so resultiert am E14 die formale Oxidationsstufe +4. Die Pnictidostannate(IV) bilden sowohl Tetraeder- wie Carbonat-isostere Anionen aus.

Aus der Reihe der Verbindungen mit Tetraederanionen sind etliche Vertreter unterschiedlicher Verknüpfung bekannt. Das Ortho-Anion $[\text{SnSb}_4]^{8-}$ tritt in den Verbindungen $\text{Na}_8[\text{SnSb}_4]$, $\text{K}_8[\text{SnAs}_4]$, $\text{K}_8[\text{SnSb}_4]$ und $\text{Rb}_8[\text{SnSb}_4]$ auf. Ein geringeres Ladungsangebot führt zur Kondensation dieser Tetraeder. Oligomere Einheiten treten bisher nur in Form von kantenverknüpften Doppeltetraedern $[(\text{E14})_2(\text{E15})_6]^{10-}$ auf, die in zwei Strukturtypen realisiert werden. Im $\text{Na}_5[\text{SiP}_3]$ -Typ mit den meisten Vertretern reicht die homologe Reihe von $\text{Na}_5[\text{SiP}_3]$, $\text{Na}_5[\text{SiAs}_3]$ über $\text{Na}_5[\text{GeP}_3]$, $\text{Na}_5[\text{GeAs}_3]$ und $\text{Na}_5[\text{SnP}_3]$, $\text{Na}_5[\text{SnAs}_3]$, $\text{Na}_4\text{K}[\text{SnSb}_3]$ bis zu $\text{K}_5[\text{SnSb}_3]$ und $\text{K}_5[\text{SnBi}_3]$. Diese Strukturen basieren auf einer stark verzerrten hexagonal dichtesten Pnictidionen-Packung, in der die E14

Tetraederlücken einnehmen und die Alkalimetallkationen in Tetraeder- und Oktaederlücken sehr verzerrt von vier bis sechs Pnictidatomen koordiniert werden. In den Strukturen der Verbindungen des $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnAs}_3]$ -Typs, der sich von einer kubisch dichtesten Pnictidionen-Packung ableiten lässt, liegen die gleichen Anionen $[\text{Sn}_2\text{As}_6]^{10-}$ vor. Durch Einsatz von zwei Alkalimetallen, die die Lücken entsprechend ihrer Größe besetzen, zeigt die Packung deutlich weniger Verzerrungen als die des $\text{Na}_5[\text{SiP}_3]$ -Typs.

Die Strukturen der Verbindungen gleicher Stöchiometrie $\text{Na}_5[\text{SnSb}_3]$ und $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnBi}_3]$ weisen alternative Anionenteilstrukturen, nämlich Polymere, auf, die erstere über Ecken zu Vierereinfachketten verknüpfte Tetraedereinheiten, die andere dieselbe Verknüpfung zu Zweiereinfachketten.

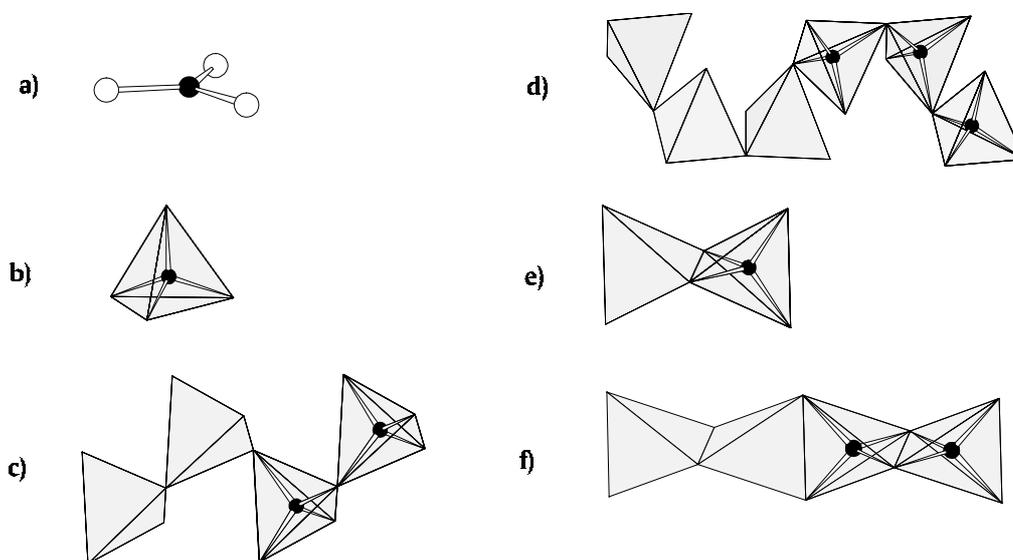


ABBILDUNG 2.1. Ausschnitte aus den Anionenteilverbänden der Verbindungen: a) $\text{Rb}_5[\text{SiAs}_3]$, b) $\text{Na}_8[\text{SnSb}_4]$, c) $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnBi}_3]$, d) $\text{Na}_5[\text{SnSb}_3]$, e) $\text{Na}_5[\text{SiP}_3]$, f) $\text{K}_2[\text{SiP}_2]$ (E14-Atome schwarz, E15-Atome weiß).

Der Übergang von den leichten Alkalimetallen zu den schweren Homologen führt bei formelgleicher Zusammensetzung zur Umstrukturierung im Anionenteilverband. Charakteristisches Bauelement der einander isotypen Phasen $\text{Rb}_5[\text{SiAs}_3]$, $\text{Rb}_5[\text{GeP}_3]$, $\text{Cs}_5[\text{SiP}_3]$, $\text{Cs}_5[\text{SiAs}_3]$, $\text{Cs}_5[\text{GeP}_3]$ und $\text{Cs}_5[\text{GeAs}_3]$ sind trigonal planare Anionen $[(\text{E14})(\text{E15})_3]^{5-}$, die isoster zum Carbonat $[\text{CO}_3]^{2-}$ sind. Auffälliges Merkmal dieser Anionen ist eine deutliche Verkürzung der Bindungslängen gegenüber der Summe der kovalenten Einfachbindungsradien nach Pauling, aus der sich Bindungsordnungen von $n = 1,12$ bis $n = 1,28$ berechnen lassen. Jedes Atom des Carbonat-isosteren Anions ist trigonal

prismatisch von Kationen koordiniert, so daß sich als Koordinationspolyeder für die gesamte $[(E14)(E15)_3]^{5-}$ -Einheit ein großes Prisma gebildet von 12 Alkalimetall-Kationen ergibt. In der Kristallstruktur sind diese Prismen über ihre Basisflächen zu Dreiecksäulen verknüpft, die wiederum über zwei Säulenkanten zu gefalteten Schichten verbunden sind. Eng verwandt mit dem $Cs_5[SiP_3]$ -Typ ist eine Strukturvariante, in der die Verbindungen $Na_3K_2[SiP_3]$ und $Na_4K[GeP_3]$ kristallisieren.

Fungiert Kalium als Gegenion, sind diese Strukturen mit Carbonat-isosteren Anionen nur mit zusätzlichen Pnictidanionen stabil. Die Verbindungen $K_6[SiP_3]P_{0,33}$, $K_6[SiAs_3]As_{0,33}$, $K_6[GeP_3]P_{0,33}$ und $K_6[GeAs_3]As_{0,33}$ lassen sich auch in der allgemeinen Formel $K_5[(E14)(E15)_3] \cdot 0,33 K_3(E15)$ ausdrücken. Die Prismen $[(E14)(E15)_3](E1)_{12}$ sind - analog den Einheiten vom $Cs_5[SiP_3]$ -Typ - über ihre Basisflächen zu Säulen verknüpft, lediglich die weitere Vernetzung dieser Säulen bleibt aus. Solche isolierten Säulen sind auch in den Strukturen der Verbindungen $Rb_6[Sn(E15)_3]O_{0,5}$ und $Cs_6[Sn(E15)_3]O_{0,5}$ (mit $E15 = As, Sb, Bi$) zu beobachten, die sich als $Rb_5[Sn(E15)_3] \cdot Rb_2O$ und $Cs_5[Sn(E15)_3] \cdot Cs_2O$ formulieren lassen. Auch für Carbonat-analoge Pnictidostannat-Anionen errechnen sich Bindungsordnungen von $n = 1,15$ bis $n = 1,30$.

Weitere Verringerung des Alkalimetallpnictid-Anteils führt zu weiterer Kondensation der Tetraeder-Anionen über die dimeren Einheiten hinaus zu Ketten kantenverknüpfter Einheiten $^1[(E14)(E15)_2]^{2-}$, die zu SiS_2 isostrukturell sind. Dieses Strukturelement wird in den Verbindungen $K_2[SiP_2]$, $Cs_2[SiP_2]$, $K_2[SiAs_2]$, $K_2[GeAs_2]$, $Rb_2[SiAs_2]$, $Rb_2[SnAs_2]$, $Cs_2[SiAs_2]$ und $Cs_2[SnAs_2]$ beobachtet. In der verzerrten kubisch dichtesten Pnictidionenpackung nehmen die E14 geordnet 1/4 der benachbarten Tetraederlücken ein, während die Alkalimetallkationen alle Oktaederlücken besetzen.

In der formelgleichen Verbindung $Na_2[SnAs_2]$ wird ein weiteres Verknüpfungsmuster verwirklicht, das zu einem Raumnetzverband führt. Vier $[SnAs_4]$ -Tetraeder sind über drei gemeinsame Ecken zu einer $[Sn_4As_{10}]$ -Einheit verknüpft, die isostrukturell zu P_4O_{10} ist. Über die terminalen As-Atome ist diese Einheit dreidimensional mit weiteren zu einem Raumnetz verbunden. Zwei solche ineinandergestellte Verbände bauen schließlich die Gesamtstruktur auf.

TABELLE 2.1. Übersicht zu ternären Verbindungen E1 - E14 - E15 der formalen Oxidationsstufe +4 am E14-Atom.

	Si		Ge		Sn	
Na					Na ₂ [SnAs ₂]	R [18]
	Na ₅ [SiP ₃]	D [13]	Na ₅ [GeP ₃]	D [13]	Na ₅ [SnP ₃]	D [10]
	Na ₅ [SiAs ₃]	D [14]	Na ₅ [GeAs ₃]	D [16]	Na ₅ [SnAs ₃]	D [19]
					Na ₅ [SnSb ₃]	K ₄ [20]
					Na ₈ [SnSb ₄]	I [21]
	Na ₃ K ₂ [SiP ₃]	C' [15]			Na ₂ K ₃ [SnAs ₃]	D' [19]
			Na ₄ K[GeAs ₃]	C' [17]	Na ₄ K[SnSb ₃]	D [19]
					Na ₂ K ₃ [SnBi ₃]	K ₂ [22]
K	K ₂ [SiP ₂]	K [23]				
	K ₂ [SiAs ₂]	K [24]	K ₂ [GeAs ₂]	K [26]		
	K ₆ [SiP ₃]P _{0,33}	C''' [25]	K ₆ [GeP ₃]P _{0,33}	C''' [25]		
	K ₆ [SiAs ₃]As _{0,33}	C''' [25]	K ₆ [GeAs ₃]As _{0,33}	C''' [25]		
					K ₅ [SnSb ₃]	D [19]
					K ₅ [SnBi ₃]	D [27]
					K ₈ [SnAs ₄]	I [28]
					K ₈ [SnSb ₄]	I [20]
Rb	Rb ₂ [SiAs ₂]	K [29]			Rb ₂ [SnAs ₂]	K [26]
			Rb ₅ [GeP ₃]	C [31]		
	Rb ₅ [SiAs ₃]	C [30]			Rb ₆ [SnAs ₃]O _{0,5}	C'' [32]
					Rb ₆ [SnSb ₃]O _{0,5}	C'' [32]
					Rb ₆ [SnBi ₃]O _{0,5}	C'' [32]
					Rb ₈ [SnSb ₄]	I [28]
Cs	Cs ₂ [SiP ₂]	K [26]				
	Cs ₂ [SiAs ₂]	K [26]			Cs ₂ [SnAs ₂]	K [26]
	Cs ₅ [SiP ₃]	C [33]	Cs ₅ [GeP ₃]	C [33]		
	Cs ₅ [SiAs ₃]	C [33]	Cs ₅ [GeAs ₃]	C [33]	Cs ₆ [SnAs ₃]O _{0,5}	C'' [32]
					Cs ₆ [SnSb ₃]O _{0,5}	C'' [32]
					Cs ₆ [SnBi ₃]O _{0,5}	C'' [32]
I	- isolierte [(E14)(E15) ₄] ⁸⁻ -Tetraeder				(Na ₈ [SnSb ₄]-Typ)	
D, D'	- kantenverknüpfte [(E14) ₂ (E15) ₆] ¹⁰⁻ -Doppeltetraeder				(Na ₅ [SiP ₃]-, Na ₂ K ₃ [SnAs ₃]-Typ)	
K	- [(E14)(E15) ₂] ²⁻ -Ketten kantenverknüpfter Tetraeder				(K ₂ [SiP ₂]-Typ)	
K ₂ , K ₄	- [(E14)(E15) ₃] ⁵⁻ -Ketten eckenverknüpfter Tetraeder				(Na ₅ [SnSb ₃]-, Na ₂ K ₃ [SnBi ₃]-Typ)	
C, C'	- Carbonat-isostrukturelle [(E14)(E15) ₃] ⁵⁻ -Anionen				(Cs ₅ [SiP ₃]-, Na ₃ K ₂ [SiP ₃]-Typ)	
C'', C'''	- Carbonat-isostrukturelle [(E14)(E15) ₃] ⁵⁻ -Anionen				(Cs ₆ [SnAs ₃]O _{0,5} -, K ₆ [SiP ₃]P _{0,33} -Typ)	

Die formale Oxidationsstufe +2 am Sn wird in den Verbindungen mit Schichtanionen verwirklicht. Sowohl die Sn-Atome wie die Atome E15 sind in diesen Phasen dreibindig und besetzen alternierend die Positionen in gewellten Sechsecknetzen ${}^2_{\infty}[(E14)(E15)^-]$, die zu denen im grauen Arsen isostrukturell sind. In den Verbindungen $\text{Na}_{0,3}\text{K}_{0,7}[\text{SnAs}]$, $\text{K}[\text{SnAs}]$ und $\text{K}[\text{SnSb}]$ sind diese Netze abwechselnd mit Kationenlagen in Zweierschichtfolge gestapelt. In den Strukturen von $\text{Na}[\text{Sn}_2\text{Sb}_2]$ und $\text{Na}[\text{Sn}_2\text{As}_2]$ werden Doppelschichten von Sechsecknetzen durch Kationen getrennt, in $\text{Na}[\text{Sn}_2\text{Sb}_2]$ wird die Identität nach vier, in $\text{Na}[\text{Sn}_2\text{As}_2]$ nach sechs Netzen erreicht. Eine weitere Variante findet man in den Strukturen von $\text{Na}[\text{SnSb}_2]$ und $\text{K}[\text{SnSb}_2]$, in denen die zusätzlichen Sb-Atome ein eigenes Netz ${}^2_{\infty}[\text{Sb}]$ ausbilden. In der Stapelfolge alternieren sie mit den Doppelschichten gebildet aus ${}^2_{\infty}[\text{SnSb}^-]$ -Netzen, sowohl die ${}^2_{\infty}[\text{SnSb}^-]$ -Netze wie die ${}^2_{\infty}[\text{Sb}]$ -Netze sind für sich betrachtet identisch gestapelt.

Einen Ausschnitt aus den gewellten Sechsecknetzen stellen die Bänderanionen der Verbindung $\text{K}_3[\text{SnSb}_3]$ dar. Gemäß der Stöchiometrie besetzen die Sn-Atome zwei der dreibindigen Ringpositionen gemäß einer 1,4-Besetzung.

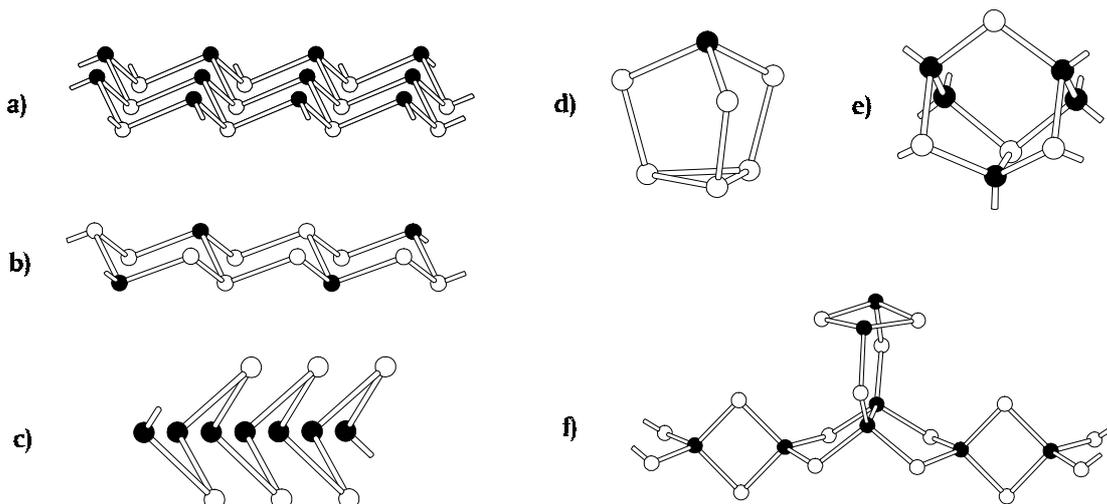


ABBILDUNG 2.2. Ausschnitte aus den Anionenteilverbänden der Verbindungen: a) $\text{K}[\text{SnAs}]$, b) $\text{K}_3[\text{SnSb}_3]$, c) $\text{K}_2[\text{SnBi}]$, d) $\text{Rb}_4[\text{SnSb}_6]$, e) $\text{K}[\text{Si}_3\text{As}_3]$, f) $\text{K}_6[\text{Sn}_3\text{As}_5]$ (E14-Atome schwarz, E15-Atome weiß).

In der Kristallstruktur der Verbindung $\text{K}_2[\text{SnBi}]$ werden gewinkelte ${}^1_{\infty}[\text{SnBi}^{2-}]$ -Zickzack-Ketten ausgebildet, in denen die Sn-Atome die Mittelrippe bilden. Entlang dieser werden relativ kurze Sn-Sn-Abstände beobachtet, die als zusätzliche Sn-Sn-Teilbindungen mit der Bindungsordnung von $n = 0,5$ interpretiert werden können. Die Translations-einheit $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{4-}$ zeigt strukturellen Bezug zu dem isoelektronischen Butterfly-Anion $[\text{Si}_4]^{6-}$ in Ba_3Si_4 .

Zu P_4S_3 isostrukturelle Clusteranionen $[SnSb_6]^{4-}$ liegen isoliert in der Struktur von $Rb_4[SnSb_6]$ vor. Das Anion ist isoelektronisch zum $[Sb_7]^{3-}$ -Cluster, in dem eine der dreibindigen Positionen durch Sn substituiert ist.

Gemischivalente Verbindungen sind selten, Anionenteilverbände, in denen E14-Atome unterschiedliche formale Oxidationsstufen besitzen, treten in $K[Si_3As_3]$ und $K_6[Sn_3As_5]$ auf. In $K[Si_3As_3]$ liegen Si-Atome der formalen Oxidationsstufe +3 und +2 vor. Die Struktur ist aufgebaut aus P_4S_5 analogen Segmenten $[Si_5As_4]$, die zu einem Schichtverband verknüpft sind. Daraus ergeben sich Si_2Cl_6 -analoge trigonal antiprismatische $[Si_2As_6]$ -Einheiten und $[Si_3As_5]$ -Antiprismen. Die Si-Atome sind also in allen Fällen vierbindig mit einem weiteren Si- und drei As- oder aber mit zwei Si- und zwei As-Atomen verknüpft.

Für $K_6[Sn_3As_5]$ ergeben sich die formalen Oxidationsstufen +4, +3 und +2. Die Bänder der Anionenteilstruktur werden gebildet von trigonal prismatischen $[Sn_2As_6]$ -Einheiten, die über zwei Seitenkanten mit kantenverknüpften $[Sn_2As_6]$ -Doppeltetraedern verbunden sind. An die dritte Kante des trigonalen Prismas ist jeweils ein $[Sn_2As_2]$ -Vierring über die Sn-Atome ankondensiert, die auf diesem Weg eine trigonal pyramidale Koordination erreichen.

Ein Clathratgerüst besitzt die Verbindung $K_6[Sn_{23}Bi_2]$. Sie leitet sich von den Verbindungen des Typs K_8Sn_{25} [34] ab, in denen vierbindige und dreibindige Sn ein Gerüst aus Pentagondodekaedern aufbauen. Zwei der dreibindigen Sn-Positionen sind durch Bi ersetzt, zum Ladungsausgleich werden zwei K weniger benötigt.

TABELLE 2.2. Übersicht zu ternären Verbindungen E1 - E14 - E15 der formalen Oxidationsstufe +2, die Verbindungen mit gemischten Oxidationsstufen sind mit aufgenommen.

	As		Sb		Bi	
Na	$Na_{0,3}K_{0,7}[SnAs]$	N [28]	$Na[SnSb_2]$	N' [28]		
	$Na[Sn_2As_2]$	N [35]	$Na[Sn_2Sb_2]$	N [28]		
K	$K[Si_3As_3]$	[36]				
	$K[SnAs]$	N [37/38]	$K[SnSb]$	N [37/39]	$K_2[SnBi]$	K [41]
	$K_6[Sn_3As_5]$	[38]	$K[SnSb_2]$	N' [28]		
			$K_3[SnSb_3]$	B [40]	$K_6[Sn_{23}Bi_2]$	[42]
Rb	$Rb_4[SnSb_6]$	I [43]				
I	-	$[SnSb_6]^{4-}$ -Cluster				$(Rb_4[SnSb_6]$ -Typ)
K	-	$[SnBi^{2-}]$ -Kette				$(K_2[SnBi]$ -Typ)
B	-	$[SnSb_3^{3-}]$ -Band				$(K_3[SnSb_3])$
N	-	Arsen-analoga $[(E14)(E15)]^-$ -Netze				$(K[SnAs]$ -, $Na[Sn_2As_2]$ -, $Na[Sn_2Sb_2]$ -Typ)
N'	-	Arsen-analoga $[(E14)(E15)]^-$ - und $[Sb^-]$ -Netze				$(Na[SnSb_2]$ -Typ)

2. 2. Die Verbindungen E2 - E14 - E15 und E1 - E2 - E14 - E15

Unter den Verbindungen der Erdalkalimetalle mit den Elementen E14 und E15 werden vielfach dieselben Anionen ausgebildet wie in den zuvor beschriebenen Alkalimetallverbindungen. Die meisten von ihnen lassen sich als Valenzverbindungen nach Zintl beschreiben.

Verbindungen mit der Oxidationsstufe +4 am E14-Atom weisen Tetraeder-Einheiten im Anionenverband auf. Isolierte Einheiten $[(E14)(E15)_4]^{8-}$ werden in den Verbindungen des $Ba_4[SiAs_4]$ -Typs verwirklicht, die in Kombination der Erdalkalimetalle Ca, Sr und Ba mit den Anionen $[SiP_4]^{8-}$, $[SiAs_4]^{8-}$, $[GeP_4]^{8-}$ und $[GeAs_4]^{8-}$ auftreten. Die Anionen $[SiP_4]^{8-}$ und $[SiAs_4]^{8-}$ werden auch in den quaternären Verbindungen des $Na_4Ca_2[SiP_4]$ -Typs beobachtet, die sich von $Na_6[ZnO_4]$ [44] ableiten. Erdalkalimetall-Pnictidostannate mit isolierten Tetraeder-Anionen sind unbekannt, in den Strukturen von $Ca_5[Sn_2As_6]$, $Sr_5[Sn_2P_6]$ und $Sr_5[Sn_2As_6]$ liegen eckverknüpfte Tetraederketten vor.

Die Ausbildung von homonuclearen Bindungen E14-E14 führt zur formalen Oxidationsstufe +3 am E14, dies ist der Fall für das Anion $[Sn_2P_6]^{12-}$, in dem jedes Sn von einem gleichnamigen Nachbarn und drei P tetraedrisch koordiniert ist, so daß eine Sn-Sn-Hantel entsteht, deren sechs P-Liganden staggered-Konformation aufweisen. Das Anion ist isoster und isostrukturell zum Si_2Cl_6 -Molekül, die Geometrie entspricht einem trigonalen Antiprisma von P-Atomen, das durch eine Sn_2 -Gruppe zentriert wird. Während diese Einheiten in der Verbindung $Ba_6[Sn_2P_6]$ isoliert vorliegen, sind sie in den Erdalkalimetallpnictid-ärmeren Phasen der Stöchiometrie $E2 : E14 : E15 = 3 : 2 : 4$ über gemeinsame Kanten zu Strängen verknüpft. Aufgrund der unterschiedlichen Möglichkeiten der Orientierung der E14-E14-Hantel zu den verknüpfenden Kanten ergeben sich verschiedene Ringmaschen, nämlich Vierringe, Fünfringe und alternierende Vier- und Sechsringe. Vierringe liegen im $Sr_3[Si_2As_4]$ -Typ, der für $Sr_3[Si_2P_4]$, $Sr_3[Si_2As_4]$, $Ba_3[Si_2P_4]$ und $Ba_3[Si_2As_4]$ gefunden wurde. Fünfringe werden in den Verbindungen des $Ca_3[Si_2As_4]$ -Typs beobachtet, in dem auch die Ge-Verbindungen $Ca_3[Ge_2P_4]$, $Ca_3[Ge_2As_4]$, $Sr_3[Ge_2P_4]$ und $Sr_3[Ge_2As_4]$ kristallisieren. Die dritte Variante stellt die Verknüpfung unter Bildung von alternierenden Vier- und Sechsringen in $Ba_3[Sn_2P_4]$ dar.

Nimmt der Erdalkalimetallpnictid-Gehalt weiter ab, führt dies in Analogie zu den Alkalimetall-Phasen zu Verbindungen mit Arsen-analogen gewellten Sechsecknetzen $^2[(E14)(E15)^-]$, in denen die dreibindigen E14- und E15-Atome alternierend verknüpft sind. In den Verbindungen $Sr[Sn_2As_2]$ und $Sr_{0,9}Ba_{0,1}[Sn_2As_2]$ bilden diese Netze Doppelschichten,

nach drei Doppelnetz-Paketen ist die Identität erreicht. Derselbe Strukturtyp wird auch in den quaternären Verbindungen $\text{Na}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}[\text{Sn}_2\text{As}_2]$, $\text{Na}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}[\text{Sn}_2\text{As}_2]$, $\text{Na}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}[\text{Sn}_2\text{As}_2]$ und $\text{K}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}[\text{Sn}_2\text{As}_2]$ ausgebildet. In diesem Netzanion kommt Sn formal die Oxidationsstufe +2 zu.

Diese wird auch für Ge in den formelgleichen Verbindungen $\text{Ba}[\text{Ge}_2\text{P}_2]$ und $\text{Ba}[\text{Ge}_2\text{As}_2]$ beobachtet. Die Ge-Atome sind jeweils mit zwei gleichnamigen Atomen und zwei E15-Atomen kovalent verknüpft und bilden für sich betrachtet planare gewinkelte Ketten aus, die durch die zweibindigen Pnictidatome zum Raumnetz verbunden sind. Basissegment der Struktur ist ein $\text{Ge}_6(\text{E15})_4$ -Cluster von vier kondensierten Fünf- (2x) und Siebenringen (2x). Ein dem P_4S_5 analoges Segment $[\text{Si}_4\text{P}_5]$ wird in der Verbindung $\text{Ba}_3[\text{Si}_4\text{P}_6]$ über Si-Si-Bindungen und zusätzliche P-Brücken zu einem zweidimensionalen Netz verknüpft. An die Si-Atome sind vier P-Atome oder zwei Si- und zwei P-Atome gebunden - entsprechend den Oxidationsstufen +4 und +2 am Si. In der Struktur liegen planare gewinkelte Si-Ketten wie in den Verbindungen $\text{Ba}[\text{Ge}_2\text{P}_2]$ und $\text{Ba}[\text{Ge}_2\text{As}_2]$ vor.

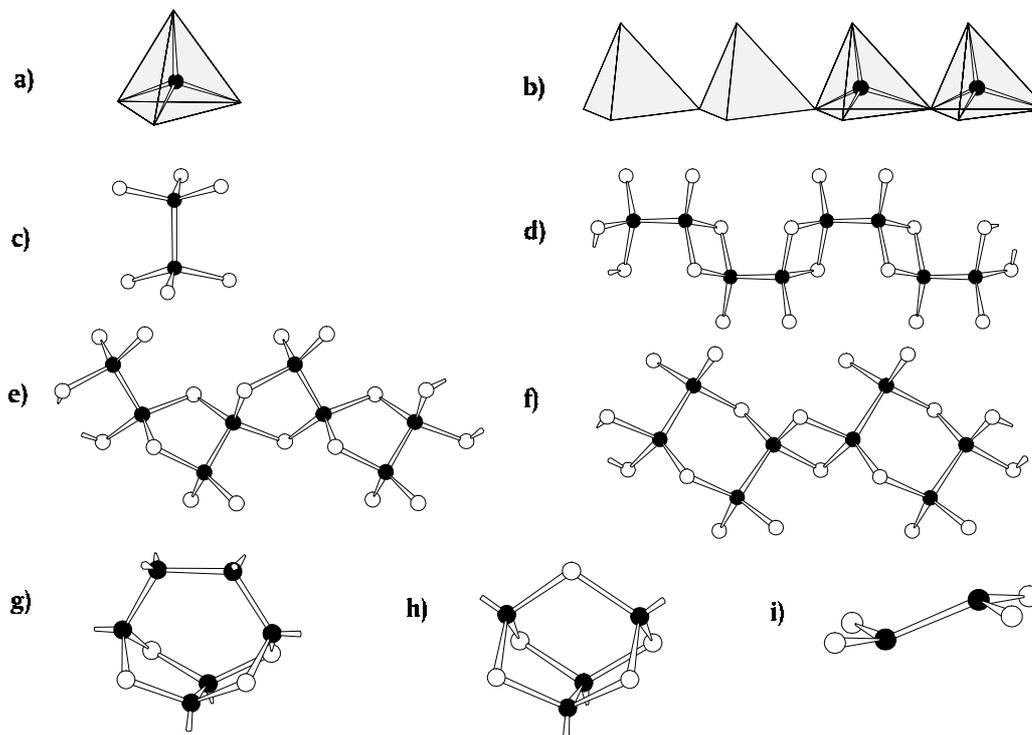


ABBILDUNG 2.3. Ausschnitte aus den Anionenteilverbänden der Verbindungen: a) $\text{Ba}_4[\text{SiAs}_4]$, b) $\text{Ca}_5[\text{Sn}_2\text{As}_6]$, c) $\text{Ba}_6[\text{Sn}_2\text{P}_6]$, d) $\text{Sr}_3[\text{Si}_2\text{As}_4]$, e) $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{As}_4]$, f) $\text{Ba}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$, g) $\text{Ba}[\text{Ge}_2\text{P}_2]$, h) $\text{Ba}_3[\text{Si}_4\text{P}_6]$, i) $\text{Ba}_2[\text{GeP}_2]$ (E14-Atome schwarz, E15-Atome weiß).

Eine andere dreidimensionale Verknüpfung wird im Anion der Verbindung $\text{Ba}_2[\text{Sn}_3\text{Sb}_6]$ verwirklicht. Die Sn-Atome sind mit drei oder vier Sb-Atomen verknüpft, über die die weitere Vernetzung erfolgt. Am Sn liegen also die formalen Oxidationsstufen +2 und +4 vor. In dieser Kanalstruktur mit 30-atomigen Ringen ist bereits eine Sb-Sb-Zickzack-Kette eingebettet. Zusätzlich liegen von dem Netzverband unabhängige Sb-Sb-Zickzack-Ketten vor, wie sie für die binären Erdalkalimetallpnictide vom CaSb_2 -Typ gefunden werden, so daß sich die Struktur rein formal als die eines Addukts $\text{BaSn}_3\text{Sb}_4 \cdot \text{BaSb}_2$ auffassen läßt. Das gleiche Gerüst wird in $\text{Sr}[\text{Sn}_3\text{Sb}_4]$ gefunden. Der Formel entsprechend fehlen die isolierten Sb-Zickzack-Ketten, die Kanäle sind deshalb gegenüber denen in $\text{Ba}_2[\text{Sn}_3\text{Sb}_6]$ verschmälert.

Die Verbindungen $\text{Ba}_2[\text{GeP}_2]$ und $\text{Ba}_2[\text{GeAs}_2]$ besitzen als charakteristisches Strukturmerkmal komplexe Anionen $[\text{Ge}_2\text{P}_4]^{8-}$ bzw. $[\text{Ge}_2\text{As}_4]^{8-}$. Für diese relativ flachen Einheiten, die eine dem $\text{N}_2(\text{CF}_3)_4$ -Molekül vergleichbare Struktur aufweisen, werden Ge-P- bzw. Ge-As-Doppelbindungsanteile diskutiert.

Nicht mehr auf der Basis des Zintl-Konzepts beschreiben läßt sich die Verbindung $\text{Sr}[\text{SnP}]$, die im Anionen-Teilverband PbO-analoge Schichten quadratischer Sn-Pyramiden ausbildet. An die Sn-Pyramidenspitzen, die abwechselnd nach oben und nach unten weisen, sind die P-Atome gebunden.

Die Verbindung $\text{BaPb}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}$ kristallisiert im Cu_3Au -Typ und läßt sich ebenso nicht mehr den Zintl-Phasen zuordnen.

TABELLE 2.3. Übersicht zu ternären Verbindungen E2 - E14 - E15.

	Si		Ge		Sn	
Ca	Ca ₄ [SiP ₄]	T [45]	Ca ₄ [GeP ₄]	T [45]		
			Ca ₃ [Ge ₂ P ₄]	O _K [48]		
	Ca ₄ [SiAs ₄]	T [46]	Ca ₃ [Ge ₂ As ₄]	O _K [47]	Ca ₅ [Sn ₂ As ₆]	T _K [49]
	Ca ₃ [Si ₂ As ₄]	O _K [47]				
Sr	Sr ₄ [SiP ₄]	T [45]	Sr ₄ [GeP ₄]	T [45]	Sr[SnP]	S [53]
	Sr ₃ [Si ₂ P ₄]	O _K [50]	Sr ₃ [Ge ₂ P ₄]	O _K [48]	Sr ₅ [Sn ₂ P ₆]	T _K [53]
	Sr ₄ [SiAs ₄]	T [51]	Sr ₄ [GeAs ₄]	T [51]	Sr[Sn ₂ As ₂]	N [39]
	Sr ₃ [Si ₂ As ₄]	O _K [52]	Sr ₃ [Ge ₂ As ₄]	O _K [52]	Sr ₅ [Sn ₂ As ₆]	T _K [54]
				Sr[Sn ₃ Sb ₄]	R' [55]	
					Sr _{0,9} Ba _{0,1} [Sn ₂ As ₂]	N [39]
Ba	Ba ₄ [SiP ₄]	T [45]	Ba ₂ [GeP ₂]	I [57]	Ba ₃ [Sn ₂ P ₄]	O _K [12]
	Ba ₃ [Si ₂ P ₄]	O _K [50]	Ba[Ge ₂ P ₂]	R [58]	Ba ₆ [Sn ₂ P ₆]	O [11]
	Ba ₃ [Si ₄ P ₆]	R [56]	Ba ₄ [GeP ₄]	T [45]		
	Ba ₄ [SiAs ₄]	T [51]	Ba ₂ [GeAs ₂]	I [57]	Ba ₃ [Sn ₂ As ₄]	O _K [59]
	Ba ₃ [Si ₂ As ₄]	O _K [48]	Ba[Ge ₂ As ₂]	R [58]		
		Ba ₄ [GeAs ₄]	I [51]			
				Ba ₂ [Sn ₃ Sb ₆]	R' [60]	
T	- isolierte [(E14)(E15) ₄] ⁸⁻ -Tetraederanionen			(Ba ₄ [SiAs ₄]-Typ)		
T _K	- [(E14)(E15) ₃] ⁵⁻ -Ketten eckenverknüpfter Tetraeder			(Ca ₅ [Sn ₂ As ₆]-Typ)		
O _K	- Ketten kantenverknüpfter [(E14) ₂ (E15) ₆] ⁸⁻ -Oktaeder			(Sr ₃ [Si ₂ As ₄], Ca ₃ [Si ₂ As ₄], Ba ₃ [Sn ₂ P ₄]-Typ)		
N	- Arsen-analoges [SnAs ⁻]-Netz			I - isolierte Anionen		
S	- Schichtverband			R, R' - Raumnetzverband		

TABELLE 2.4. Übersicht zu quaternären Verbindungen E1 - E2 - E14 - E15.

	Si		Ge		Sn	
Na	Na ₄ Ca ₂ [SiP ₄]	T [9]				
	Na ₄ Sr ₂ [SiP ₄]	T [9]				
	Na ₄ Ca ₂ [SiAs ₄]	T [9]			Na _{0,3} Ca _{0,7} [Sn ₂ As ₂]	N [35]
	Na ₄ Sr ₂ [SiAs ₄]	T [9]			Na _{0,4} Sr _{0,6} [Sn ₂ As ₂]	N [35]
					Na _{0,6} Ba _{0,4} [Sn ₂ As ₂]	N [35]
K					K _{0,3} Sr _{0,7} [Sn ₂ As ₂]	N [35]
T	- isolierte [(E14)(E15) ₄] ⁸⁻ -Tetraederanionen			(Na ₄ Ca ₂ [SiP ₄]-Typ)		
N	- Arsen-analoges [Sn(E15) ⁻]-Netz					

2. 3. Die Verbindungen E2 - E15 und E1 - E2 - E15

Verbindungen $(E2)_2(E15)$ wurden für alle Elementkombinationen gefunden, mittlerweile aber in den meisten Fällen zu sauerstoffhaltigen ternären Phasen $(E2)_4(E15)_2O$ korrigiert. Nur für Sr_2Sb , Sr_2Bi und Ba_2Bi stehen die entsprechenden Untersuchungen noch aus. Die Struktur lässt sich ableiten vom K_2NiF_4 -Typ [61], O-zentrierte Ba-Oktaeder sind in der tetragonalen Ebene über Ecken verknüpft. In a-Richtung werden sie separiert von isolierten $(E15)^{3-}$ -Ionen, die ihrerseits von neun E2-Kationen in der Art eines einfach überkappten quadratischen Antiprismas koordiniert sind. Je zwei dieser Polyeder sind über gemeinsame Basisflächen kondensiert.

Verbindungen der Stöchiometrie $E2 : E15 = 5 : 3$ sind unter den Phosphiden unbekannt, für alle anderen Elementkombinationen sind sie strukturell geklärt. Sie kristallisieren im hexagonalen Mn_5Si_3 - oder orthorhombischen β - Yb_5Sb_3 -Typ. Für einige Kombinationen sind Verbindungen in beiden Strukturtypen beschrieben worden; in diesem Zusammenhang spielen aber Verunreinigungen wie H oder O eine entscheidende strukturdirigierende Rolle [62/63]. Im Mn_5Si_3 -Typ [64] sind ohne Fremdionen die Arsenide und Antimonide von Ca, Sr und Ba sowie Sr_5Bi_3 und Ba_5Bi_3 synthetisiert worden. Orthorhombisch im β - Yb_5Sb_3 -Typ [65] kristallisiert Ca_5Bi_3 , lediglich Ca_5Sb_3 und Sr_5Bi_3 existieren in beiden Modifikationen. Jedes der isoliert vorliegenden Pnictidatome zentriert in beiden Strukturtypen ein verzerrtes einfach überkapptes quadratisches Antiprisma von Erdalkalimetallatomen.

In einer Defektvariante des anti- Th_3P_4 -Typs [66] kristallisieren die Verbindungen Ba_3P_2 und Sr_3P_2 . Die isoliert vorliegenden P^{3-} -Ionen erhalten hier eine verzerrt kubische Kationenkoordination. Alle weiteren in dieser Stöchiometrie angegebenen Verbindungen sind nicht gesichert.

Nur wenig Abweichung von dieser Stöchiometrie zeigen die Verbindungen $(E2)_{16}(E15)_{11}$. Diese wird für alle Arsenide, Antimonide und Bismutide des Ca und Sr sowie die Antimonide und Bismutide des Ba gefunden. In der Kristallstruktur besitzen die isolierten Anionen Sb^{3-} unterschiedliche Koordinationssphären, es werden sowohl trigonal und quadratisch prismatische wie quadratisch antiprismatische Polyeder ausgebildet. Hier werden Sb-Sb-Teilbindungen diskutiert zwischen Sb-Atomen, die einen Abstand von 340,2 pm aufweisen.

Einen eigenen Strukturtyp bilden die Verbindungen Sr_4P_3 , Sr_4As_3 und Ba_4P_3 aus, in dem dimere Einheiten $[(E15)_2]^{4-}$ neben isolierten Ionen $(E15)^{3-}$ im Verhältnis 1 : 4 vorliegen. Die isolierten Anionen zentrieren zwei- bzw. dreifach überkappte trigonale Prismen, zusätzlich wird ein Polyeder aus 10 Kationen ausgebildet, das sich von einem Ikosaeder durch Weglassung von zwei Atomen ableitet. Die Atome der Hantel sind jeweils in Form eines

zweifach überkappten trigonalen Prismas koordiniert, über die verbleibende Seitenfläche erfolgt die Verknüpfung zur Hantel.

Die pnictidreichere Verbindung Ba_5Sb_4 weist als Vertreter der Gd_5Si_4 -Struktur [67] im Anionenteilverband zu gleichen Teilen dimere Einheiten $[\text{Sb}_2]^{4-}$ wie isolierte Ionen Sb^{3-} auf. Im Hantelanion ist jedes Atom in Form eines zweifach überkappten trigonalen Prismas von Ba umgeben, die isolierten Ionen besitzen eine Koordinationssphäre von sieben Ba, die ein auf der Prismenfläche einseitig überkapptes verzerrtes trigonales Prisma bilden.

Für Verbindungen der Stöchiometrie $\text{E2} : \text{E15} = 1 : 1$ vom Na_2O_2 -Typ [6] sind in CaP, CaAs, SrP und SrAs Beispiele gefunden worden. Die zwei vom Erdalkalimetall zur Verfügung gestellten Elektronen reichen gerade zur Ausbildung von dimeren Einheiten $[(\text{E15})_2]^{4-}$, jedes Pnictidatom ist verzerrt oktaedrisch von E2 umgeben. Für die Kombination von Erdalkalimetallen mit schwereren Pnictidatomen wurde der $\text{Ca}_{11}\text{Sb}_{10}$ -Typ gefunden. Die Verbindungen $\text{Ca}_{11}\text{Sb}_{10}$, $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$, $\text{Sr}_{11}\text{Sb}_{10}$ und $\text{Sr}_{11}\text{Bi}_{10}$ lassen sich gemäß dem Zintl-Konzept ionisch zerlegen in Erdalkalimetall-Ionen und quadratisch planare Anionen $[(\text{E15})_4]^{4-}$ sowie dimere Einheiten $[(\text{E15})_2]^{4-}$ und isolierte Ionen $(\text{E15})^{3-}$. Verbindungen des Ba der ungefähren Stöchiometrie $1 : 1$ sind bis auf die Phase $\text{Ba}_{1,1}\text{P}$ nicht bekannt. Diese ist wie $\text{Sr}_{1,1}\text{P}$ strukturell nicht aufgeklärt.

Der nur etwas höhere Pnictogengehalt in den Verbindungen Sr_3P_4 , Sr_3As_4 , Ba_3P_4 und Ba_3As_4 führt bereits zur Bildung von gewinkelten $[(\text{E15})_4]^{6-}$ -Einheiten. Die Struktur leitet sich von $\alpha\text{-ThSi}_2$ [68] ab, in dem gemäß der Formel $\text{Sr}_3\text{As}_4\Box_2$ zwei Fehlstellen im Anionenteilverband vorliegen, die von dem dreidimensionalen Si-Netzwerk in ThSi_2 zu den vieratomigen Fragmenten führen. Längere Kettenanionen werden in den Verbindungen der Stöchiometrie $\text{E2} : \text{E15} = 2 : 3$ beobachtet. In den Phasen des Sr_2Sb_3 -Typs, der auch für Ba_2Sb_3 zu beobachten ist, werden $[\text{Sb}_6]^{8-}$ -Einheiten ausgebildet. In der formelgleichen Verbindung Ca_2As_3 liegen im Gegensatz dazu unterschiedlich lange Kettenstücke $[\text{As}_4]^{6-}$ und $[\text{As}_8]^{10-}$ vor.

Während diese Phasen sich als Zintl-Phasen einordnen lassen, ist dies für die Verbindung Sr_2Bi_3 nicht mehr möglich, in der Schichten von zwei- und dreibindigen Bi-Atomen (im Verhältnis $1 : 2$) vorliegen. Im System Ca - P ist keine Verbindung dieser Stöchiometrie bekannt, aber mit Ca_5P_8 eine, die nahe an diesem Elementverhältnis liegt. Die isolierten $[\text{P}_8]^{10-}$ -Anionen dieser Struktur bestehen aus Si_2Cl_6 -analogen Einheiten, d. h. Hantelanionen, die von P trigonal antiprismatisch umspannt werden. Die Struktur der Verbindung Ca_3P_5 ist bisher ungeklärt. Das System Ba - P weist nahe dieser Stöchiometrie die Verbindung $\text{BaP}_{1,82}$ auf, von der bisher nur das Röntgenpulverdiagramm bekannt ist. Sie wurde auch beim thermischen Abbau von BaP_3 anhand von Pulverdaten und Elementaranalyse registriert [69].

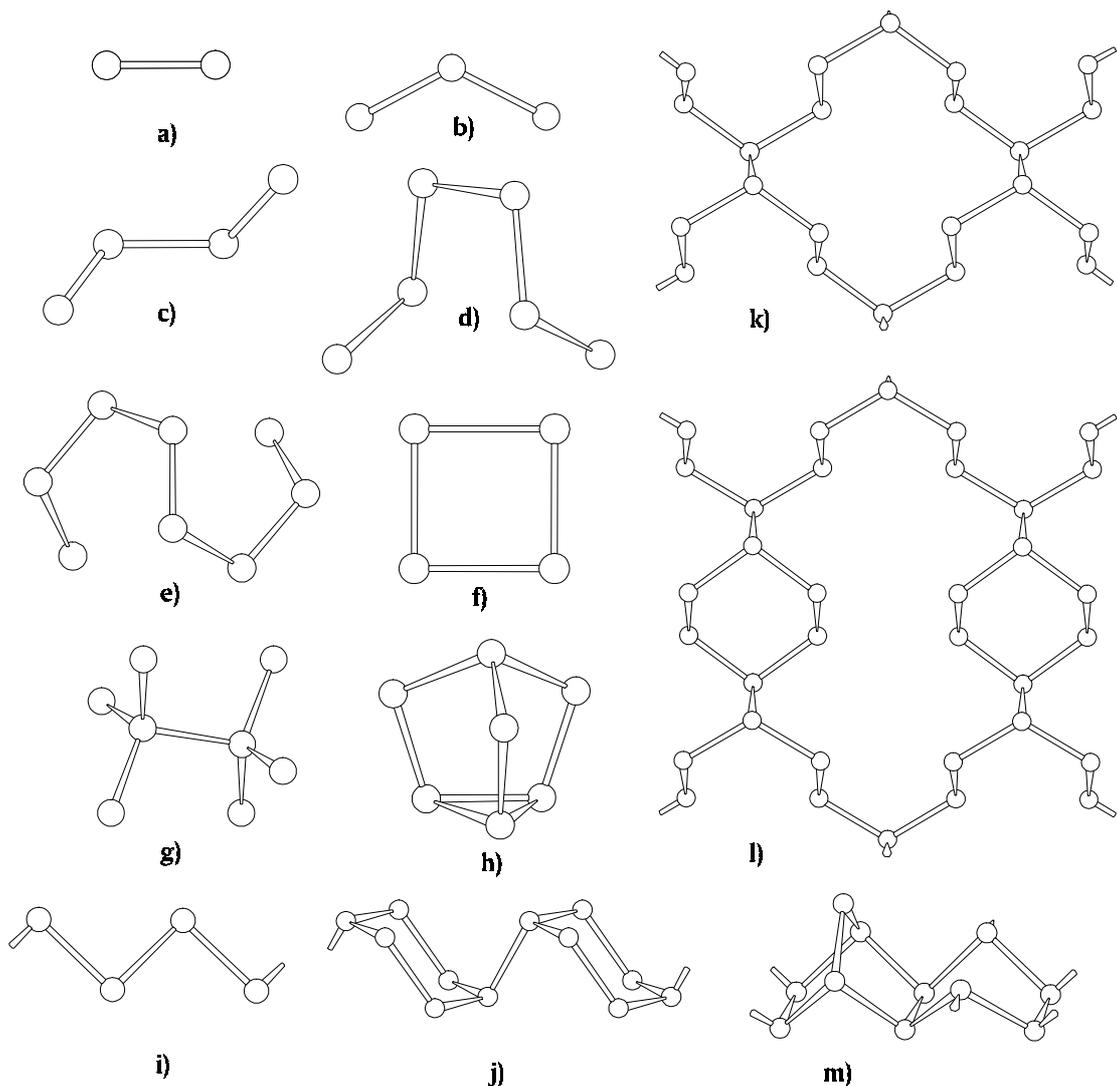


ABBILDUNG 2.4. Verknüpfung der Pnictidatome in den Verbindungen E2 - E15 und E1 - E2 - E15 am Beispiel von: a) CaP, b) $\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{P}_3)_3\text{O}$, c) Sr_3P_4 , d) Sr_2Sb_3 , e) Ca_2As_3 , f) $\text{Ca}_{11}\text{Sb}_{10}$, g) Ca_5P_8 , h) Sr_3P_{14} , i) SrP_2 , j) BaP_3 , k) CaP_3 , l) SrP_3 , m) BaP_{10} .

Eindimensional unendliche Ketten ${}^1[(\text{E}15)_2]^{2-}$ von Pnictidatomen sind in den Strukturen von CaSb_2 , BaSb_2 und SrSb_2 gefunden worden, die homologen Verbindungen SrP_2 , BaP_2 und BaAs_2 sind strukturell noch nicht geklärt. Die Struktur von CaBi_2 ist aus Röntgenpulverdaten verfeinert worden, die Verbindung kristallisiert im ZrSi_2 -Typ [70], in dem neben analogen Kettenanionen planare Bi-Schichten vorliegen. Das geringere Elektronenangebot in den Verbindungen der Zusammensetzung 1 : 3 führt zur Ausbildung größerer Verbände. Während ${}^1[\text{P}_3]^{2-}$ in der Struktur von BaP_3 gewellte Sechseck-Ketten bildet, werden in den Strukturen der anderen Homologen anionische Netze beobachtet, die sich in allen Fällen von den gewellten Sechsecknetzen des schwarzen Phosphors ableiten lassen. CaP_3 , CaAs_3 , SrAs_3 , BaAs_3 und BaSb_3 weisen in ihren Netzen ausschließlich 14-gliedrige Ringe auf, die durch Weglassung einer P - P-Brücke aus dem Strukturverband des schwarzen Phosphors

resultieren. Die Struktur von SrP_3 bildet einen eigenen Typ aus mit 6- und 22-zähligen P-Ringen im Netzanion. Die Phasen SrSb_3 und SrBi_3 wurden als isotyp zu Cu_3Au beschrieben, BaBi_3 als tetragonal verzerrte Variante. Die Strukturen der Verbindungen CaSb_3 und CaBi_3 sind bisher nicht untersucht.

Pnictogenreichere Phasen sind nur noch von den Phosphiden und Arseniden bekannt, die Strukturen von CaAs_4 und CaP_5 allerdings nicht aufgeklärt. In den Verbindungen Sr_3P_{14} , Ba_3P_{14} und $\text{Ba}_3\text{As}_{14}$ liegen isolierte $[\text{P}_7]^{3-}$ -Clusteranionen vor, die isoelektronisch zum P_4S_3^- -Molekül sind. Die pnictogenreichste Verbindung BaP_{10} weist Netze ${}^1[\text{P}_{10}^{2-}]$ von verbrückten Fünfeckröhren auf, die sich vom Hittorfschen Phosphor ableiten lassen.

TABELLE 2.5. Übersicht zu den binären Verbindungen E2 - E15.

	P	As	Sb	Bi
Ca	$\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}$ [71]	$\text{Ca}_4\text{As}_2\text{O}$ [71]	$\text{Ca}_4\text{Sb}_2\text{O}$ [8]	$\text{Ca}_4\text{Bi}_2\text{O}$ [89]
	CaP [5/72]	Ca_5As_3 [77]	Ca_5Sb_3 [84/85]	Ca_5Bi_3 [90]
	Ca_5P_8 [73]	Ca_3As_2 [78/79]	$\text{Ca}_{16}\text{Sb}_{11}$ [80]	$\text{Ca}_{16}\text{Bi}_{11}$ [80]
	Ca_3P_5 [74]	$\text{Ca}_{16}\text{As}_{11}$ [80]	$\text{Ca}_{11}\text{Sb}_{10}$ [86]	$\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$ [86]
	CaP_3 [75]	CaAs [5]	CaSb_2 [87]	CaBi_2 [91]
	CaP_5 [76]	Ca_2As_3 [81]	CaSb_3 [88]	CaBi_3 [92]
		CaAs_3 [82]		
	CaAs_4 [83]			
Sr	$\text{Sr}_4\text{P}_2\text{O}$ [93]	$\text{Sr}_4\text{As}_2\text{O}$ [93]	$\text{Sr}_4\text{Sb}_2\text{O}$ [93]	$\text{Sr}_4\text{Bi}_2\text{O}$ [93]
	Sr_3P_2 [94]	Sr_5As_3 [98]	Sr_5Sb_3 [103]	Sr_5Bi_3 [84/108]
	Sr_4P_3 [94]	Sr_3As_2 [99]	$\text{Sr}_{16}\text{Sb}_{11}$ [80]	$\text{Sr}_{16}\text{Bi}_{11}$ [80]
	$\text{Sr}_{1,1}\text{P}$ [94]	$\text{Sr}_{16}\text{As}_{11}$ [80]	$\text{Sr}_{11}\text{Sb}_{10}$ [104]	$\text{Sr}_{11}\text{Bi}_{10}$ [91]
	SrP [5]	Sr_4As_3 [100]	Sr_2Sb_3 [105]	Sr_2Bi_3 [91]
	Sr_3P_4 [95]	SrAs [5/72]	SrSb_2 [106]	SrBi_3 [109]
	SrP_2 [94]	Sr_3As_4 [101]	SrSb_3 [107]	
	SrP_3 [96]	SrAs_3 [102]		
	Sr_3P_{14} [97]			
Ba	$\text{Ba}_4\text{P}_2\text{O}$ [93]	$\text{Ba}_4\text{As}_2\text{O}$ [93]	$\text{Ba}_4\text{Sb}_2\text{O}$ [117]	Ba_2Bi [122]
	Ba_3P_2 [110]	Ba_5As_3 [98]	Ba_5Sb_3 [108]	$\text{Ba}_{16}\text{Bi}_{11}$ [80]
	Ba_4P_3 [111]	Ba_3As_2 [78/79]	Ba_3Sb_2 [118]	Ba_5Bi_3 [108]
	$\text{Ba}_{1,1}\text{P}$ [112]	Ba_3As_4 [95]	$\text{Ba}_{16}\text{Sb}_{11}$ [80]	BaBi_3 [109]
	Ba_3P_4 [95]	BaAs_2 [74]	Ba_5Sb_4 [7]	
	$\text{BaP}_{1,82}$ [112]	BaAs_3 [115]	Ba_2Sb_3 [119]	
	BaP_2 [112]	$\text{Ba}_3\text{As}_{14}$ [116]	BaSb_2 [120]	
	BaP_3 [113]		BaSb_3 [121]	
	Ba_3P_{14} [96]			
	BaP_{10} [114]			

Unter den ternären Phasen von Alkali- und Erdalkalimetallen mit Pnictiden stehen den Pnictidatomen in den 1 : 1 : 1-Verbindungen jeweils ausreichend Elektronen zur Verfügung, um isolierte Anionen auszubilden. Die Struktur der Phasen LiMg(E15) ist aus Röntgenpulverdaten von Fluorit abgeleitet worden, eine Strukturlösung liegt nicht vor. Die Verbindungen LiCaSb, LiCaBi und LiSrBi kristallisieren in einem geordneten anti-PbCl₂-Typ [123], in dem die Pnictidionen von 10 Kationen in Form eines stark verzerrten zweifach überkappten quadratischen Antiprismas koordiniert werden. In NaBaP und NaSrAs erreichen die isolierten Anionen (E15)³⁻ eine trigonal prismatische Kationen-Koordination. Zusätzlich sind alle Seitenflächen überkappt. Ein dritter Strukturtyp, der von Verbindungen dieser Stöchiometrie gebildet wird, ist vom tetragonalen Cu₂Sb [124] abgeleitet. In den Vertretern dieses Typs NaMgAs, NaMgSb, KMg(E15), RbCaAs und RbCaSb bilden die Pnictidionen - isostrukturell zu KMnAs [125] - eine kubisch dichteste Packung aus, in der die Oktaederlücken von E1 und die Hälfte der Tetraederlücken schichtweise von Mg zentriert werden. Daraus ergibt sich für jedes (E15)³⁻-Anion eine einfach überkappte quadratisch antiprismatische Koordination.

Eine leichte Abweichung von der Stöchiometrie 1 : 1 : 1 ist in der Verbindung Na₂₂Ca₁₃P₁₆ gegeben. Grundlage dieses eigenen Strukturtyps ist die kubisch dichteste Packung von P³⁻, in der 3/4 der Oktaederlücken von Na und 23/32 der Tetraederlücken von den restlichen Na sowie Ca belegt werden. Für die isolierten Anionen resultiert daraus eine Koordination durch acht bzw. zehn Kationen.

Hanteln und isolierte Anionen liegen im Verhältnis 1 : 5 in den oxidischen Phasen KBa₁₁P₇O₂ und KBa₁₁As₇O₂ vor. Die Ionen (E15)³⁻ sind in Form eines verzerrten Würfels von Kationen umgeben, jedes Atom des dimeren Anions [(E15)₂]⁴⁻ ist quadratisch antiprismatisch von Gegenionen koordiniert. Die Oxidionen zentrieren Kationenoktaeder, die entlang c über gemeinsame Spitzen zu Zickzack-Ketten verknüpft sind.

Dimere Anionen [Sb₂]⁴⁻ neben isolierten Anionen Sb³⁻ (im Verhältnis 1 : 1) werden auch in den einander isotypen Verbindungen Li₄Sr₃Sb₄ und Li₄Ba₃Sb₄ beobachtet. Jedes Hantelatom wird trigonal prismatisch von Kationen koordiniert. Zwei Seitenflächen sind überkappt, über die dritte sind diese Polyeder zur dimeren Einheit kondensiert. Die isolierten Anionen sind in Form eines allseitig überkappten trigonalen Prismas umgeben, die Koordinationszahl erhöht sich durch zwei zusätzliche Kationen über den Kanten auf elf.

Ausschließlich Hantelanionen liegen in den Verbindungen Na₂Sr₃P₄ und Na₂Sr₃As₄ vor. Jedes Atom der dimeren Einheit ist von Kationen in Form eines zweifach überkappten trigonalen Prismas koordiniert. Diese Polyeder sind über die verbleibende Vierecksfläche kondensiert.

Die Abnahme des Kationen/Anionen-Verhältnisses sollte durch den damit verbundenen geringeren Elektronenbeitrag zu höher aggregierten Anionen führen. In den ternären

Systemen E1 - E2 - E15 sind bisher jedoch keine Phasen mit größeren anionischen Baugruppen beschrieben. Aus Präparationen mit geringer oxidischer Verunreinigung wurden Kristalle der Verbindung $\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{P}_3)_3\text{O}$ isoliert. Im Anionenverband liegen gewinkelte Einheiten $[\text{P}_3]^{5-}$ vor. Das mittlere P-Atom dieses Anions ist trigonal prismatisch von Kationen umgeben. Die beiden endständigen P-Atome zentrieren jeweils ein quadratisches Antiprisma. Zusätzlich bilden die Oxidionen isolierte OSr_6 -Oktaeder.

TABELLE 2.6. Übersicht zu den ternären Verbindungen E1 - E2 - E15.

	P		As		Sb		Bi	
Li	LiMgP	[126]	LiMgAs	[126]	LiMgSb	[126]	LiMgBi	[126]
					LiCaSb	[127]	LiCaBi	[129]
					Li ₄ Sr ₃ Sb ₄	[128]	LiSrBi	[129]
					Li ₄ Ba ₃ Sb ₄	[128]		
Na	Na ₂₂ Ca ₁₃ P ₁₆	[130]	NaMgAs	[134]				
	Na ₂ Sr ₃ P ₄	[131]	NaMgSb	[134]				
	Na ₃ Sr ₇ (P ₃) ₃ O	[132]	NaSrAs	[135]				
	NaBaP	[133]	Na ₂ Sr ₃ As ₄	[136]				
K	KMgP	[137]	KMgAs	[137]	KMgSb	[137]	KMgBi	[137]
	KBa ₁₁ P ₇ O ₂	[138]						
	KBa ₁₁ As ₇ O ₂	[138]						
Rb			RbCaAs	[139]				
			RbCaSb	[139]				

3. Präparation und Untersuchungsmethoden

3.1. Darstellung und Handhabung der Verbindungen

Zur Darstellung der Verbindungen wurden die Elemente unter Argonatmosphäre aufgeschmolzen. In Vorversuchen zur Synthese von Phosphidostannaten wurden anstelle von elementarem Sn und P die zuvor präparierten binären Verbindungen SnP_3 und Sn_4P_3 eingesetzt, um zu gewährleisten, daß die Zusammensetzung der Schmelze nicht durch Ausdampfen von elementarem Phosphor verändert wurde. Für Proben, deren Elementverhältnis Sn : P von dem in SnP_3 bzw. Sn_4P_3 abwich, wurde entsprechend das jeweilige Element zugewogen. Die Versuche zur Reindarstellung der Verbindungen wurden ausschließlich ausgehend von den Elementen durchgeführt und Sauerstoff gegebenenfalls in Form binärer Phasen zugesetzt. Eine Übersicht der eingesetzten Elemente und Verbindungen gibt Tabelle 3.1.

TABELLE 3.1. Übersicht zu den verwendeten Elementen und Verbindungen

Element / Verbindung	Bezugsquelle	Reinheitsgrad [%]
Na	Fa. Merck	> 99
K	Fa. Merck	> 98
Cs	Fa. Merck	> 99,95
Ca	Fa. Degussa	> 99
Sr	Fa. Degussa	> 99
Ba	Fa. Degussa	= 99,3
Sn	Fa. Merck	rein
P	Fa. Merck	
As	Fa. Projektor	> 99,999
Sb	Fa. Chempur	> 99,999
Bi	Fa. Degussa	> 99,999
Sb_2O_3	Fa. Merck	> 99

Wegen der Reaktivität der Edukte gegenüber Luft und Feuchtigkeit mußten alle Präparationen unter trockenem Argon durchgeführt werden. Einwaagen und Vorbereitung sowie Aufarbeitung der Präparate erfolgten ausschließlich in einer Handschuhbox (Braun Mb120-G) mit Argon-Schutzgasatmosphäre (H_2O -Gehalt < 1 ppm). Tiegelmateriale, Arbeitsgeräte und Sn sowie Sb_2O_3 wurden zuvor bei 393 K getrocknet. Der eingesetzte rote Phosphor wurde durch Kochen mit NaOH von oxidischen Bestandteilen befreit, mit Wasser gewaschen und ebenfalls bei 393 K sorgfältig getrocknet. Um beim Einsatz von elementarem Phosphor in Quarzglasampullen ein Bersten des Gefäßes durch zu hohen

Phosphordampfdruck zu vermeiden, wurden zusätzlich wenige Kristalle Iod zugegeben [140].

Die Darstellung der Edukte SnP_3 und Sn_4P_3 (Gesamteinwaage ca. 5 g) erfolgte aus den in stöchiometrischen Anteilen eingesetzten Elementen in sorgfältig getrockneten Quarzglasampullen mit Korundinnentiegeln. Die Proben zur Darstellung von SnP_3 wurden mit 20 K/h auf 673 K gebracht, fünf Stunden bei dieser Temperatur gehalten und mit 30 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Darstellung von Sn_4P_3 wurden die Elemente bei 873 K unter ansonsten gleichen Bedingungen aufgeschmolzen. Die Reinheit der Proben wurde anhand von Röntgenpulveraufnahmen überprüft.

Die Wahl des Tiegelmaterials stellt in den untersuchten Systemen ein Problem dar. Sowohl bei der Verwendung von Korundtiegeln wie von Quarzglasampullen kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Schmelze Sauerstoff aus dem Tiegelmateriale herauslöst. Der Überzug des Glases mit Glaskohlenstoff verzögert nur den Angriff der Schmelze. Selbst Tantal und Niob sind gegen diese Systeme nicht inert. Hier können sich leicht binäre Pnictide bilden, dazu kommen ternäre Verbindungen wie $\text{Na}_5[\text{NbAs}_4]$ und $\text{K}_5[\text{NbAs}_4]$ [141], $\text{K}_7[\text{NbAs}_4]$ und $\text{K}_7[\text{TaAs}_4]$ [142] und quaternäre Verbindungen wie $\text{Na}_5\text{Sr}[\text{NbP}_4]$ [143], $\text{Na}_5\text{Sr}[\text{TaP}_4]$ [143] und $\text{K}_5\text{Ba}[\text{TaP}_4]$ [144]. Die Verbindungen $\text{Na}_{5,15}\text{Eu}_{0,85}[\text{TaP}_4]$ und $\text{Na}_{4,99}\text{Eu}_{1,01}[\text{TaAs}_4]$ [9] wurden aus Wandreaktionen der Elemente Na, Eu, Pb und P bzw. As in Tantaliegeln erhalten.

Die Synthese von Verbindungen der Elementkombinationen E1 - Sn - E15 und E1 - E2 - Sn - E15 erfolgte daher in sorgfältig getrockneten Korundfingertiegeln, in die die gut vermischten Elemente eingefüllt wurden. Die Alkalimetalle Na und K wurden von Paraffinöl gereinigt, von der äußeren Oxidschicht befreit und in Streifen geschnitten, Cs wurde aufgeschmolzen und mit Pasteurpipetten in die Tiegel getropft. Diese wurden in Stahlautoklaven mit selbstdichtenden Schraubdeckeln verschlossen.

Die Syntheseveruche konzentrierten sich zunächst auf die ternären Systeme K - Sn - P und Cs - Sn - P, in denen überhaupt noch keine intermediären Phasen beschrieben wurden. Sie führten bei unterschiedlichen Zusammensetzungen zwischen E1 : Sn : P = 0,5 : 1 : 0,25 bis 5 : 1 : 3 stets zu gut durchreagierten Präparaten, die nach optischem Befund kristallin erschienen, sich in allen Fällen aber als röntgenamorph erwiesen. Auf der Suche nach kristallinen Phasen wurden die Systeme daher auf quaternäre Systeme mit zwei Alkalimetallen oder einem Alkali- und einem Erdalkalimetall erweitert. Synthesen in Systemen E1 - E1' - Sn - E15 oder E1 - E2 - Sn - E15 lassen sich bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen zwischen 773 K und 1023 K durchführen.

Zum Aufschmelzen von Erdalkalimetallen im Gemenge mit Zinn und Elementen der fünften Hauptgruppe sind dagegen höhere Temperaturen notwendig. Die Umsetzungen wurden in Quarzglasampullen mit eingesetzten Korundinnentiegeln durchgeführt. Die unter Argon-Schutzgas befüllten Ampullen wurden mit einem Gebläsebrenner am Vakuum

abgeschmolzen. Die für die Synthese eingesetzten Einwaagen und Temperaturprogramme werden jeweils in den Kapiteln zu den einzelnen Verbindungen beschrieben.

Durch die höheren Synthesetemperaturen für Erdalkalimetall-haltige Phasen werden auch Reaktionen der aggressiven Schmelzen mit dem Tiegelmateriale begünstigt, und es kommt zur Freisetzung von Oxidionen. Während in Systemen der unedlen Metalle mit E14 oxidische Verunreinigungen zumeist als Schlacken aus den Systemen ausgetragen werden, erwiesen sich entsprechende Pnictogen-haltige Systeme als äußerst sensitiv gegen geringste Sauerstoffspuren. Es kommt zur Ausbildung von neuen Phasen, in deren Kristallstrukturen neben Pnictid- auch O^{2-} -Ionen auftreten. Da die Kristallstrukturen solcher Verbindungen oft interessante kristallchemische Bezüge zu denen der reinen Pnictide aufweisen und für das Verständnis der Verbindungsklasse insgesamt wichtig sind, wurden auch solche Phasen in die Untersuchung einbezogen.

Die Stahlautoکلaven bzw. Quarzglasampullen wurden zusätzlich in einseitig geschlossene Korundrohre gegeben - im Fall der Glasampullen außerdem versehen mit einem Eisenrohrmantel als Berstschutz. Die Korundrohre wurden mit Gummistopfen verschlossen, in die jeweils ein Dreiwegehahn eingelassen war, über den der Innenraum mehrmals evakuiert und mit Argon befüllt wurde. Eine Gummibläse sorgte für den Druckausgleich. In regelbaren Silitrohröfen wurden die Proben aufgeschmolzen und gegebenenfalls getempert. Die Reaktionsrohre wurden in allen Fällen im Argon-Handschuhkasten geöffnet und die Reguli in einem Eisentiegel grob zerkleinert. Ein kleiner Teil der Probe wurde verrieben und für Röntgenpulvermessungen in ein Markröhrchen ($\varnothing = 0,2$ mm bis 0,3 mm) gegeben. Die übrigen Bruchstücke wurden zur besseren Handhabung in einer Petrischale mit schwerem Paraffinöl (über Natrium oder Kalium getrocknet) überschichtet und an der Luft lichtmikroskopisch untersucht. Unter diesen Bedingungen konnten die Proben in einem Exsiccator mit Kieselgel als Trockenmittel über einen Zeitraum von einer Woche bis zu einem Monat gehandhabt werden. Die vom Paraffinöl befreiten Kristalle überziehen sich an offener Luft in Abhängigkeit der Elementzusammensetzung augenblicklich bzw. innerhalb weniger Minuten mit einer Schicht nicht näher charakterisierter gelbrötlicher bis grauschwarzer Reaktionsprodukte. Die Phosphorverbindungen zeigen im Vergleich mit den anderen Pnictogenphasen eine größere Zersetzlichkeit. Bei höherem Alkalimetallgehalt verläuft die Reaktion außerordentlich heftig, im Fall der Caesiumverbindungen zum Teil unter Feuererscheinung.

3. 2. Röntgenographische Charakterisierung

3. 2. 1. Röntgenpulver-Diffraktometrie

Die Identifizierung der kristallinen Reaktionsprodukte erfolgte über Röntgenpulverdiagramme, die an einem rechnergesteuerten Röntgenpulverdiffraktometer der Firma STOE (STOE-Powder-Diffraction System, CuK_{α_1} -Strahlung, Ge-Monochromator) mit PSD (Position Sensitive Detector, 40° Meßbereich) aufgenommen wurden. Die Messung der Röntgenpulverdiagramme erfolgte bei Raumtemperatur in Debye-Scherrer-Geometrie. Dazu wurde in der Handschuhbox unter Argonatmosphäre ein dem Probenquerschnitt entsprechender Teil der Reguli grob in einem Eisentiegel zerstoßen und in einer vorgetrockneten Achatreibschale gepulvert. Die Pulver wurden in Glaskapillaren (Außendurchmesser: 0,1 bis 0,3 mm, Wanddicke: 0,01 mm) gefüllt, mit Wachs verschlossen und außerhalb der Handschuhbox abgeschmolzen. Zur Vermessung der Proben mit den schweren Elementen wurden die Pulver zusätzlich mit Glas verrieben, um die Absorptionseffekte zu verringern. Die Prüfung der Proben auf Identität und Reinheit erfolgte durch Vergleich der aufgenommenen Röntgenpulverdiagramme mit den aus Strukturdaten berechneten Strichdiagrammen der bisher bekannten binären und ternären Verbindungen der untersuchten Systeme (STOE-Programmsystem [145]).

3. 2. 2. Einkristall-Diffraktometrie

Zur Auslese von Einkristallen wurden Bruchstücke der Reguli in Petrischalen gegeben und entsprechend der Hydrolyseempfindlichkeit mit über Natrium oder Kalium getrocknetem schwerem Paraffinöl überschichtet. Charakteristisch ausgebildete Kristalle wurden unter einem Stereomikroskop (max. Vergrößerung $\times 60$) ausgewählt, vollständig mit Öl bedeckt in vorgetrockneten Glaskapillaren ($\varnothing = 0,1$ mm) fixiert und eingeschmolzen.

Aus den auf Einkristallkameras nach der Buerger- (MoK_{α}) oder Weissenberg-Technik (CuK_{α}) angefertigten Beugungsaufnahmen wurden Gitterkonstanten, Bravaisgitter-Typ und Interferenzbedingungen bestimmt. Die Gitterkonstanten wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus den Winkelwerten von mindestens 25 ausgesuchten Reflexen optimiert. Zur Einkristallstrukturbestimmung wurden von geeigneten Kristallen die Reflexintensitäten von mindestens einem symmetrieunabhängigen Segment der Ewaldkugel an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Philips PW1100 oder Siemens P4 mit MoK_{α} -Strahlung und Graphitmonochromator vermessen. Die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte über Direkte Vorzeichenbestimmungsmethoden [146/147], zur Verfeinerung schlossen sich Fourier- und Differenzfouriersynthesen an [148/149]. Ein Richtwert für die Qualität des Strukturmodells ist der Richtigkeitsfaktor R1. Zusätzlich hinzugezogen wird der gewichtete Richtigkeitsfaktor wR2 mit Verfeinerung gegen die F^2 -Werte aller gemessenen Reflexe. Ein weiterer Gütefaktor für die Qualität des Strukturmodells ist der

Goodness of Fit, für dessen Berechnung die Zahl der verfeinerten Parameter (p) und die Zahl der gemessenen Reflexe (n) berücksichtigt werden.

$$R1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|} \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w (F_o^2 - F_c^2)}{\sum w F_o^2}} \quad \text{Goof} = \frac{\sum w (F_o - F_c)^2}{n - p}$$

F_o und F_c entsprechen den beobachteten (observed) bzw. berechneten (calculated) Strukturamplituden, w dem Wichtungsfaktor, der sich berechnet aus $w = 1/\sigma^2$ (σ = Standardabweichung der F_o -Werte).

Der berechnete Strukturfaktor (F_c) wird durch phasengerechte Summation aller Streubeiträge der Atome in der Elementarzelle ermittelt. Die Atomformamplituden (f) wurden den „International Tables for X-Ray Crystallography“ [150] entnommen und mit den Auslenkungsparametern für isotrope (U_{iso}) bzw. anisotrope (U_{ij}) thermische Bewegung korrigiert.

$$f' = f \cdot \exp\left(-\frac{8\pi^2 \cdot U \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

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

Nähere Angaben zur Strukturbestimmung sind für die einzelnen Verbindungen jeweils tabellarisch zusammengefaßt. Die F_o/F_c -Tabellen der unveröffentlichten Verbindungen finden sich im Anhang der Arbeit. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung der bereits veröffentlichten Verbindungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe unter den angegebenen CSD-Nummern [151] angefordert werden.

3.3. Thermoanalytische Untersuchungen

Zur Untersuchung mittels Differentialthermoanalyse (DTA) wurden Bruchstücke der Probenreguli unter Argon zerkleinert, in Quarzglasampullen gefüllt und am Vakuum abgeschmolzen. Um eine zu starke Aufheizung der Probe beim Abschmelzen zu vermeiden, wurden die Ampullen zuvor in flüssigen Stickstoff getaucht. Die Messungen erfolgten an einem Differenz-Thermoanalyse-System der Firma Netzsch (Typ 404, $\Delta U = \pm 0,1$ mV, Pt/Rh/Pt-Thermoelement, Referenz Schamotttemehl) mit einer Heizrate von 5 K/min. Bei der Auswertung der Meßkurven wurden nur die thermischen Effekte der Aufheizphase berücksichtigt.

Vielfach waren Ampullen nach dem Aufschmelzen der Proben stark angegriffen. Aufgrund dieser Reaktionen des Probenmaterials mit der Glaswand ist die Zuordnung der thermischen Effekte nicht eindeutig. Diese Reaktionen könnten ebenso eine Zersetzung der Proben einleiten. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden daher nur die Messungen berücksichtigt, bei denen reproduzierbar solche Reaktionen keine Rolle spielen.

3. 4. Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)

Die Untersuchungen erfolgten an einem Rasterelektronenmikroskop JSM-6400 der Firma JEOL mit angeschlossenem EDX-System Link ISIS 3.2. von Oxford Instruments, das eine qualitative und halbquantitative Röntgenanalyse ermöglicht. Die luftempfindlichen Proben wurden mit Petroleumbenzin von anhaftendem Paraffinöl befreit, mit Graphitpaste (Leit-C-Plast) oder Kohlenstoff-Pads auf Aluminium- bzw. Messing-Trägern fixiert und zügig in das Rasterelektronenmikroskop eingeschleust. Bei den durchgeführten EDX-Untersuchungen wurde eine Beschleunigungsspannung von 15 kV bzw. 20 kV und eine Meßzeit von 100 Sekunden vorgegeben. Der Detektor besteht aus einem Lithium-dotierten Silicium-Einkristall, der mit Stickstoff gekühlt wird. Zur Kalibration wurde eine Kupfer- bzw. Kobaltscheibe unter den gleichen Bedingungen wie die Probe vermessen. Die EDX-Analyse diente in erster Linie bei den röntgenographisch untersuchten Kristallen der Überprüfung der strukturanalytisch abgeleiteten Zusammensetzungen. Sie lieferte zunächst qualitativ die Elementzusammensetzung der Proben, die so innerhalb der gerätspezifischen Nachweisgrenzen auf Verunreinigungen geprüft wurden. Die Anteile der Elemente konnten über interne Standards berechnet werden, die im günstigsten Fall eine halbquantitative Analyse mit 5 bis 10 Atom-% Fehler ermöglichen. Die Kristalle der Phosphorverbindungen wiesen im Gerät bereits oberflächliche Zersetzung auf, der Phosphoranteil wurde in diesen Fällen aufgrund der gebildeten flüchtigen Phosphane zu gering bestimmt.

4. Die Ergebnisse

4. 1. Phosphidostannate(II)

4. 1. 1. Die Verbindung Na[SnP]

4. 1. 1. 1. Darstellung und Kristallstrukturbestimmung

Zur Darstellung von Na[SnP] wurden die Elemente in stöchiometrischen Anteilen (Gesamteinwaage: 3 g) gut vermengt in Quarzglasampullen mit Korundinnentiegel eingewogen. Die am Vakuum abgeschmolzene Ampulle wurde mit 100 K/h auf 923 K aufgeheizt, bei dieser Temperatur eine Stunde gehalten und anschließend mit 10 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Na[SnP] entsteht nach röntgenographischem Befund phasenrein (Abbildung 4.1.). Aus den Reguli ließen sich silbermetallisch glänzende hexagonale Prismen isolieren, die eine ausgeprägte Plättchenspaltbarkeit ähnlich Graphit senkrecht der Prismenachse zeigen. An Luft zersetzt sich die Verbindung momentan zu einem rotbraunen, nicht näher charakterisierten Produkt. In der Aufheizkurve der Differenzthermoanalyse traten zwei ausgeprägte endotherme Effekte bei 938 K und 957 K auf. Die aufgeschmolzene Probe war optisch unverändert. Neben den verbreiterten Reflexen von Na[SnP] traten zusätzliche, aber deutlich schwächere Reflexe auf, die den binären Phasen SnP [153], SnP₃ [154], NaSn [155] und Na₃P₁₁ [156] zuzuordnen waren.

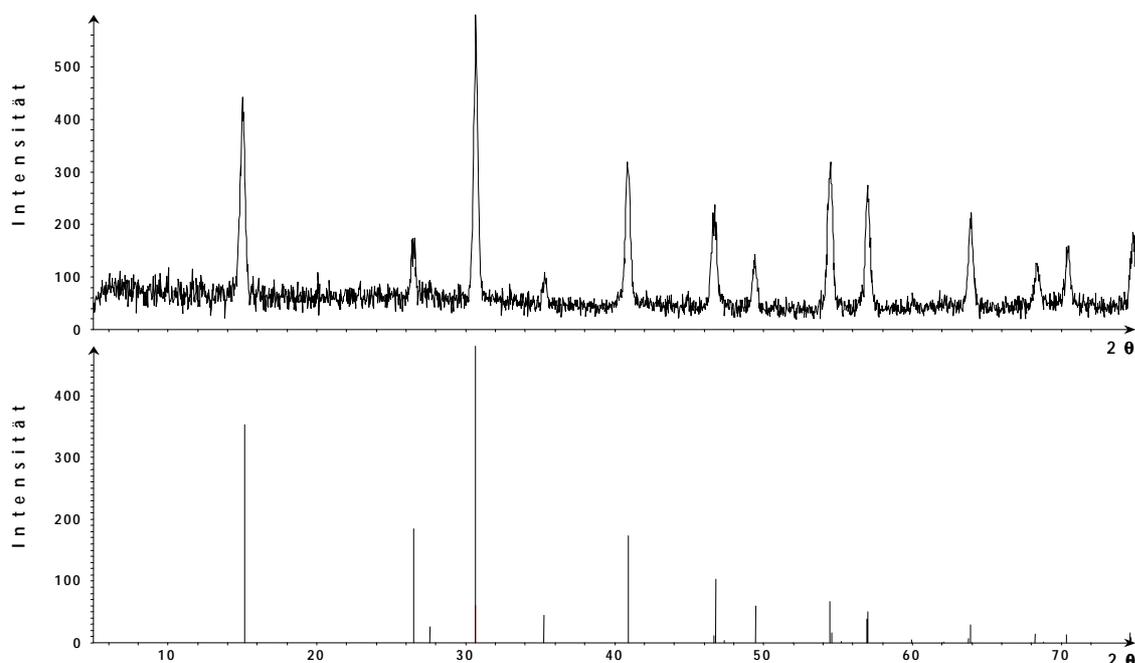


ABBILDUNG 4.1. Röntgenpulverdiagramm ($\text{CuK}\alpha_1$) der Probe NaSnP (oben) verglichen mit dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm der Verbindung Na[SnP] (unten).

Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen ($\text{CuK}\alpha$) eines unter dem Lichtmikroskop ausgesuchten Kristalls zeigten das Beugungsmuster eines hexagonalen Kristallgitters mit den Interferenzbedingung: Reflexe ($hh2\bar{h}l$) nur vorhanden für $l = 2n$, die zu den möglichen Raumgruppen $P6_3mc$, $P\bar{6}2c$ und $P6_3mmc$ führt. Die Gitterkonstanten wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100 ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator) aus den Winkelwerten von 25 ausgesuchten Reflexen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Anschließend wurde ein Viertel der Ewaldkugel im Bereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ vermessen. Gitterkonstanten und Intensitätsverlauf wiesen auf Isotypie zu $\text{K}[\text{SnAs}]$ [37/38]. Ausgehend von den Lageparametern dieser Verbindung konnten die Atompositionen und anisotropen Auslenkungsparameter in der Raumgruppe $P6_3mc$ in wenigen Least-Square-Zyklen auf einen R-Wert von $0,029$ verfeinert werden. Die Absorption wurde über das Programm DIFABS [152] korrigiert. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle 4.1. zusammengefaßt. Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter finden sich in Tabelle 4.2.

TABELLE 4.1. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von $\text{Na}[\text{SnP}]$ (Standardabweichungen in Klammern).

Kristallsystem	Na[SnP]
Raumgruppe	hexagonal
Gitterkonstanten [pm]	$P6_3mc$ (Nr. 186)
	a 388,0(2)
	c 1166,7(2)
VEZ [10^6 pm^3]	152,1(1)
Z	2
Kristallabmessungen [mm]	0,05 x 0,05 x 0,2
d_x röntg. [g cm^{-3}]	3,770
μ ($\text{MoK}\alpha$) [mm^{-1}]	8,725
Diffraktometer	Philips PW1100, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator
Abtastung	$\omega / 2\theta$ - Scan $-5 \leq h \leq 4$
Meßbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$	$0 \leq k \leq 5$ $0 \leq l \leq 16$
Verfeinerung	Full Matrix Least Squares auf der Basis F^2 (SHELXL-93 [148])
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Absorption (DIFABS [152])
verfeinerte Parameter	10
gemessene Reflexe	486
symmetrieunabhängige Reflexe	113
Reflexe F_o ($ F > 4\sigma F $)	104
R (int)	0,064
R (F) ($F_o > 4\sigma(F_o) / \text{alle } F_o$)	0,029 / 0,036
wR (F^2) ($F_o^2 > 4\sigma(F_o^2) / \text{alle } F_o^2$)	0,060 / 0,063
Goodness of Fit (F^2)	1,251
Max./min. Restelektronendichte [$e^- 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	2,02 / -0,94
Hinterlegungs-Nr. CSD [151]	409010

TABELLE 4.2. Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [pm^2] von Na[SnP] (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	
Na	2b	0,33333	0,66667	0,2788(5)	295(28)	295(28)	254(42)	0	0	147(14)
Sn	2a	0,0	0,0	0,0	111(3)	111(3)	165(4)	0	0	55(2)
P	2b	0,33333	0,66667	0,6120(3)	80(9)	80(9)	218(17)	0	0	40(4)

4. 1. 1. 2. Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von Na[SnP] (Abbildung 4.2.) ist eine Schichtenstruktur, in der gewellte Sechsecknetze [SnP⁻] durch ebene Na-Schichten separiert werden. In den Sechsecknetzen alternieren Sn- und P-Atome, beide weisen eine ψ -tetraedrische Koordination auf, so daß sich diese Netze auch ausgehend von SnP₃- ψ -Tetraedern beschreiben lassen, die über drei gemeinsame P-Funktionen verknüpft werden. Die Sn₃P₃-Sechsringe weisen Sesselkonformation auf, die Schichten sind isostrukturell zu denen im grauen As [157] und Sb [158] und auch für eine Hochdruckmodifikation des P [159] beschrieben worden. Die Bindungslänge Sn-P beträgt 259,3 pm und ist damit deutlich länger als die Summe der kovalenten Einfachbindungsradien nach Pauling [160] von 250 pm. Zum Vergleich beträgt der Bindungsabstand in SnP₃ 266,2 pm [154] und in Sn₄P₃ 266,4 pm [161]. Beide binäre Verbindungen sind aus ähnlichen Netzen aufgebaut. In SnP₃ sind lediglich der Stöchiometrie entsprechend Sn-Atome durch P substituiert. Sn₄P₃ zeigt dasselbe ²[SnP⁻]-Netz wie Na[SnP], zusätzlich folgt auf drei solcher Netze eine Schicht von Sn-Atomen.

In Na[SnP] beträgt der Bindungswinkel P - Sn - P bzw. Sn - P - Sn 96,9° und ist vergleichbar mit dem in SnP₃ von 97,3° und in Sn₄P₃ von 96,3°. Die Wellung der ²[SnP⁻]-Netze in Na[SnP] weicht damit nur wenig von der in den As-Netzen des grauen Arsens ab, in denen der Bindungswinkel As - As - As 96,7° beträgt. Der Bindungswinkel in der Hochdruckmodifikation des Phosphors ist mit 105,1° [159] deutlich größer.

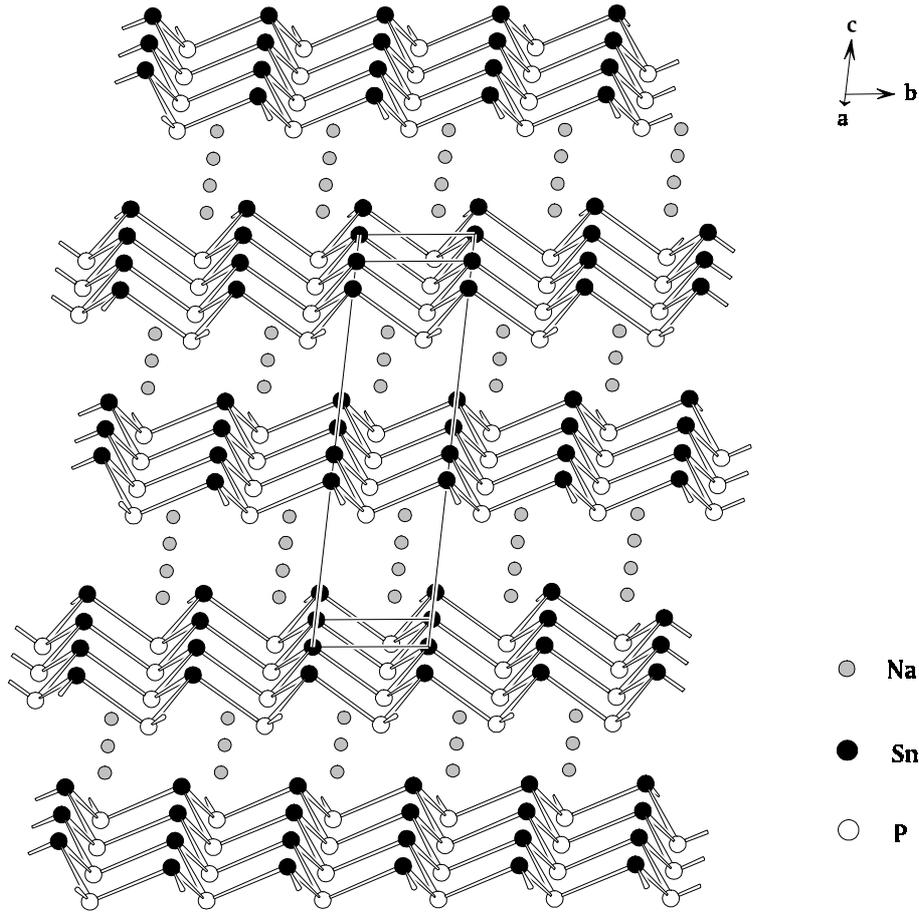


ABBILDUNG 4.2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Na[SnP], arsenanalogue [SnP⁻]-Netze separiert von Na-Kationen.

Die alternierende Verknüpfung von Sn und P führt innerhalb der Schicht zur Ausbildung einer von P- und einer von Sn-Atomen gebildeten Seite der ${}^2_{\infty}$ [SnP⁻]-Netze. In der Struktur folgen die Netze immer mit derselben Ausrichtung aufeinander, so daß Sn und P entlang c abwechseln. Sie sind gemäß - A - B - A - B - so gestapelt, daß die Sn-Atome auf Deckung liegen und die P-Atome der ersten Schicht die Sechseckmaschen der darauffolgenden zentrieren. Der Abstand von Sn zu den Atomen der benachbarten Schicht beträgt 505,1 pm (3x), in diesen Schichtzwischenräumen sind die Na-Atome positioniert, die damit eine trigonal-antiprismatische Koordination durch drei P-Atome (Na - P: 296,8 pm) und drei Sn-Atome (Na - Sn: 341,7 pm) erreichen. Für die Atome des Netzes ergeben sich zwei verschiedene Koordinationspolyeder, P wird ebenfalls trigonal antiprismatisch, Sn dagegen trigonal prismatisch von drei Na und drei Bindungspartnern im Netz umgeben. Eine Übersicht über die wichtigsten Abstände und Bindungswinkel gibt Tabelle 4.3.

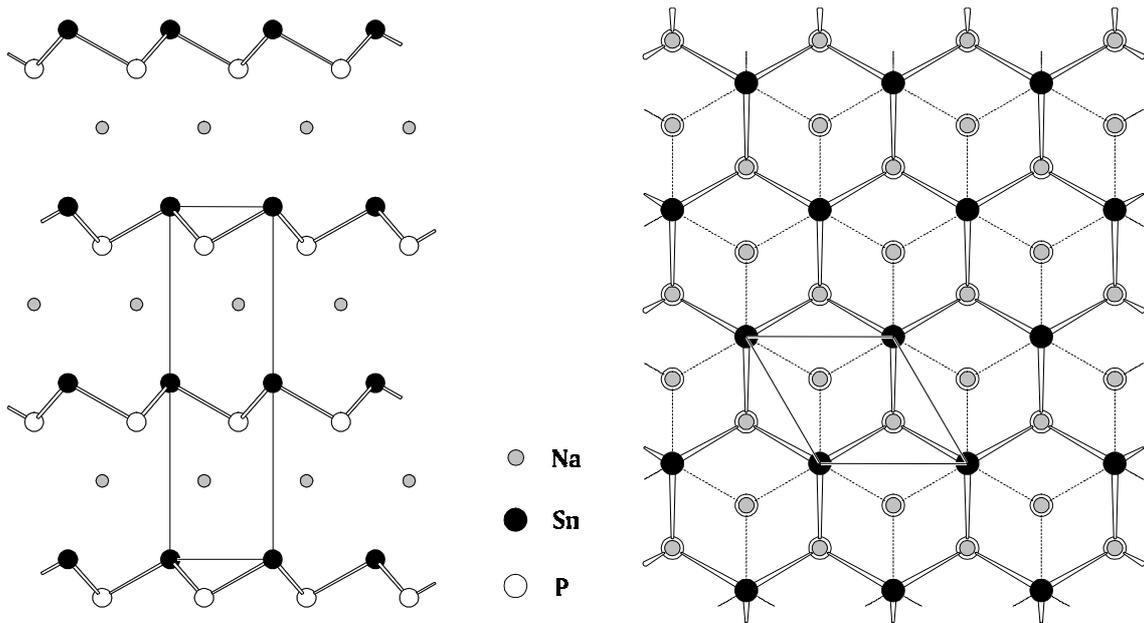


ABBILDUNG 4.3. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Na[SnP], die Sn-Atome der Sechsecknetze (durchgezogene Bindungen) liegen auf Deckung, die P-Atome zentrieren Sechsecke der benachbarten Schicht (durchbrochene Bindungen), LINKS: Projektion auf die a, c-Ebene, RECHTS: Projektion auf die a, b-Ebene.

TABELLE 4.3. Wichtige Abstände [pm] und Bindungswinkel [°] in der Kristallstruktur von Na[SnP] (Standardabweichungen in Klammern).

Na	-	P	296,8(4)	3x	Sn	-	P	259,3(3)	3x	P	-	Sn	259,3(3)	3x
	-	Sn	341,7(5)	3x		-	Na	341,7(5)	3x		-	Na	296,8(4)	3x
	-	Na	388,0(2)	6x		-	Sn	388,0(2)	6x					
P	-	Sn	-	P			96,9(1)							

4. 2. Phosphidostannate(III)

4. 2. 1. Die Verbindung $\text{Sr}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$

4. 2. 1. 1. Darstellung und Kristallstrukturbestimmung

Zur Darstellung der Verbindung $\text{Sr}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ wurden die Elemente in stöchiometrischen Anteilen (Gesamteinwaage: 5 g) in Quarzglasampullen mit Korundinnentiegel eingewogen und diese am Vakuum abgeschmolzen. Die Proben wurden im Silitrohrfen mit 50 K/h auf 1273 K erhitzt, eine Stunde bei dieser Temperatur belassen und mit 10 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Verbindung entsteht nach röntgenographischem Befund nahezu phasenrein in Form eines silberglänzenden Regulus mit muschelartigem Bruch, die wenigen, schwachen Fremdlinien im Pulverdiagramm (Abbildung 4.4.) sind auf eine Verunreinigung durch die binäre Phase Sr_3P_4 [95] zurückzuführen.

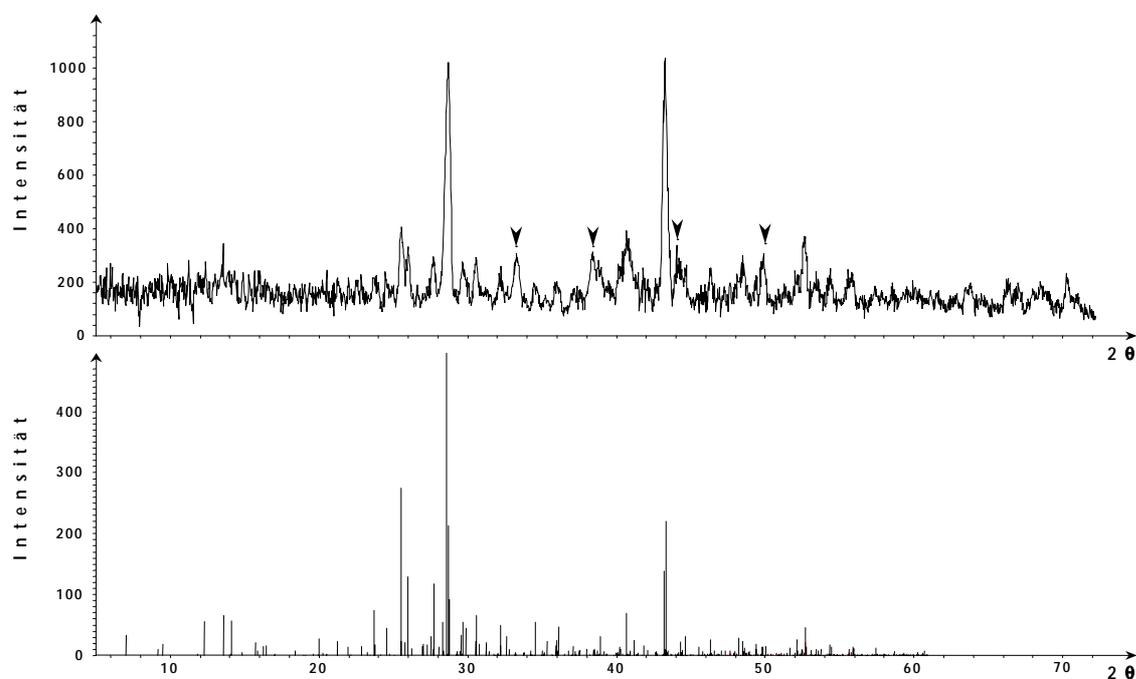


ABBILDUNG 4.4. Röntgenpulverdiagramm ($\text{CuK}_{\alpha 1}$) der Probe $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{P}_4$ (oben) verglichen mit dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm der Verbindung $\text{Sr}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$, die zusätzlichen Reflexe (Pfeile) sind auf eine Verunreinigung der Probe durch Sr_3P_4 zurückzuführen.

$\text{Sr}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ zersetzt sich an offener Luft innerhalb weniger Minuten zu einem grauen, nicht näher charakterisierten Pulver, ist aber unter trockenem, schwerem Paraffinöl über einige Tage ohne merkliche Zersetzung zu handhaben. Zur Strukturbestimmung wurden einkristalline Bruchstücke mit Paraffinöl bedeckt in Röntgenkapillaren eingeschmolzen, die Auswahl eines geeigneten Einkristalls erfolgte über Drehkristall- und Weißberg-Aufnahmen (CuK_{α}). Diese zeigten ein basiszentriertes Gitter der Lauesymmetrie mmm mit den zusätzlichen Interferenzbedingungen: Reflexe $(h\ 0\ l)$ nur vorhanden für $l = 2n$ und

(h k 0) nur vorhanden für $h = 2n$, die zu den Raumgruppen Cmca und C2ca führen. Die Gitterkonstanten wurden aus den Winkelwerten von 25 hochindizierten Reflexen an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Philips PW1100 (MoK $_{\alpha}$, Graphitmonochromator) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Nach der Vermessung der Intensitäten der Reflexe eines symmetrieunabhängigen Segments im Bereich $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$ gelang die Lösung der Kristallstruktur über Direkte Methoden [146] in der Raumgruppe Cmca. Nach Berücksichtigung der Absorption mit dem Programm DIFABS [152] konvergierte der R-Wert bei 0,06. Die Angaben zur Datensammlung, Strukturbestimmung und -verfeinerung sowie die kristallographischen Daten finden sich in Tabelle 4.4. und 4.5.

TABELLE 4.4. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von Sr₃[Sn₂P₄] (Standardabweichungen in Klammern).

Verbindung		Sr ₃ [Sn ₂ P ₄]
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		Cmca (Nr. 64)
Gitterkonstanten [pm]	a	2510,4(9)
	b	1259,3(6)
	c	1869,3(8)
VEZ [10 ⁶ pm ³]		5910(4)
Z		24
Kristallabmessungen [mm]		0,1 x 0,1 x 0,13
d _x röntg. [g cm ⁻³]		4,209
μ (MoK $_{\alpha}$) [mm ⁻¹]		21,711
Diffraktometer		Philips PW1100, MoK $_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator
Abtastung		ω / 2θ - Scan
Meßbereich $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$		0 ≤ h ≤ 35 0 ≤ k ≤ 17 0 ≤ l ≤ 26
Lösung der Struktur		Direkte Methoden (SHELXS-86 [146])
Verfeinerung		Full Matrix Least Squares auf der Basis F ² (SHELXL-93 [148])
Korrekturen		Lorentz, Polarisation, Absorption (DIFABS [152])
verfeinerte Parameter		131
gemessene Reflexe		4718
symmetrieunabhängige Reflexe		4408
Reflexe F _o (F > 4 σ F)		2843
R (F) (F _o > 4 σ (F _o) / alle F _o)		0,060 / 0,099
wR (F ²) (F _o ² > 4 σ (F _o ²) / alle F _o ²)		0,116 / 0,127
Goodness of Fit (F ²)		1,003
Max./min. Restelektronendichte [e ⁻ 10 ⁻⁶ pm ⁻³]		2,88 / -3,55

TABELLE 4.5. Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [pm^2] von $\text{Sr}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sr1	16 g 0,08281(4)	0,29001(9)	0,13183(6)	86(4)	107(5)	81(6)	5(5)	-2(4)	1(4)
Sr2	16 g 0,16872(4)	0,04968(9)	0,25946(6)	80(5)	101(5)	87(6)	0(4)	0(4)	-10(4)
Sr3	16 g 0,25580(4)	0,29002(9)	0,12715(7)	106(4)	92(5)	126(6)	3(5)	-28(5)	-1(4)
Sr4	8 f 0	0,0649(1)	0,27101(9)	99(7)	95(7)	102(7)	6(7)	0	0
Sr5	8 d 0,32439(6)	0	0	95(6)	83(7)	105(9)	5(6)	0	0
Sr6	4 b 0,5	0	0	89(9)	80(10)	93(12)	-5(9)	0	0
Sr7	4 a 0	0	0	162(10)	92(10)	142(14)	-25(10)	0	0
Sn1	16 g 0,08519(3)	0,35056(6)	0,32221(5)	65(3)	68(3)	68(4)	10(3)	-5(3)	-2(3)
Sn2	16 g 0,16170(3)	0,06517(6)	0,06039(4)	61(3)	70(3)	65(4)	-3(3)	-2(3)	-1(3)
Sn3	16 g 0,41800(3)	0,21030(6)	0,06493(4)	60(3)	64(3)	74(4)	0(3)	-3(3)	7(3)
P1	16 g 0,0773(1)	0,0419(2)	0,1354(2)	85(13)	71(12)	129(17)	19(13)	24(12)	12(10)
P2	16 g 0,0867(1)	0,0294(2)	0,3846(2)	92(12)	75(12)	85(15)	-3(12)	20(12)	11(11)
P3	16 g 0,1641(1)	0,3006(2)	0,2486(2)	94(11)	87(12)	79(14)	-23(13)	-2(12)	-12(12)
P4	16 g 0,1650(1)	0,2532(2)	0,0103(2)	75(12)	88(12)	72(17)	15(12)	5(12)	9(10)
P5	16 g 0,2455(1)	0,0402(2)	0,1265(2)	77(12)	90(12)	91(16)	8(13)	-17(12)	4(10)
P6	8 f 0	0,2504(3)	0,0126(3)	84(17)	74(18)	99(25)	22(18)	0	0
P7	8 f 0	0,3164(3)	0,2499(3)	56(17)	104(20)	108(23)	-4(17)	0	0

4. 2. 1. 2. Strukturbeschreibung

Die Struktur von $\text{Sr}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ ist durch ein cyclisches Anion $[\text{Sn}_{12}\text{P}_{24}]^{36-}$ geprägt, das durch Kondensation von sechs $[\text{Sn}_2\text{P}_6]$ -Einheiten über jeweils vier gemeinsame P-Atome zu einem Ring gebildet wird. Bezogen auf das von den P-Liganden aufgespannte verzerrte Oktaeder um die zentrale Sn_2 -Gruppe erfolgt die Verknüpfung über Kanten in Kreuzposition, die Sn_2 -Hanteln sind alle parallel zueinander ausgerichtet (Abbildung 4.5.). Im Zentrum des Ringanions resultiert durch diese Verknüpfung eine weitere Oktaederlücke, die in der Struktur durch ein Sr^{2+} -Ion besetzt wird.

Eine alternative Betrachtungsweise des Anions $[\text{Sn}_{12}\text{P}_{24}]^{36-}$ kann von zwei gewellten Sn_6P_6 -Ringen ausgehen, die über Sn-Sn-Bindungen zu einem Doppelring verknüpft sind, die Koordination von Sn durch zwei brückende P-Atome aus dem Ring und ein Sn wird durch je ein zusätzliches terminales P zum Tetraeder vervollständigt. In den Sn_6P_6 -Ringen sind die Sn-Atome transoid, die P-Atome cisoid verknüpft, die Sn-Atome bilden jeweils nahezu ebene Sechsecke, die sechs P-Atome liegen in Ebenen darüber bzw. darunter. In der Doppelringeinheit sind die beiden Zwölferringe um 60° gegeneinander gedreht, so daß sich durch die Verknüpfung über die Sn-Sn-Brücken zugleich Sn_4P_2 -Ringe bilden, die ausschließlich in Sesselkonformation vorliegen (Abbildung 4.5.).

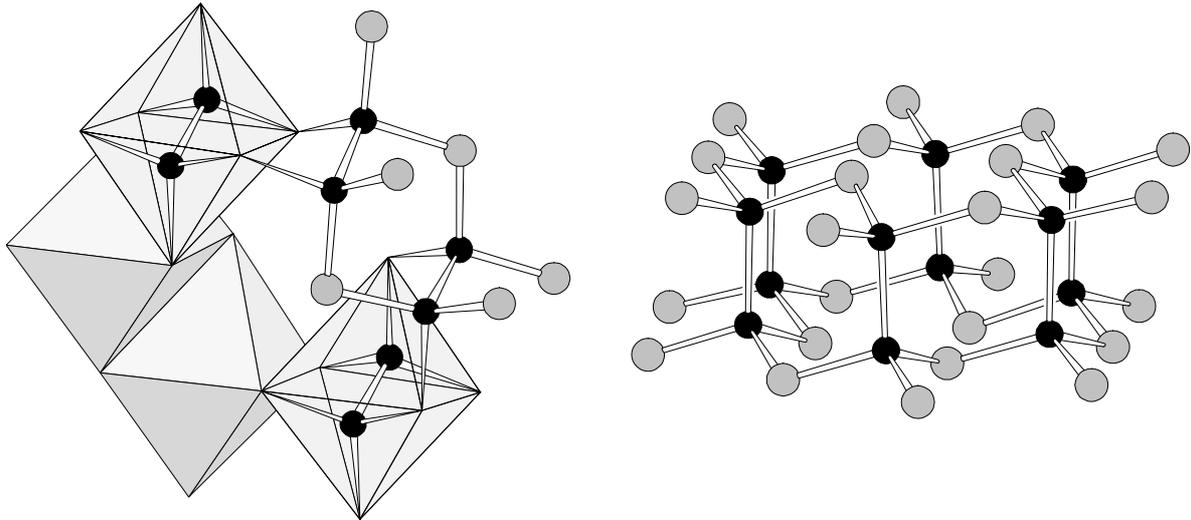


ABBILDUNG 4.5. Ring-Anion $[\text{Sn}_{12}\text{P}_{24}]^{36-}$ in der Kristallstruktur von $\text{Sr}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$; LINKS: partiell dargestellt als Sn_2 -zentrierte P-Oktaeder, rechts: in Kugel-Stab-Darstellung (Sn: schwarze Kreise, P: graue Kreise).

Das Cycloanion $[\text{Sn}_{12}\text{P}_{24}]^{36-}$ folgt bezüglich der Bindigkeiten der $(8 - N)$ -Regel, nach der den vierbindigen Sn keine Ladung, den zwölf zweibindigen P jeweils eine negative Ladung (\Rightarrow 12 Elektronen) und den zwölf einbindigen jeweils zwei negative Ladungen (\Rightarrow 24 Elektronen) zukommen, die Elektronen werden von den zugehörigen achtzehn Sr-Kationen zur Verfügung gestellt.

Innerhalb des Anions betragen die Bindungslängen Sn-Sn im Mittel 277,7 pm und sind damit vergleichsweise kurz (Sn-Sn in Sn_{grau} : 281 pm [162], in $\text{Ba}_6[\text{Sn}_2\text{P}_6]$: 289,1 pm [11], in $\text{Ba}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$: 281,6 pm [12]), die Werte für die endocyclischen Bindungen Sn-P sind mit 254,4 pm bis 256,7 pm ($\emptyset = 255,9$ pm) deutlich länger als für die exocyclischen mit 246 pm bis 249,2 pm ($\emptyset = 247,4$ pm), stimmen aber gut mit den entsprechenden Abständen in $\text{Ba}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ ($\text{Sn-P}_{\text{endo}}$: 256,5 pm, Sn-P_{exo} : 252,4 pm) [12] oder $\text{Sr}_5[\text{Sn}_2\text{P}_6]$ ($\text{Sn-P}_{\text{brückend}}$: 259,3 pm, $\text{Sn-P}_{\text{terminal}}$: 251,3 pm) [53] bzw. $\text{Ba}_6[\text{Sn}_2\text{P}_6]$ ($\text{Sn-P}_{\text{terminal}}$: 252,1 pm) [11] überein. Die Sr- und die P-Atome besetzen jeweils sieben kristallographisch unterschiedliche Positionen und erreichen in allen Fällen eine verzerrt oktaedrische Koordination. Die Polyeder um Sr werden ausschließlich von P im Abstand von 299,0 pm bis 329,5 pm gebildet. Um P1, P4, P6 und P7 finden sich vier Sr- und zwei Sn-Nachbarn, um P2, P3 und P5 sind fünf Sr und ein Sn an der Koordinationssphäre beteiligt. Wichtige Atomabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 4.6. zusammengefaßt.

TABELLE 4.6. Wichtige Abstände [pm] und Bindungswinkel [°] in $\text{Sr}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ (Standardabweichungen in Klammern).

Sr1 - P3	299,0(4)	Sr2 - P5	303,2(3)	Sr3 - P3	307,6(4)
- P2	303,1(3)	- P2	312,7(3)	- P5	315,1(4)
- P7	304,9(4)	- P3	314,2(3)	- P5	315,6(4)
- P6	308,8(4)	- P5	314,9(3)	- P4	319,1(3)
- P4	310,3(3)	- P3	316,9(3)	- P3	323,6(4)
- P1	312,8(4)	- P1	326,4(3)	- P4	329,5(3)
Sr4 - P2	307,2(3) 2x	Sr5 - P5	312,4(3) 2x	Sr6 - P2	308,7(3) 4x
- P7	315,4(5)	- P4	312,5(3) 2x	- P6	315,2(4) 2x
- P7	319,1(5)	- P2	312,7(3) 2x		
- P1	320,6(4) 2x			Sr7 - P6	316,2(4) 2x
				- P1	323,3(3) 4x
Sn1 - P3	249,2(3)	Sn2 - P5	246,0(3)	Sn3 - P2	246,9(3)
- P1	254,4(3)	- P4	254,7(3)	- P4	255,5(3)
- P7	256,7(3)	- P6	256,6(3)	- P6	256,6(3)
- Sn3	275,3(1)	- Sn2	279,1(2)	- Sn1	275,3(1)
P1 - Sn1	254,4(3)	P2 - Sn3	246,9(3)	P3 - Sn1	249,2(3)
- Sn2	255,7(3)	- Sr1	303,1(3)	- Sr1	299,0(4)
- Sr1	312,8(4)	- Sr4	307,2(3)	- Sr3	307,6(4)
- Sr4	320,6(4)	- Sr6	308,7(3)	- Sr2	314,2(3)
- Sr7	323,3(3)	- Sr2	312,7(3)	- Sr2	316,9(3)
- Sr2	326,4(3)	- Sr5	312,7(3)	- Sr3	323,6(4)
P4 - Sn2	254,7(3)	P5 - Sn2	246,0(3)	P6 - Sn3	256,6(3) 2x
- Sn3	255,5(3)	- Sr2	303,2(3)	- Sr1	308,8(4) 2x
- Sr1	310,3(3)	- Sr5	312,4(3)	- Sr6	315,2(4)
- Sr5	312,5(3)	- Sr2	314,9(3)	- Sr7	316,2(4)
- Sr3	319,1(3)	- Sr3	315,1(4)		
- Sr3	329,5(3)	- Sr3	315,6(4)	P7 - Sn1	256,7(3) 2x
				- Sr1	304,9(4) 2x
				- Sr4	315,4(5)
				- Sr4	319,1(5)
Sn3 - Sn1 - P1	111,5(1)	Sn2 - Sn2 - P1	112,1(1)	Sn1 - Sn3 - P2	107,3(1)
Sn3 - Sn1 - P3	106,5(1)	Sn2 - Sn2 - P4	104,4(1)	Sn1 - Sn3 - P4	106,4(1)
Sn3 - Sn1 - P7	105,8(1)	Sn2 - Sn2 - P5	109,3(1)	Sn1 - Sn3 - P6	109,4(1)
P1 - Sn1 - P3	118,2(1)	P1 - Sn2 - P4	109,6(1)	P2 - Sn3 - P4	109,8(1)
P1 - Sn1 - P7	105,0(1)	P1 - Sn2 - P5	114,8(1)	P2 - Sn3 - P6	115,6(1)
P3 - Sn1 - P7	109,2(1)	P4 - Sn2 - P5	106,0(1)	P4 - Sn3 - P6	108,0(1)
Sn1 - P1 - Sn2	102,4(1)	Sn3 - P6 - Sn3	106,7(2)		
Sn2 - P4 - Sn3	110,1(1)	Sn1 - P7 - Sn1	112,9(2)		

Die Schwerpunkte der Ringanionen liegen in $0, 0, 0$ und $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ bzw. $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ und $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$, diese entsprechen den von Sr^{2+} besetzten Oktaederlücken innerhalb der Ringe, die Ringebenen sind abwechselnd parallel $(0\ 1\ 2)$ bzw. $(0\ 1\ \bar{2})$ ausgerichtet (Abbildung 4.6.). Abstrahiert man von den durch die kovalenten Wechselwirkungen bedingten Verzerrungen, so läßt sich die Atomanordnung insgesamt auf eine annähernd kubisch dichteste Packung von Phosphidionen zurückführen, deren Schichten - A - B - C - A - in Richtung $[0\ 2\ 1]$ aufeinanderfolgen und in der $\frac{1}{4}$ der Oktaederlücken von Sn-Sn-Hanteln und $\frac{3}{4}$ von Sr^{2+} -Ionen besetzt sind (Abbildung 4.7.). Die Identität wird nach sechs Schichten erreicht.

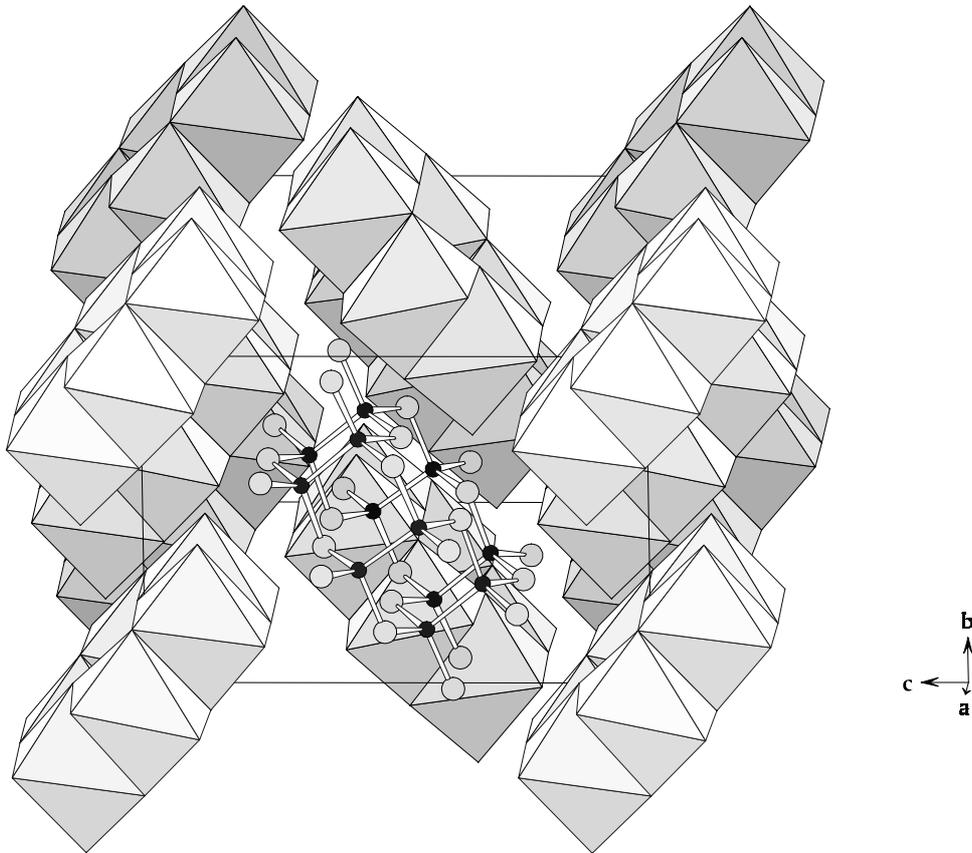


ABBILDUNG 4.6. Ausschnitt aus der Anionenteilstruktur von $\text{Sr}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ (Polyeder- bzw. Kugel-Stab-Darstellung; Sn: schwarze Kreise, P: graue Kreise).

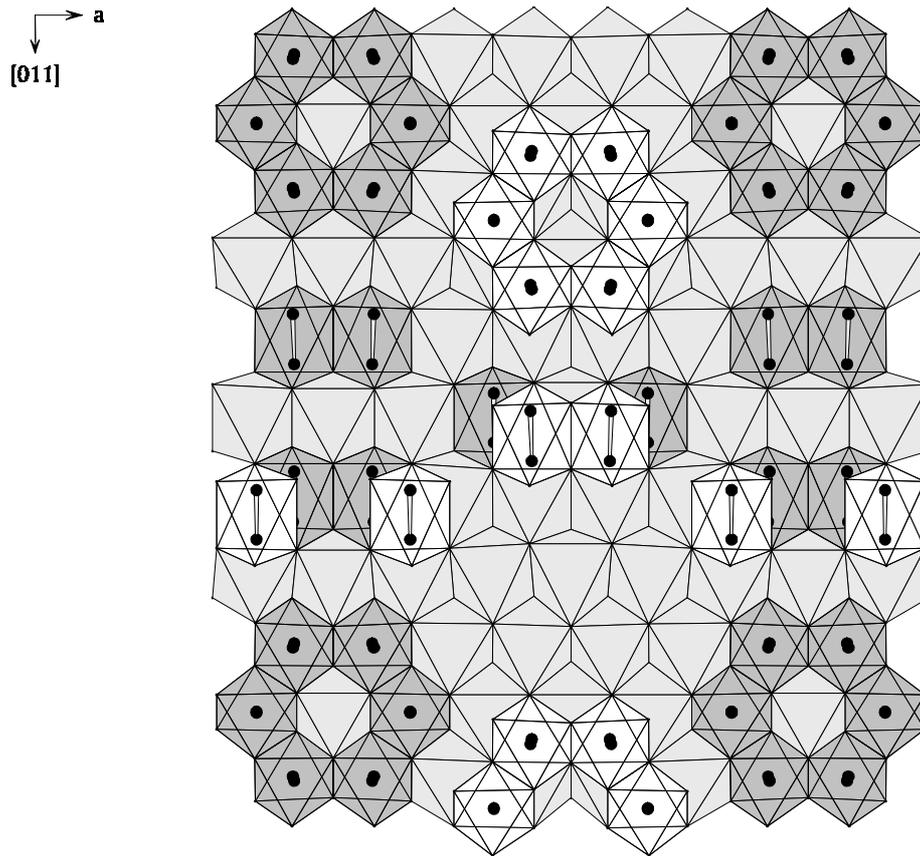


ABBILDUNG 4.7. Polyederdarstellung der Struktur von $\text{Sr}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ als Ausschnitt aus der kubisch dichtesten Packung von P-Atomen mit den Positionen der Sn_2 -Hanteln in einer Oktaederschicht (dunkelgrau) und den Sr-zentrierten Oktaedern derselben Schicht (hellgrau) sowie den Sn_2 -zentrierten Oktaedern der darüberliegenden Schicht (weiß).

4. 3. Pnictidostannate(IV) mit oligomeren Einheiten

4. 3. 1. Die Verbindung $K_5[SnAs_3]$

4. 3. 1. 1. Darstellung und Kristallstrukturbestimmung

Die Verbindung $K_5[SnAs_3]$ wurde aus Schmelzreaktionen der in stöchiometrischen Anteilen eingesetzten Elemente (Gesamteinwaage: 2,3 g) in Korundfingertiegeln erhalten. Diese wurden unter Argon in Stahlautoclaven gasdicht verschraubt und mit 100 K/h auf 923 K aufgeheizt, eine Stunde bei dieser Temperatur belassen und mit 10 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus den spröden, dunkelmetallisch glänzenden Reguli ließen sich einzelne Kristalle mit plattigem Habitus isolieren. An der Luft zerfallen diese innerhalb weniger Minuten zu einem schwarzen, nicht näher charakterisierten Pulver. Im Röntgenpulverdiagramm sind neben den Reflexen der Verbindung $K_5[SnAs_3]$ die Linien von $K_6[Sn_3As_5]$ [38] zu erkennen (Abbildung 4.8.).

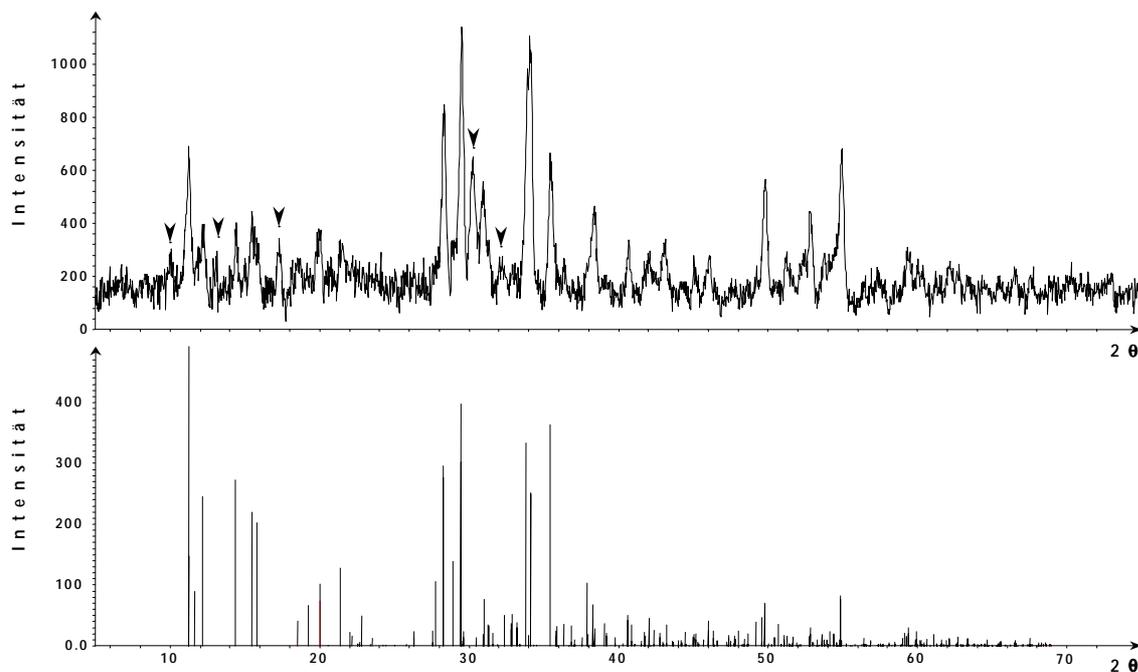


ABBILDUNG 4.8. Röntgenpulverdiagramm ($CuK_{\alpha 1}$) der Probe K_5SnAs_3 (oben) verglichen mit dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm der Verbindung $K_5[SnAs_3]$ (unten). Die mit Pfeilen gekennzeichneten Reflexe sind auf eine Verunreinigung der Probe durch $K_6[Sn_3As_5]$ zurückzuführen.

Die Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen (CuK_{α}) einer lichtmikroskopisch ausgesuchten schwarzen Tafel zeigten Reflexe eines primitiven Gitters monokliner Symmetrie mit der zusätzlichen Interferenzbedingung: Reflexe ($h\ 0\ l$) nur vorhanden für

$h + l = 2n$, die nur mit der Raumgruppe $P2_1/n$ vereinbar ist. Die an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Siemens P4 (MoK $_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator) aus den Winkelwerten von 59 ausgesuchten Reflexen verfeinerten Gitterkonstanten und der Verlauf der vermessenen Reflexintensitäten legten Isotypie zu den Verbindungen des Na $_5$ [SiP $_3$]-Typs [13] nahe. Ausgehend von den Atompositionen der Verbindung Na $_5$ [SnAs $_3$] [19] konnten die Lage- und Auslenkungsparameter in wenigen Zyklen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf einen R-Wert von 0,041 verfeinert werden. Die Angaben zur Datensammlung und die kristallographischen Daten von K $_5$ [SnAs $_3$] sind in Tabelle 4.7. und 4.8. zusammengefaßt.

TABELLE 4.7. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von K $_5$ [SnAs $_3$] (Standardabweichungen in Klammern).

Kristallsystem		K $_5$ [SnAs $_3$]
Raumgruppe		monoklin
Gitterkonstanten [pm]	a	P2 $_1$ /n (Nr. 14)
	b	1519,59(9)
	c	829,88(7)
	β	921,9(1)
VEZ [10 6 pm 3]		90,00(1) $^\circ$
Z		1162,6(2)
Kristallabmessungen [mm]		4
d $_x$ röntg. [g cm $^{-3}$]		0,17 x 0,15 x 0,08
μ (MoK $_{\alpha}$) [mm $^{-1}$]		3,079
Diffraktometer		12,393
Abtastung		Siemens P4, MoK $_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator
Meßbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$		ω - Scan
Verfeinerung		$-21 \leq h \leq 21$
Korrekturen		$-11 \leq k \leq 1$
verfeinerte Parameter		$-12 \leq l \leq 12$
gemessene Reflexe		Full Matrix Least Squares auf der Basis F 2 (SHELXL-97 [149])
symmetrieunabhängige Reflexe		Lorentz, Polarisation, Absorption (ψ -Scan: 15 hkl, 540 ψ -Scans)
Reflexe F $_o$ ($ F > 4\sigma F $)		82
R (int)		7597
R (F) (F $_o > 4\sigma(F_o) / \text{alle } F_o$)		3394
wR (F 2) (F $_o^2 > 4\sigma(F_o^2) / \text{alle } F_o^2$)		2485
Goodness of Fit (F 2)		0,072
Max. / min. Restelektronendichte [e $^-$ 10 $^{-6}$ pm $^{-3}$]		0,041 / 0,067
Hinterlegungs-Nr. CSD [151]		0,112 / 0,135
		1,133
		1,76 / -2,35
		409486

TABELLE 4.8. Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [pm²] von K₅[SnAs₃] (Standardabweichungen in Klammern).

Atom		x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
K1	4e	0,7403(1)	0,1652(2)	0,4220(2)	326(9)	414(9)	311(10)	13(8)	-21(7)	58(8)
K2	4e	0,4209(1)	0,1766(3)	0,4186(2)	328(10)	584(12)	324(11)	-27(9)	-36(8)	-41(9)
K3	4e	0,0909(1)	0,0030(2)	0,8078(2)	358(10)	371(9)	387(11)	65(8)	-30(8)	-87(8)
K4	4e	0,0770(2)	0,5176(2)	0,6620(3)	525(12)	325(9)	507(14)	89(9)	133(10)	113(8)
K5	4e	0,2590(1)	0,9905(2)	0,1940(2)	452(11)	396(9)	350(11)	-52(8)	-65(8)	150(8)
Sn	4e	0,08569(3)	0,13925(5)	0,42518(5)	191(2)	195(2)	205(3)	6(2)	-9(2)	-1(2)
As1	4e	0,22483(5)	0,22685(9)	0,57545(9)	224(4)	278(4)	270(5)	-6(3)	-31(3)	-26(3)
As2	4e	0,07977(5)	0,25521(9)	0,15917(9)	238(4)	288(4)	235(4)	44(3)	-10(3)	-11(3)
As3	4e	0,93561(5)	0,18522(9)	0,57705(9)	224(4)	195(3)	289(4)	-7(3)	24(3)	13(3)

4. 3. 1. 2. Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur der Verbindung K₅[SnAs₃] lässt sich zurückführen auf eine stark verzerrte hexagonal dichteste Kugelpackung der Pnictidionen. Alle Oktaederlücken sind von Kalium besetzt, 1/3 der Tetraederlücken von Kalium und 1/6 von Sn. Die Besetzung der Tetraederlücken erfolgt in der Weise, daß Stränge kantenverknüpfter Tetraeder entstehen, die in der Kristallstruktur parallel a ausgerichtet sind. In einem solchen Tetraederstrang wechseln vier K-besetzte Tetraeder mit zwei Sn-besetzten ab. Daraus ergeben sich für die Anionenteilstruktur isolierte Doppeltetraeder [Sn₂As₆]¹⁰⁻ (Abbildung 4.9. und 4.10.).

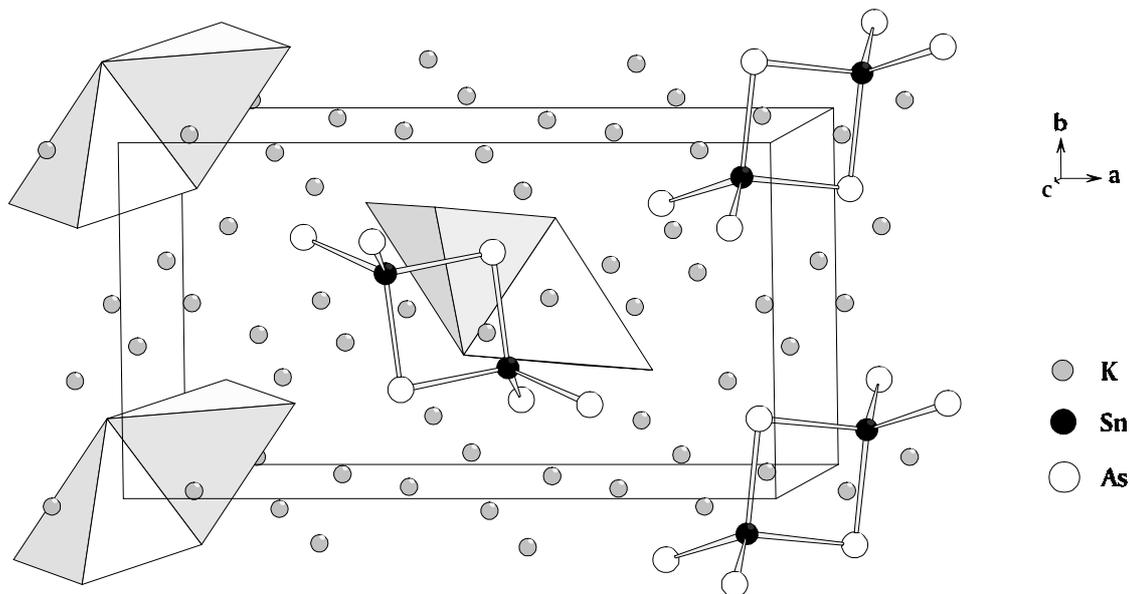


ABBILDUNG 4.9. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von K₅[SnAs₃], [Sn₂As₆]¹⁰⁻-Doppeltetraeder in Polyeder- und Kugel-Stab-Darstellung.

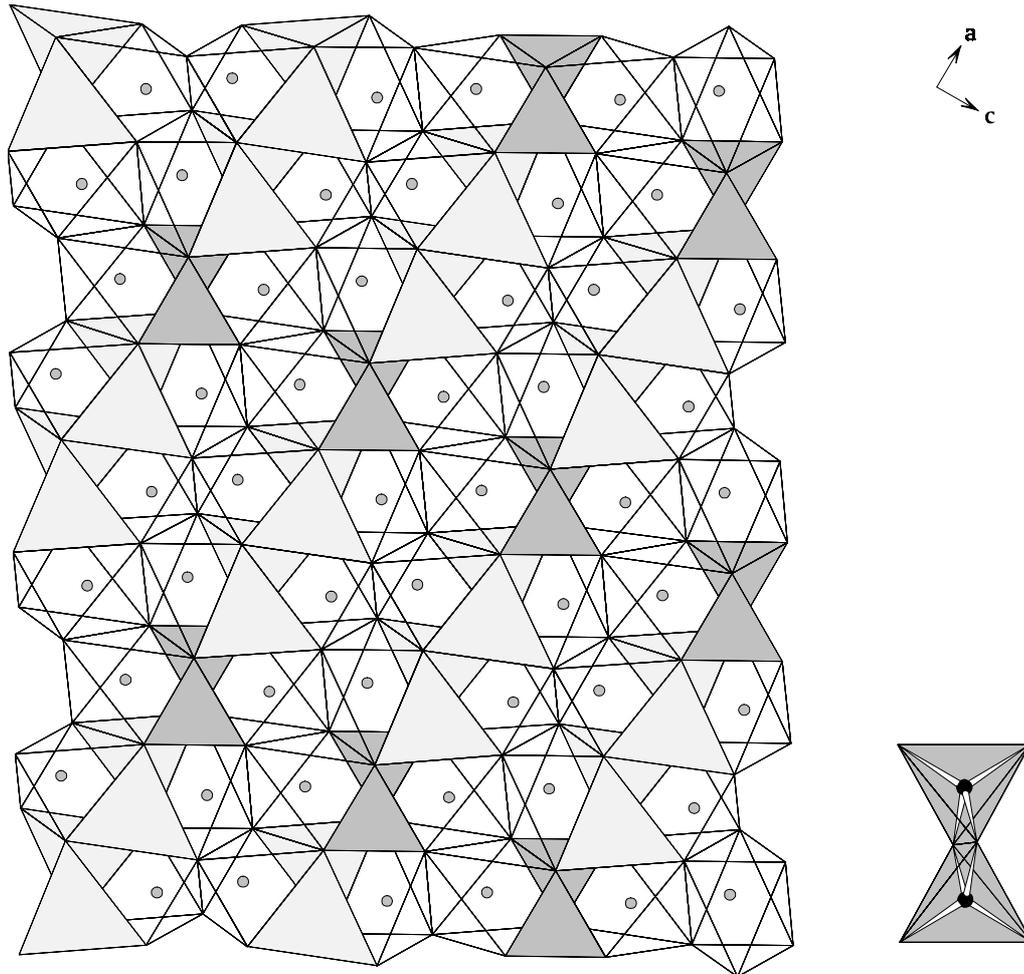


ABBILDUNG 4.10. Lückenbesetzung in der hexagonal dichtesten As-Packung von $K_5[SnAs_3]$, Sn in Tetraederlücken (dunkelgrau), K (graue Kreise) in Oktaeder- (offen) und Tetraederlücken (hellgrau), herausgezeichnet ein $[Sn_2As_6]^{10-}$ -Doppeltetraeder.

Die Sn-As-Abstände zu den terminalen As-Atomen sind mit 263,0 pm und 263,6 pm vergleichbar mit der Summe der kovalenten Radien nach Pauling (261 pm [160]). Die Abstände zu den verbrückenden As-Atomen sind mit 270,3 pm und 271,2 pm deutlich länger. Aus der Verknüpfung zweier $[SnAs_4]$ -Tetraeder entsteht ein ebener Sn_2As_2 -Vierring, in dem die Sn-Atome einen Abstand von 374,5 pm zueinander aufweisen. Im Vergleich mit der Summe der Kovalenz- wie der Metallradien von 280 pm bzw. 316 pm [160] ist dieser Abstand zu lang für bindende Sn-Sn-Wechselwirkungen. Die Winkel in diesem Ring sind an den Sn-Atomen mit $92,5^\circ$ (As3 - Sn - As3) größer als die an den verbrückenden As-Atomen mit $87,5^\circ$ (Sn - As3 - Sn). Durch die Verbrückung ist der Bindungswinkel an Sn gegenüber dem Tetraederwinkel stark verkleinert. Dies führt für die übrigen Bindungswinkel am Sn zu den terminalen As-Atomen zu einer Aufweitung auf Werte zwischen $110,6^\circ$ und $114,6^\circ$.

Die Pnictidionen zeigen unterschiedliche Koordinationspolyeder (Abbildung 4.11.). As1 wird in erster Sphäre von einem Sn und sechs K (329,6 pm bis 349,0 pm) umgeben, erst mit zwei weiter entfernten K (377,5 pm und 423,6 pm) wird das Polyeder zu einem verzerrten quadratischen Antiprisma vervollständigt, das zusätzlich auf den Basisflächen von K (332,6 pm und 406,0 pm) überkappt ist. Das verzerrte quadratische Antiprisma um As2 wird von acht Kalium im Abstand von 232,6 pm bis 386,1 pm gebildet, dabei ist das am weitesten entfernte K3 nicht mehr als koordinierend anzusehen. Eine Basisfläche dieses Polyeders ist von Sn überkappt. Ähnlich verzerrt ist das quadratische Antiprisma um die

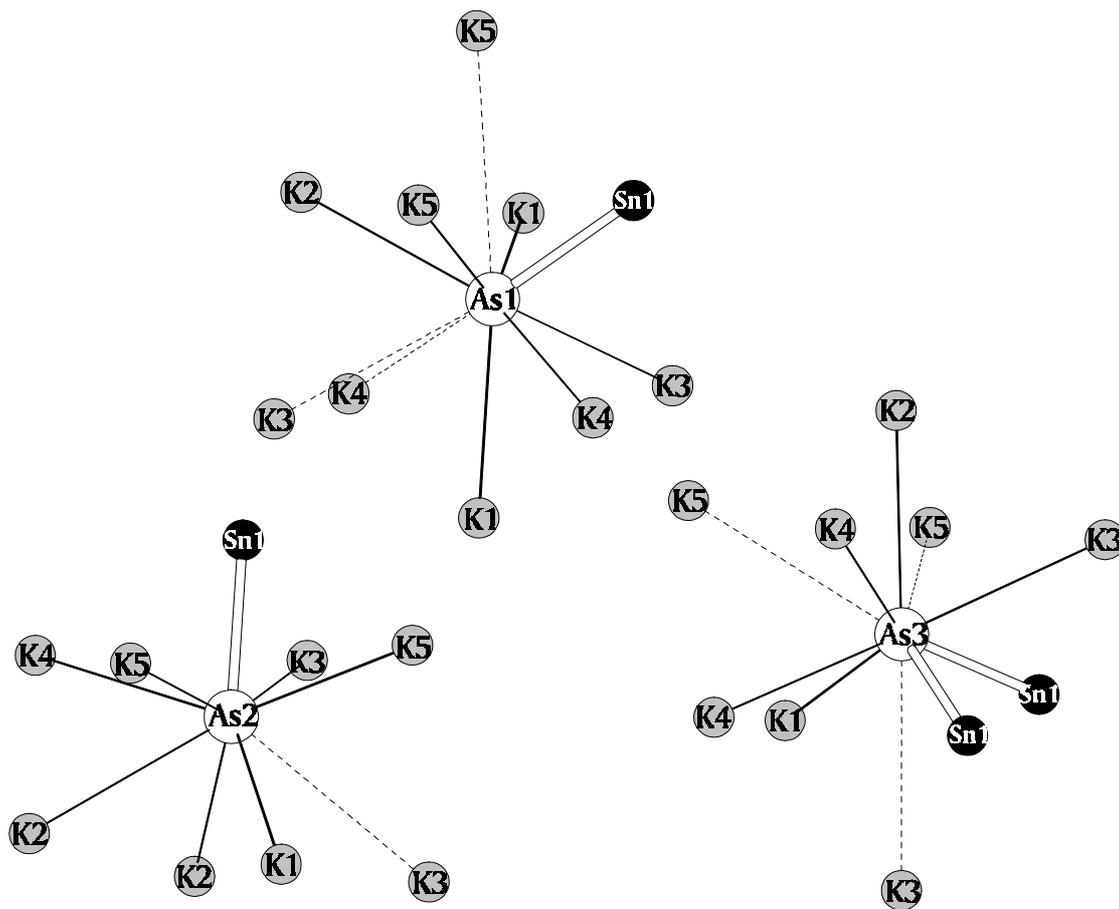


ABBILDUNG 4.11. Koordinationssphären der Atome As1, As2 und As3, durchgezogene Linien bezeichnen koordinierende Abstände, durchbrochene Linien deutlich größere Abstände, die ein besseres Verständnis der Koordinationspolyeder ermöglichen.

Atome der Lage As3, das von 6 K (329,8 pm bis 395,1 pm) und 2 Sn gebildet wird. Zwei dieser K sind zu weit entfernt, um sie noch zur Koordinationssphäre zu rechnen. Dieses Polyeder ist zusätzlich auf einer Basisfläche von K2 im Abstand von 335,9 pm überkappt, das K3 über der zweiten Basisfläche ist mit 389,7 pm außerhalb der ersten Koordinationssphäre. In Tabelle 4.9. sind die wichtigsten Abstände zusammengefaßt.

TABELLE 4.9. Wichtige Abstände [pm] und Bindungswinkel [°] in der Kristallstruktur von $K_5[SnAs_3]$ (Standardabweichungen in Klammern).

K1	- As1	329,6(2)	K4	- As3	331,3(2)	As1	- Sn	263,0(1)
	- As3	329,8(2)		- As1	339,2(2)		- K1	329,6(2)
	- As1	332,6(2)		- As2	345,7(2)		- K5	331,9(2)
	- As2	334,2(2)		- As3	358,3(2)		- K1	332,6(2)
	- K3	360,7(3)		- K2	371,7(3)		- K2	333,9(2)
							- K4	339,2(2)
K2	- As2	332,6(2)	K5	- As1	331,9(2)		- K3	349,0(2)
	- As1	333,9(2)		- As2	341,3(2)			
	- As3	335,9(2)		- As2	351,3(2)	As2	- Sn	263,6(1)
	- K5	356,8(3)		- K2	356,8(3)		- K2	332,6(2)
	- As2	356,9(3)		- Sn1	360,5(2)		- K1	334,2(2)
	- K3	370,6(3)		- K1	376,9(3)		- K3	337,8(2)
				- K1	381,3(3)		- K5	341,3(2)
K3	- As2	337,8(2)		- Sn	390,9(2)		- K4	345,7(2)
	- As1	349,0(2)		- As3	391,4(3)		- K5	351,3(2)
	- As3	351,8(2)		- K2	391,7(3)		- K2	356,9(3)
	- K1	360,7(3)		- As3	395,1(3)			
	- Sn	363,4(2)		- As1	406,0(2)	As3	- Sn	270,3(1)
	- Sn	370,4(2)		- K4	412,7(3)		- Sn	271,2(1)
	- K2	370,6(3)					- K1	329,8(2)
	- K1	372,1(3)	Sn	- As1	263,0(1)		- K4	331,3(2)
	- As1	377,5(2)		- As2	263,6(1)		- K2	335,9(2)
	- K2	384,5(3)		- As3	270,3(1)		- K3	351,8(2)
	- As2	386,1(2)		- As3	271,2(1)		- K4	358,3(2)
	- As3	389,7(2)		- K5	360,5(2)			
	- K4	425,2(3)						
As1	- Sn - As2	114,62(3)	As2	- Sn - As3	113,67(3)			
As1	- Sn - As3	111,49(3)	As3	- Sn - As3	92,49(3)			
As1	- Sn - As3	111,99(3)						
As2	- Sn - As3	110,57(3)	Sn	- As3 - Sn	87,51(3)			

4. 3. 2. Die Verbindungen $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnP}_3]$ und $\text{Na}_2\text{Cs}_3[\text{SnP}_3]$

4. 3. 2. 1. Darstellung und Kristallstrukturbestimmung

Zur Synthese von $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnP}_3]$ und $\text{Na}_2\text{Cs}_3[\text{SnP}_3]$ wurden die Elemente in stöchiometrischen Anteilen in vorgetrockneten Korundfingertiegeln eingesetzt. Diese wurden unter Argon in dicht verschließbare Stahlautoklaven gegeben und im Silitrohröfen mit 100 K/h auf 923 K erhitzt, eine Stunde bei dieser Temperatur belassen und mit 10 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. So präparierte Reguli enthalten nach den Röntgenpulverdiagrammen (Abbildung 4.12. und 4.13.) im Fall der K-Verbindung geringe Mengen $\text{Na}_5[\text{SnP}_3]$ [10] als Verunreinigung, im Fall der Cs-Verbindung wenige zusätzliche Reflexe, die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden können. Das schlechte Untergrund : Intensitäts-Verhältnis des Diffraktogramms der Cs-Verbindung ist auf die hohe Absorption der Probe zurückzuführen.

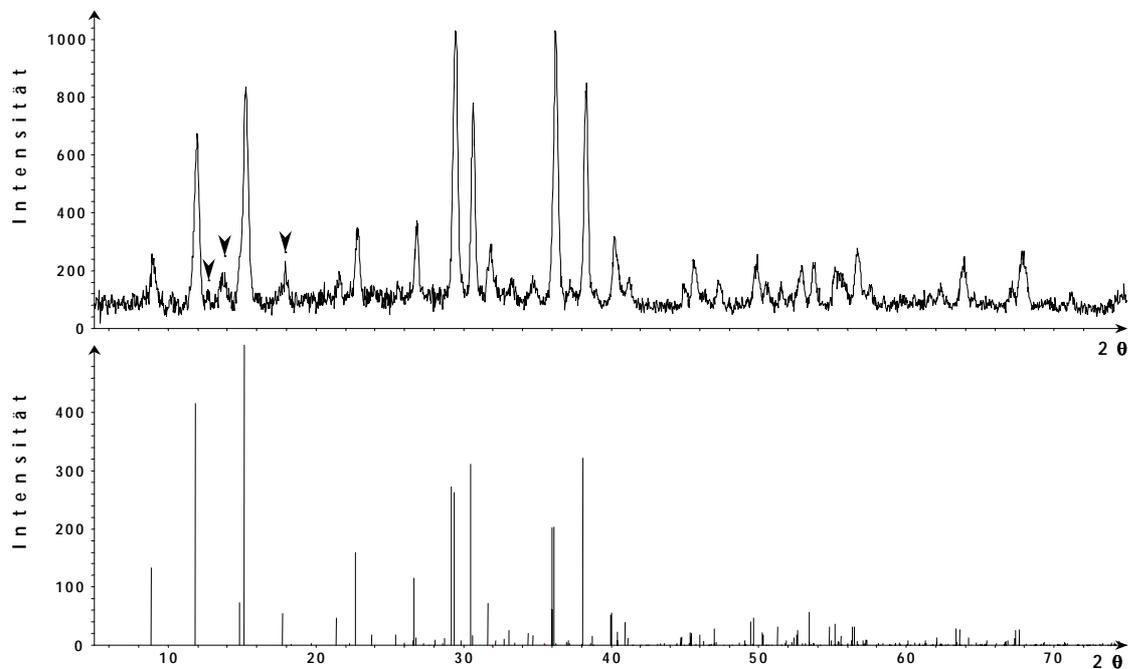


ABBILDUNG 4.12. Röntgenpulverdiagramm ($\text{CuK}_{\alpha 1}$) der Probe $\text{Na}_2\text{K}_3\text{SnP}_3$ (oben) verglichen mit dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm der Verbindung $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnP}_3]$ (unten). Die gekennzeichneten Reflexe (Pfeile) sind auf eine Verunreinigung der Probe durch $\text{Na}_5[\text{SnP}_3]$ zurückzuführen.

Die plättchenförmigen, schwarzmetallisch reflektierenden Kristalle von $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnP}_3]$ und $\text{Na}_2\text{Cs}_3[\text{SnP}_3]$ sind in dünner Schicht dunkelrot durchscheinend. Die Verbindungen überziehen sich an Luft innerhalb weniger Minuten mit schwarzen, nicht näher charakterisierten Reaktionsprodukten. Mit über Natrium getrocknetem Paraffinöl überschichtete Reguli ließen sich über den gesamten Untersuchungszeitraum ohne

merkliche Hydrolysereaktion handhaben. Die Zusammensetzung der Verbindungen stützt sich auf vollständige Röntgenstrukturanalysen; EDX-Analysen der zur Strukturbestimmung verwendeten Kristalle ließen keine Verunreinigungen erkennen.

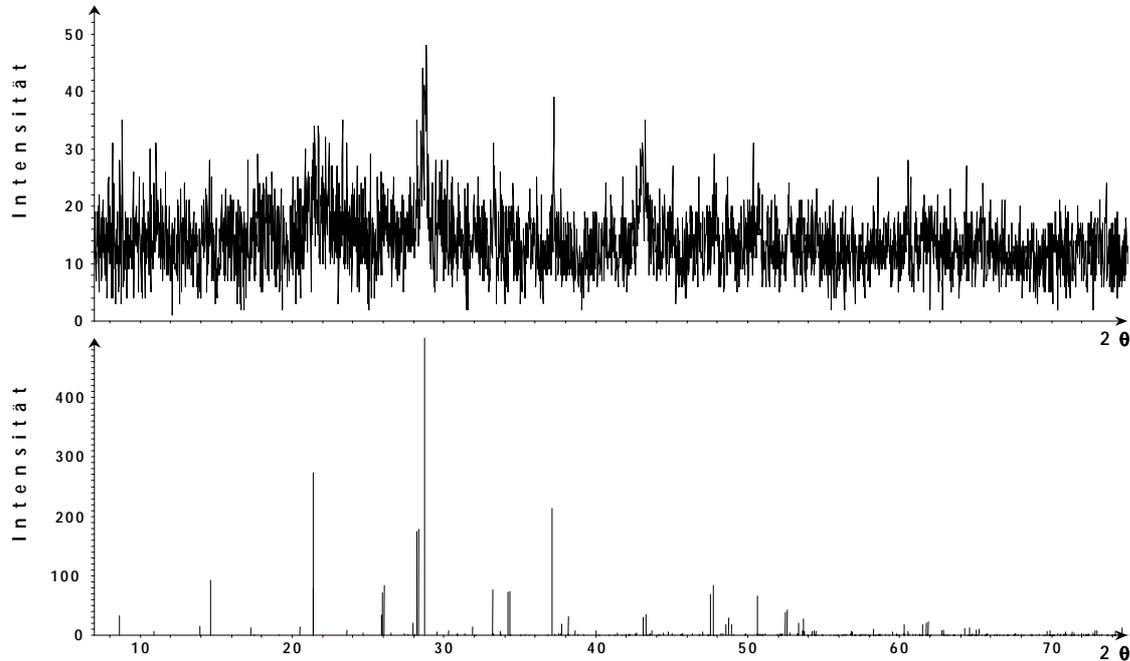


ABBILDUNG 4.13. Röntgenpulverdiagramm ($\text{CuK}\alpha_1$) der Probe $\text{Na}_2\text{Cs}_3\text{SnP}_3$ (oben) verglichen mit dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm der Verbindung $\text{Na}_2\text{Cs}_3[\text{SnP}_3]$ (unten).

Zur Strukturbestimmung wurden Einkristalle mit schwerem Paraffinöl bedeckt in Röntgenkapillaren fixiert und zu Beugungsmessungen geeignete Kristalle über Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen ($\text{CuK}\alpha$) ausgewählt. Die Filmaufnahmen zeigten Reflexe eines basiszentrierten Gitters orthorhombischer Symmetrie mit den Interferenzbedingungen: Reflexe $(h\ 0\ l)$ nur vorhanden für $l = 2n$ und $(h\ k\ 0)$ nur vorhanden für $h = 2n$. Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Siemens P4 ($\text{MoK}\alpha$, Graphitmonochromator) die Gitterkonstanten aus den Winkelwerten von 39 ($\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnP}_3]$) bzw. 64 ($\text{Na}_2\text{Cs}_3[\text{SnP}_3]$) hochindizierten Reflexen verfeinert und die Reflexintensitäten im Winkelbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ vermessen. Da Gitterkonstanten, Symmetrie und Intensitätsverlauf der Reflexe auf Isotypie zu $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnAs}_3]$ [19] wiesen, wurde zur Strukturbestimmung von den Atomparametern dieser Struktur ausgegangen, die sich einschließlich der Auslenkungsparameter U_{ij} in wenigen Least-Squares-Zyklen

verfeinern ließen. Die Absorption wurde im Fall des $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnP}_3]$ mittels ψ -Scans, bei $\text{Na}_2\text{Cs}_3[\text{SnP}_3]$ über DIFABS [152] korrigiert. Die Angaben zur Datensammlung und die kristallographischen Daten von $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnP}_3]$ und $\text{Na}_2\text{Cs}_3[\text{SnP}_3]$ sind in Tabelle 4.9. und 4.10. zusammengefaßt.

TABELLE 4.9. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnP}_3]$ und $\text{Na}_2\text{Cs}_3[\text{SnP}_3]$ (Standardabweichungen in Klammern).

	$\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnP}_3]$	$\text{Na}_2\text{Cs}_3[\text{SnP}_3]$
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	Cmca (Nr. 64)	Cmca (Nr. 64)
Gitterkonstanten [pm]	a	
	b	
	c	
VEZ [10^6 pm^3]	1996,1(4)	2047,9(4)
Z	669,5(1)	686,5(2)
Kristallabmessungen [mm]	1494,5(2)	1617,8(3)
d_x röntg. [g cm^{-3}]	1997,2(6)	2275(1)
μ (MoK_α) [mm^{-1}]	8	8
Diffraktometer	0,1 x 0,1 x 0,2	0,05 x 0,25 x 0,4
Abtastung	2,493	3,833
Meßbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$	4,295	12,138
Verfeinerung	Siemens P4, MoK_α -Strahlung, Graphit-monochromator	
Korrekturen	ω - Scan	
Absorptionskorrektur	$-27 \leq h \leq 28$	$-28 \leq h \leq 28$
verfeinerte Parameter	$-9 \leq k \leq 9$	$-9 \leq k \leq 9$
gemessene Reflexe	$0 \leq l \leq 21$	$0 \leq l \leq 22$
symmetrieunabhängige Reflexe	Full Matrix Least Squares auf der Basis F^2 (SHELXL-97 [149])	
Reflexe F_o ($ F > 4\sigma F $)	Lorentz, Polarisierung, Absorption	
R (int)	ψ -Scan: 12 hkl, 432 ψ -Scans	DIFABS [152]
R (F) ($F_o > 4\sigma(F_o) / \text{alle } F_o$)	46	46
wR (F^2) ($F_o^2 > 4\sigma(F_o^2) / \text{alle } F_o^2$)	1911	2113
Goodness of Fit (F^2)	1485	1655
Max., min. Restelektronendichte [$e^- 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	1315	1469
Hinterlegungs-Nr. CSD [151]	0,027	0,054
	0,031 / 0,035	0,053 / 0,058
	0,074 / 0,079	0,144 / 0,149
	1,092	1,104
	0,79 / -0,97	2,05 / -1,79
	408235	408236

TABELLE 4.10. Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [pm^2] von $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnP}_3]$ und $\text{Na}_2\text{Cs}_3[\text{SnP}_3]$ (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na1	8d 0,0802(1)	0	0	248(10)	193(10)	311(11)	-8(8)	0	0
Na2	8d 0,2446(1)	0	0	243(10)	250(11)	267(10)	-8(8)	0	0
K1	16g 0	0,2599(2)	0,31892(8)	306(6)	461(7)	317(6)	53(6)	0	0
K2	8f 0,66665(4)	0,7287(1)	0,17677(6)	456(5)	352(5)	265(4)	21(3)	-15(3)	18(4)
Sn	8d 0,41205(1)	0	0	157(2)	154(2)	163(2)	-3(1)	0	0
P1	16g 0	0,2014(2)	0,59279(8)	181(5)	192(6)	199(5)	-24(5)	0	0
P2	8f 0,34296(4)	0,2813(1)	0,60338(6)	207(4)	197(4)	196(4)	19(3)	19(3)	-12(3)
Na1	8d 0,0799(2)	0	0	196(21)	185(23)	233(23)	34(18)	0	0
Na2	8d 0,2461(2)	0	0	138(19)	317(26)	267(24)	-7(20)	0	0
Cs1	16g 0	0,2716(1)	0,31823(5)	213(4)	320(5)	256(4)	43(3)	0	0
Cs2	8f 0,66680(3)	0,7236(1)	0,17554(4)	334(4)	260(3)	255(3)	16(2)	-22(2)	13(2)
Sn	8d 0,41271(3)	0	0	99(3)	119(3)	155(3)	2(2)	0	0
P1	16g 0	0,2003(4)	0,5831(2)	142(11)	121(12)	174(12)	-34(10)	0	0
P2	8f 0,34344(9)	0,2826(3)	0,5926(1)	153(7)	130(9)	213(9)	29(8)	17(7)	-14(7)

4. 3. 2. 2. Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnP}_3]$ und $\text{Na}_2\text{Cs}_3[\text{SnP}_3]$ weist als Anioneneinheiten Dimere $[\text{Sn}_2\text{P}_6]^{10-}$ auf, in denen zwei $[\text{SnP}_4]$ -Tetraeder über eine gemeinsame Kante verknüpft sind (Abbildung 4.14.). Die Sn-P-Abstände zu den verbrückenden P-Atomen (261,2(1)/262,5(2) pm) sind deutlich länger als die zu den terminalen P-Atomen (253,6(1)/254,6(2) pm). Im Vergleich dazu beträgt die Summe Sn-P der kovalenten Einfachbindungsradien 250 pm [160]. Der Bindungswinkel am Sn innerhalb des Vierrings ist mit $95,54(4)/94,16(9)^\circ$ wesentlich kleiner als die Winkel am Sn zwischen exo- bzw. exo- und endocyclischen P-Atomen ($109,87(4)/111,93(8)^\circ$ - $114,12(4)/112,28(9)^\circ$), der Bindungswinkel an den zweibindigen P-Atomen beträgt $84,46(4)/85,83(9)^\circ$.

In diesem Strukturtyp werden sowohl die terminalen als auch die verbrückenden P-Atome quadratisch antiprismatisch durch die Alkalimetallatome und die kovalent gebundenen Sn-Atome koordiniert, eine Basisfläche der Antiprismen ist zusätzlich durch je ein K/Cs-Atom überkappt, das im Fall des P1 mit 384,1 pm bzw. 396,2 pm nicht mehr zur ersten Sphäre zu rechnen ist. Um die Na-Atome sind vier P-Atome verzerrt tetraedrisch angeordnet.

Die Koordinationspolyeder um die K/Cs-Atome entsprechen vierseitigen Pyramiden, die jeweils durch ein deutlich weiter entferntes P-Atom zu stark verzerrten Oktaedern ergänzt werden. Die Abstände sind in Tabelle 4.11. zusammengefaßt.

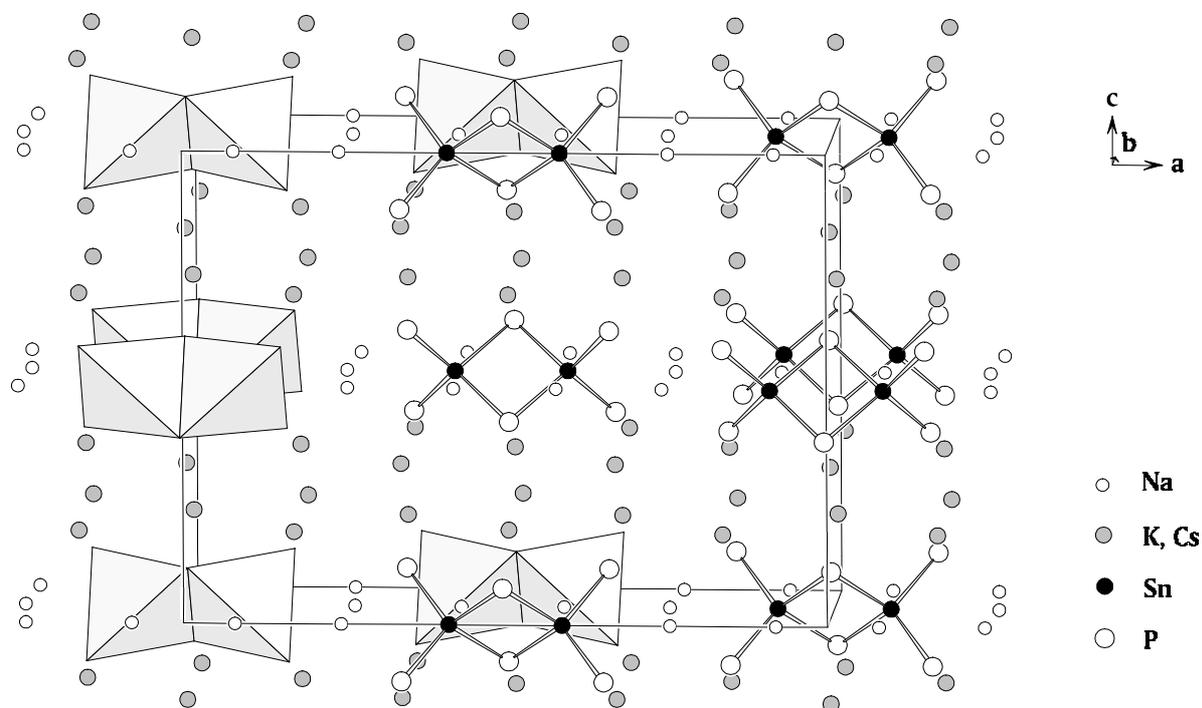


ABBILDUNG 4.14. Ausschnitt aus der Kristallstruktur der isotypen Verbindungen $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnP}_3]$ und $\text{Na}_2\text{Cs}_3[\text{SnP}_3]$. Die dimeren Einheiten $[\text{Sn}_2\text{P}_6]^{10-}$ sind in Kugel-Stab- und Polyeder-Darstellung wiedergegeben.

TABELLE 4.11. Wichtige Abstände [pm] und Bindungswinkel [°] in der Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnP}_3]$ und $\text{Na}_2\text{Cs}_3[\text{SnP}_3]$ (Standardabweichungen in Klammern).

$\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnP}_3]$				$\text{Na}_2\text{Cs}_3[\text{SnP}_3]$			
Na1	- P2	287,9(1)	2x	Na1	- P2	291,0(3)	2x
	- P1	291,2(2)	2x		- P1	295,3(3)	2x
	- Na1	320,0(4)			- Na1	327,3(9)	
Na2	- P2	289,6(2)	2x	Na2	- P2	290,6(4)	2x
	- P2	299,8(2)	2x		- P2	306,1(4)	2x
	- Na1	328,2(3)			- Na1	340,4(6)	
K1	- P2	335,4(1)	2x	Cs1	- P2	353,6(2)	2x
	- P1	335,8(2)			- P1	361,1(3)	
	- P1	338,9(2)			- Na1	371,3(2)	2x
	- Na1	353,1(2)	2x		- P1	380,9(3)	
	- Sn	366,5(1)	2x		- Sn	391,4(1)	2x
	- P1	384,1(1)			- P1	396,2(3)	
	- K1	393,1(1)	2x		- Cs1	408,1(1)	2x
	- K2	395,2(1)	2x		- Cs2	413,6(1)	2x
- P1	411,2(2)		- P1	431,1(3)			

Fortsetzung TABELLE 4.11. Wichtige Abstände [pm] und Bindungswinkel [°] in der Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnP}_3]$ und $\text{Na}_2\text{Cs}_3[\text{SnP}_3]$ (Standardabweichungen in Klammern).

$\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnP}_3]$				$\text{Na}_2\text{Cs}_3[\text{SnP}_3]$			
K2	- P2	329,2(1)		Cs2	- Na2	361,4(2)	
	- Na2	342,7(1)			- P2	365,2(2)	
	- P2	346,4(1)			- Na1	368,6(2)	
	- Na1	350,8(1)			- P2	373,1(2)	
	- Sn	357,0(1)			- P2	375,8(2)	
	- P1	358,6(1)			- P1	376,6(1)	
	- P2	359,1(1)			- Sn	378,4(1)	
	- Na2	366,3(1)			- Na2	385,3(2)	
	- P2	368,7(1)			- P2	385,9(2)	
	- K1	395,2(1)			- Cs1	413,6(1)	
	- K2	398,3(2)			- Cs2	417,3(1)	
	- K2	399,9(1)	2x		- Cs2	419,4(1)	2x
	- P2	420,6(1)			- P2	436,1(2)	
Sn	- P2	253,6(1)	2x	Sn	- P2	254,6(2)	2x
	- P1	261,2(1)	2x		- P1	262,5(2)	2x
P1	- Sn	261,2(1)	2x	P1	- Sn	262,5(2)	2x
	- Na1	291,2(2)	2x		- Na1	295,3(3)	2x
	- K1	335,8(2)			- Cs1	361,1(3)	
	- K1	338,9(2)			- Cs2	376,6(1)	2x
	- K2	358,6(1)	2x		- Cs1	380,9(3)	
P2	- Sn	253,6(1)		P2	- Sn	254,6(2)	
	- Na1	287,9(1)			- Na2	290,6(4)	
	- Na2	289,6(2)			- Na1	291,0(3)	
	- Na2	299,8(2)			- Na2	306,1(4)	
	- K2	329,2(1)			- Cs1	353,6(2)	
	- K1	335,4(1)			- Cs2	365,2(2)	
	- K2	346,5(1)			- Cs2	373,1(2)	
	- K2	359,1(1)			- Cs2	375,8(2)	
	- K2	368,7(1)			- Cs2	385,9(2)	
P1 - Sn - P1		95,54(4)		P1 - Sn - P1		94,16(9)	
P1 - Sn - P2		109,87(4)	2x	P1 - Sn - P2		111,93(8)	2x
P1 - Sn - P2		113,02(4)	2x	P1 - Sn - P2		112,67(8)	2x
P2 - Sn - P2		114,12(4)		P2 - Sn - P2		112,28(9)	
Sn - P1 - Sn		84,46(4)		Sn - P1 - Sn		85,83(9)	

Der $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnAs}_3]$ -Typ [19], für den mit $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnP}_3]$ und $\text{Na}_2\text{Cs}_3[\text{SnP}_3]$ zwei neue Vertreter gefunden wurden, läßt sich auf das Strukturmotiv einer kubisch dichtesten Packung der Pnictidionen zurückführen, in der gemäß $[\text{Na}_2]^+[\text{K}_3]^0[\text{Sn}]^+\text{As}_3$ die Hälfte der Tetraederlücken von Na- und Sn- und alle Oktaederlücken von den größeren Kationen besetzt werden. Wie die idealisierte Atomanordnung in Abbildung 4.15. zeigt, bauen damit die K- und As-Atome zusammen eine NaCl-analoge Teilstruktur auf, in der die Halbbesetzung der Tetraederlücken in der Weise verifiziert wird, daß schichtweise alternierend alle Tetraederlücken besetzt werden bzw. leer bleiben. Die geordnete Verteilung zwischen Na und Sn erfolgt dabei so, daß dimere Einheiten $[\text{Sn}_2\text{As}_6]$ aus kantenverknüpften

Doppeltetraedern entstehen. Diese Struktur kann damit auf der Basis einer idealisierten Packung als Leerstellenvariante des kubischen Li_3Bi -Typs [163] mit sechsfacher Zelle aufgefaßt werden ($[\text{Li}_6]^{\text{T}}[\text{Li}_3]^{\text{O}}\text{Bi}_3$; $[\text{Na}_2\text{Sn}\square_3]^{\text{T}}[\text{K}_3]^{\text{O}}\text{As}_3$).

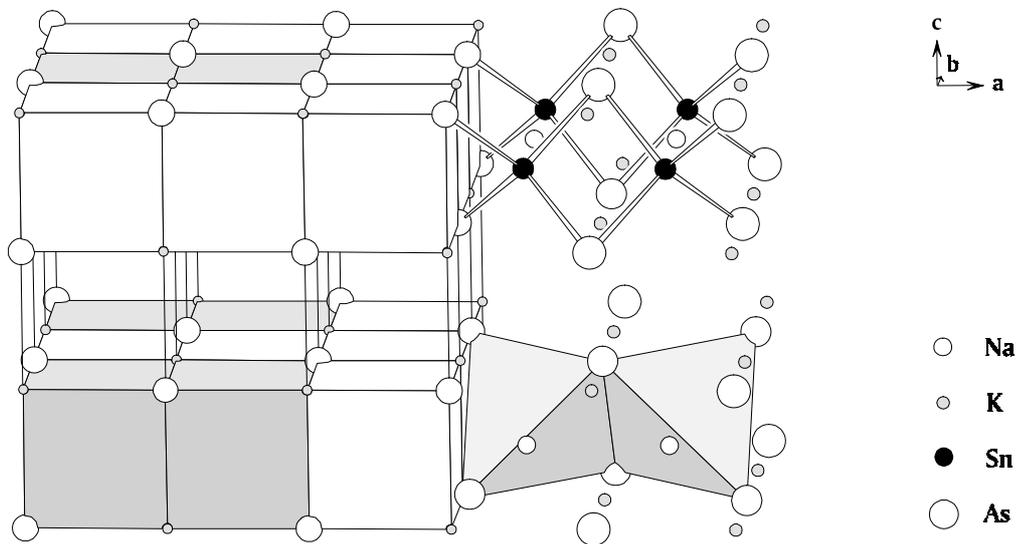


ABBILDUNG 4.15. Idealisierte Darstellung der Packung des $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnAs}_3]$ -Typs (Blickrichtung $[010]$). Das von den K- und As-Atomen gebildete NaCl-Gitter ist durch Striche, die keine Bindungen darstellen, hervorgehoben. Die besetzten Tetraederlücken in der ccp-Packung der Bi-Atome sind durch weiß (Na) bzw. grau (Sn) eingefärbte Kuben im „KAs-Raster“ gekennzeichnet.

4. 4. Pnictidostannate(IV) mit isolierten Tetraederanionen

4. 4. 1. Die Verbindungen $(E1)_4(E2)_2[Sn(E15)_4]$ (E1 = Na, K; E2 = Ca, Sr, Ba; E15 = P, As, Sb, Bi)

4. 4. 1. 1. Darstellung

Zur Darstellung der Verbindungen $Na_4Ca_2[SnP_4]$, $K_4Sr_2[SnAs_4]$, $K_4Ba_2[SnP_4]$, $K_4Ba_2[SnAs_4]$, $K_4Ba_2[SnSb_4]$ und $K_4Ba_2[SnBi_4]$ wurden die Elemente in stöchiometrischen Anteilen (Einwaage: 4,2 mmol) unter Argon in Korundfingertiegel eingewogen und in Stahlautoklaven gasdicht verschlossen aufgeschmolzen. In anderen Elementkombinationen E1 - E2 - Sn - E15 wurden ebenfalls Proben dieser Zusammensetzung präpariert und untersucht, die jedoch nicht zu den angestrebten quaternären Verbindungen führten. Ein kritischer Faktor für die Bildung der Phasen liegt sicher im geeigneten Größenverhältnis sowohl der kationischen Partner untereinander als auch dieser zu den Anionen (siehe Diskussion). Anstelle der gesuchten Verbindungen entstanden dann Gemenge binärer oder ternärer Verbindungen, unter denen auch bisher unbekannte Phasen waren, die im Rahmen dieser Untersuchungen ebenfalls charakterisiert wurden, soweit sie in hinreichender Menge und Kristallinität isoliert werden konnten. Im folgenden wird eine kurze Übersicht zu den Versuchen gegeben, die verwendeten Temperaturprogramme sind jeweils angegeben.

$Na_4Ca_2[SnP_4]$ Das Elementgemenge wurde mit 100 K/h auf 923 K aufgeheizt, eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten mit 10 K/h auf 773 K abgekühlt, eine Woche bei dieser Temperatur getempert und schließlich mit 10 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Im Röntgenpulverdiagramm der Probe sind neben den Interferenzen der neuen Verbindung $Na_4Ca_2[SnP_4]$ nur schwach die Reflexe von $Na_5[SnP_3]$ [10] und $Na[SnP]$ zu erkennen (Abbildung 4.16.). Kristalle zur Bestimmung der Struktur von $Na[SnP]$ (siehe Kapitel 4.1.1.) waren bereits zuvor aus einer ternären Probe $Na : Sn : P = 1 : 1 : 1$ isoliert worden.

Die Reguli zeigten graumetallischen Glanz und muschligen Bruch. Aus Einschlüssen waren hexagonale Säulen zu isolieren, die entlang der Säulenachse plattig brechen. Dünne Bruchstücke sind rot durchscheinend. An der Luft zersetzen sich die Kristalle unter heftiger Gasentwicklung und Rotfärbung.

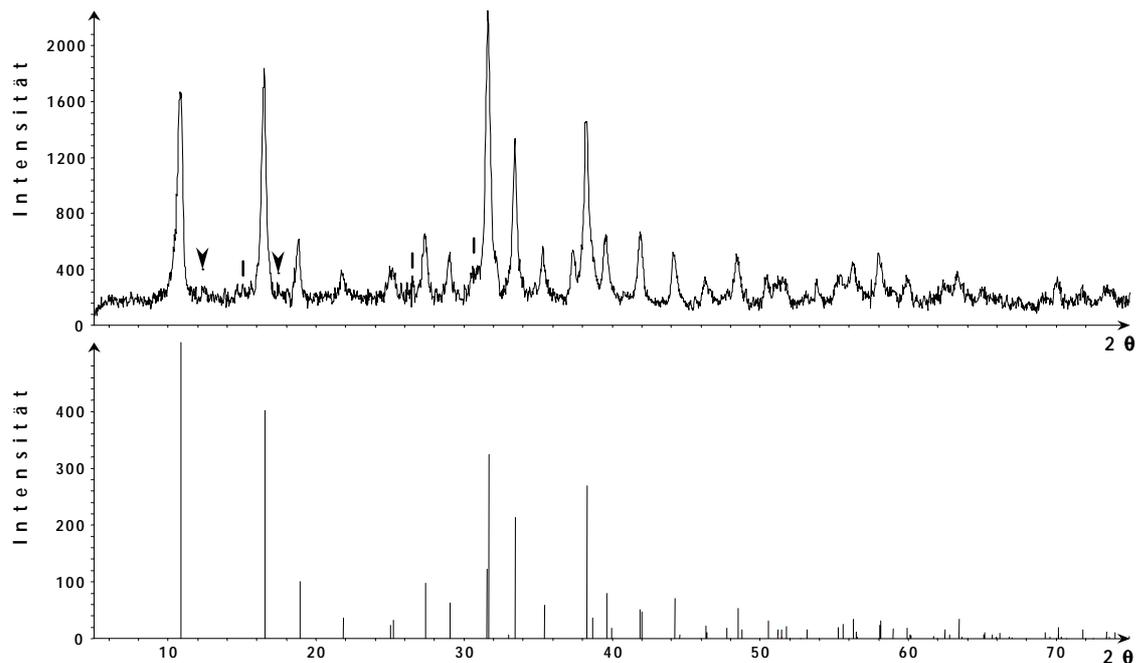


ABBILDUNG 4.16. Röntgenpulverdiagramm ($\text{CuK}\alpha_1$) der Probe $\text{Na}_4\text{Ca}_2\text{SnP}_4$ (oben) verglichen mit dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm der Verbindung $\text{Na}_4\text{Ca}_2[\text{SnP}_4]$ (unten). Die gekennzeichneten Reflexe sind auf eine Verunreinigung der Probe durch $\text{Na}_5[\text{SnP}_3]$ (Pfeile) und $\text{Na}[\text{SnP}]$ (Striche) zurückzuführen.

$4 \text{ Na} : 2 \text{ Ca} : \text{Sn} : 4 \text{ As}$ Die entsprechend dieser Stöchiometrie eingewogenen Elemente wurden auf 1023 K aufgeheizt (Aufheizrate: 100 K/h, Haltezeit: 1 h, Abkühlrate: 10 K/h). Die Reflexe im Debyogramm ließen sich vollständig der Verbindung Na_5SnAs_3 [19] zuordnen. Aus der Probe isolierte säulige und plattige Anteile enthielten - EDX-analytisch bestimmt - ausschließlich Na, Sn und As, die Calcium-haltige Phase konnte nicht erfaßt werden.

$4 \text{ Na} : 2 \text{ Ca} : \text{Sn} : 4 \text{ Bi}$ Die Probe wurde mit einem Gradienten von 100 K/h auf eine Maximaltemperatur von 923 K gebracht, eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten und mit 10 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Linien des Röntgenpulverdiagramms ausgewählter, gut kristalliner Bruchstücke waren den bekannten binären Verbindungen NaBi [164] und $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$ [86] zuzuordnen. Die EDX-Analyse von vereinzelt muschelig brechenden Plättchen führte damit übereinstimmend zu einer Element-Zusammensetzung von $\text{Ca} : \text{Bi} = 1 : 1$.

4 Na : 2 Ca : Pb : 4 As Das Elementgemenge wurde auf 923 K gebracht (Aufheizrate: 100 K/h, Haltezeit: 1 h, Abkühlrate: 10 K/h). Der graumetallische Regulus bestand vorwiegend aus feinkristallinem Material, vereinzelt waren silbermetallische Nadeln und größere muschelig brechende Anteile zu beobachten. Im Röntgenpulverdiagramm konnten nur einige Reflexe elementarem Blei und Na_3As [165] zugeordnet werden, weitere Interferenzen ließen sich mit keiner bisher bekannten Verbindung dieses Systems erklären.

4 Na : 2 Sr : Sn : 4 As Der Regulus einer bis 1023 K aufgeheizten Probe (Aufheizrate: 100 K/h, Haltezeit: 1 h, Abkühlrate: 10 K/h) war spröde und graumetallisch glänzend, einzelne schwarzmetallisch glänzende Kristalle der neuen Verbindung $\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ (siehe Kapitel 4.6.1.) konnten isoliert werden. Neben den Linien dieser Verbindung zeigte das Debyogramm noch Reflexe von SrO, einige weitere Reflexe waren nicht zuzuordnen.

4 Na : 2 Sr : Pb : 4 P Das Elementgemenge wurde auf eine Maximaltemperatur von 923 K erhitzt (Aufheizrate: 100 K/h, Haltezeit: 1 h, Abkühlrate: 10 K/h). Das Produkt war feinkristallin, dunkelmetallisch glänzend, die Interferenzen im Röntgenpulverdiagramm konnten vollständig den Verbindungen SrP und $\text{Na}_2\text{Sr}_3\text{P}_4$ [131] zugeordnet werden. Die Struktur von SrP (siehe Kapitel 4.5.3.) war bereits zuvor an Einkristallen bestimmt worden.

4 Na : 2 Sr : Pb : 4 As Die Elemente wurden mit 100 K/h auf eine Temperatur von 923 K gebracht, eine Stunde gehalten und mit 10 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Linien im Debyogramm des feinkristallinen, dunkelmetallisch glänzenden Produkts ließen sich vollständig der Verbindung $\text{Na}_2\text{Sr}_3\text{As}_4$ [136] und elementarem Pb zuordnen.

4 Na : 2 Ba : Sn : 4 P Synthesversuche in dieser Elementkombination wurden bei Maximaltemperaturen von 923 K und 1023 K durchgeführt (Aufheizrate: 100 K/h, Haltezeit: 1 h, Abkühlrate: 10 K/h). Die Röntgenpulverdiagramme der feinkristallinen Proben wiesen nur schwache Reflexe der Verbindung $\text{Ba}_6[\text{Sn}_2\text{P}_6]$ [11] auf.

4 Na : 2 Ba : Sn : 4 As Das Elementgemenge wurde aufgeschmolzen (Aufheizrate: 100 K/h, Maximaltemperatur: 1023 K, Haltezeit: 1 h, Abkühlrate: 10 K/h), der Regulus wies beim Aufbrechen silber- bis dunkelmetallisches, vorwiegend feinteiliges Material auf. Die Reflexe des Debyogramms waren vollständig mit den Linien von $\text{Na}_5[\text{SnAs}_3]$ [19] und $\text{Ba}_3[\text{Sn}_2\text{As}_4]$ [59] zu erklären.

4 Na : 2 Ba : Pb : 4 P Die Probe wurde mit 100 K/h auf 923 K gebracht, eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten und mit 10 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus dem dunkelmetallisch glänzenden Regulus konnten muschelartig brechende Plättchen der neuen Verbindung Ba_5P_9 (siehe Kapitel 4.5.1.) isoliert werden. Im Röntgenpulverdiagramm waren nur die Interferenzen dieser Verbindung zu erkennen.

4 K : 2 Ca : Sn : 4 As Die Synthesversuche wurden bei 923 K und 1023 K durchgeführt (Aufheizrate: 100 K/h, Haltezeit: 1 h, Abkühlrate: 10 K/h). Der dunkelmetallisch glänzende Regulus wies vereinzelt plattige Anteile auf, die muschelartig brachen. Im Röntgenpulverdiagramm waren die Reflexe der Verbindungen $\text{K}_6[\text{Sn}_3\text{As}_5]$ [38] und $\text{K}_5[\text{SnAs}_3]$ sowie schwache Interferenzen von CaO zu beobachten. Kristalle der Verbindung $\text{K}_5[\text{SnAs}_3]$ (siehe Kapitel 4.3.1.) konnten bereits zuvor aus einer ternären Probe der Stöchiometrie $\text{K} : \text{Sn} : \text{As} = 5 : 1 : 3$ isoliert werden.

4 K : 2 Sr : Sn : 4 P Die Proben wurden bei 923 K bzw. 1023 K aufgeschmolzen (Aufheizrate: 100 K/h, Haltezeit: 1 h, Abkühlrate: 10 K/h). Die Röntgenpulverdiagramme der feinkristallinen graumetallisch glänzenden Produkte wiesen neben schwachen Reflexen der Phase K_3P vor allem die von elementarem Sn und SrP auf. Die Strukturbestimmung von SrP (siehe Kapitel 4.5.3.) war bereits zuvor an Kristallen aus gezielten Synthesen zu dieser Verbindung gelungen.

$K_4Sr_2[SnAs_4]$ Zur Darstellung der zu $Na_4Ca_2[SnP_4]$ isotypen Verbindung $K_4Sr_2[SnAs_4]$ -I wurde ein Präparat mit 100 K/h auf 923 K aufgeheizt, eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten und abgeschreckt. Aus dem schwarzmetallisch glänzenden feinkristallinen Produkt konnten zur Röntgenstrukturanalyse kleine hexagonale Säulen ausgelesen werden. Das Röntgenpulverdiagramm (Abbildung 4.17.) der Probe weist eine geringe Verunreinigung durch SrO auf.

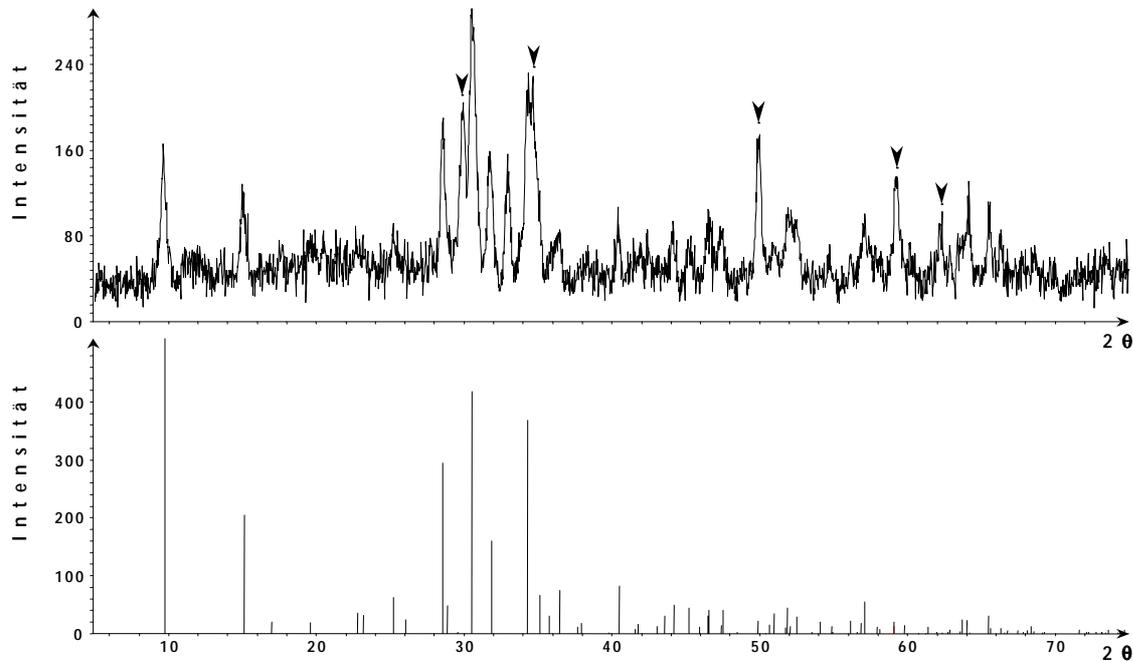


ABBILDUNG 4.17. Röntgenpulverdiagramm ($CuK_{\alpha 1}$) der abgeschreckten Probe $K_4Sr_2SnAs_4$ (oben) verglichen mit dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm von $K_4Sr_2[SnAs_4]$ -I (RG $P6_3mc$) (unten). Die mit Pfeilen gekennzeichneten Reflexe sind auf eine Verunreinigung der Probe durch SrO zurückzuführen.

Zur Darstellung der zweiten Modifikation $K_4Sr_2[SnAs_4]$ -II ($P6_3cm$) wurden die stöchiometrisch eingesetzten Elemente mit 100 K/h auf 923 K aufgeheizt, eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten und mit 10 K/h abgekühlt. Das Röntgenpulverdiagramm des Produkts zeigt enge Verwandtschaft zu $Na_4Ca_2[SnP_4]$, weist aber zusätzliche Interferenzen

auf, und zwar vor allem einen markanten Reflex bei $2\theta = 5,7^\circ$ (Abbildung 4.18.). Die Filmaufnahmen einer schwarzmetallisch glänzenden hexagonalen Säule zeigten hexagonale Symmetrie und eine mit $\text{K}_4\text{Sr}_2[\text{SnAs}_4]\text{-I}$ identische c-Achse von 770 pm, aber mit $a = b = 1800$ pm eine deutlich größere Basis.

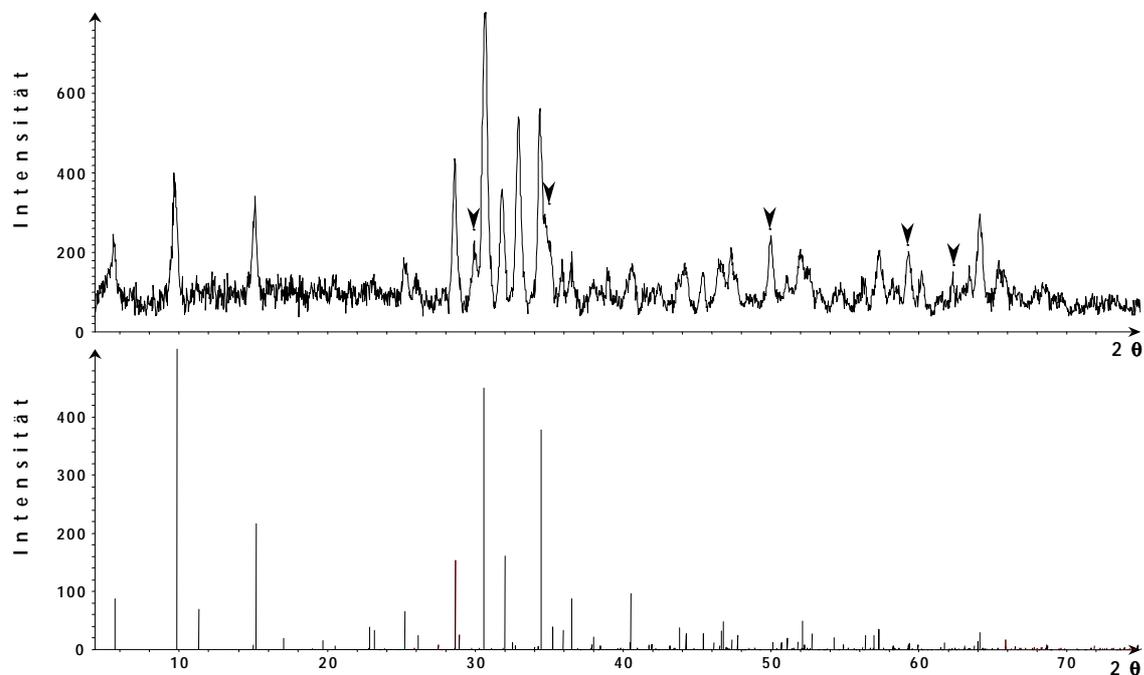


ABBILDUNG 4.18. Röntgenpulverdiagramm ($\text{CuK}\alpha_1$) der langsam abgekühlten Probe $\text{K}_4\text{Sr}_2\text{SnAs}_4$ (oben) verglichen mit dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm für $\text{K}_4\text{Sr}_2[\text{SnAs}_4]\text{-II}$ (RG $\text{P6}_3\text{cm}$). Die mit Pfeilen gekennzeichneten Reflexe sind auf eine Verunreinigung der Probe durch SrO zurückzuführen, der Reflex bei $2\theta = 33^\circ$ ist keiner bekannten Verbindung zuzuordnen.

4 K : 2 Sr : Sn : 4 Bi Aus Reguli, die durch Aufschmelzen der Elemente bei 923 K bzw. 1023 K erhalten wurden (Aufheizrate: 100 K/h, Haltezeit: 1 h, Abkühlrate: 10 K/h), konnten Kristalle der neuen Verbindung $\text{Sr}_{11}\text{Bi}_{10}$ (siehe Kapitel 4.5.2.) isoliert werden. Neben den Reflexen dieser Verbindung und denen von Bi traten im Röntgenpulverdiagramm zusätzliche schwache Interferenzen auf, die keiner bisher bekannten Verbindung dieses Systems zuzuordnen waren.

$K_4Ba_2[SnP_4]$ Das Gemenge der Elemente wurde mit 100 K/h auf 923 K aufgeheizt, eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten und mit 10 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Auf diesem Weg entsteht ein röntgenographisch phasenreines Produkt (Abbildung 4.19.). Eine Erhöhung der Maximaltemperatur auf 1023 K führte zu einem feinkristallinen, inhomogenen Produkt, das sich anhand der Röntgenpulverdiagramme als Phasengemisch von Ba_3P_4 [95], $Ba_3Sn_2P_4$ [12] und Ba_5Sn_3 [166] erwies. Die quaternäre Verbindung ist offensichtlich unterhalb 923 K stabil und zersetzt sich zwischen 923 K und 1023 K.

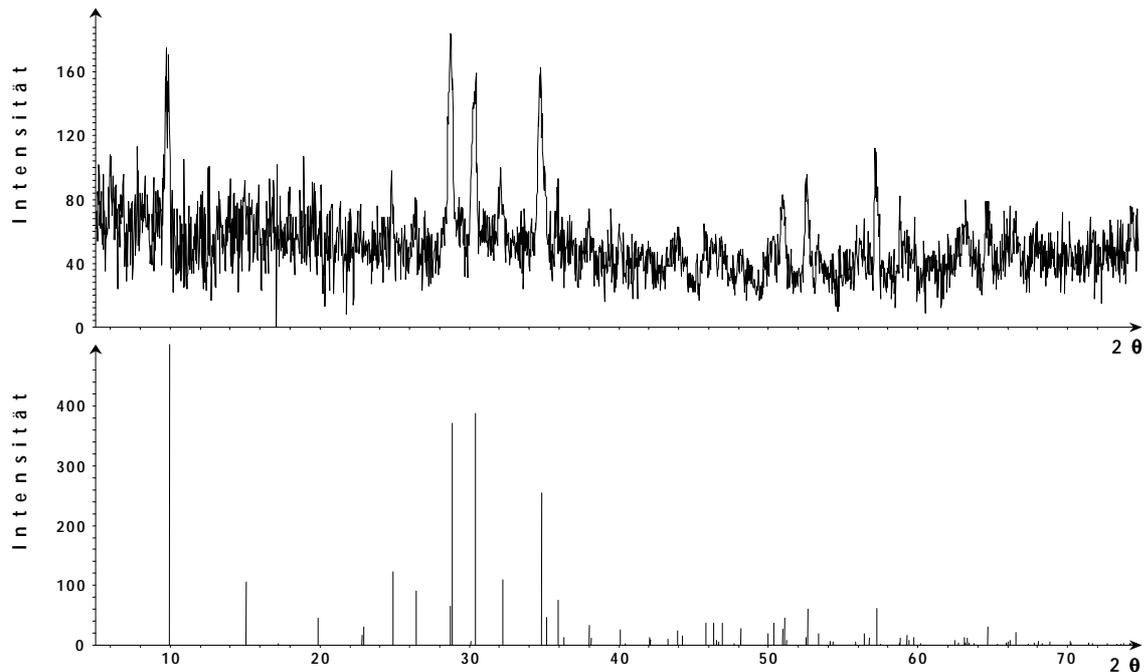


ABBILDUNG 4.19. Röntgenpulverdiagramm ($CuK_{\alpha 1}$) der Probe $K_4Ba_2SnP_4$ (oben) verglichen mit dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm der Verbindung $K_4Ba_2[SnP_4]$ (unten).

Aus den Aufheizkurven der Differenzthermoanalysen waren zwei exotherme Effekte abzulesen, der erste bei 933 K war gegenüber dem bei 998 K sehr verbreitert. Bei dieser Temperatur war die Probe bereits zersetzt, und die Reflexe im Röntgenpulverdiagramm konnten fast vollständig der Verbindung $Ba_3[Sn_2P_4]$ [12] zugeordnet werden.

Die schwarzmetallisch glänzenden Kristalle zeigen wie die isotypen Vertreter hexagonal säuligen Habitus und zersetzen sich an der Luft rasch unter Bildung eines rotbraunen, nicht näher charakterisierten Pulvers.

$K_4Ba_2[SnAs_4]$ $K_4Ba_2[SnAs_4]$ entstand durch Aufschmelzen der Elementgemische bei 1023 K (Aufheizrate: 100 K/h, Haltezeit: 1 h, Abkühlrate: 10 K/h) in Form graumetallisch glänzender Reguli. Von diesen ließen sich vor allem xenomorph ausgebildete neben wenigen plattigen Anteilen abtrennen. Die Kristalle zersetzen sich an Luft sofort unter Gasentwicklung zu einem grauen nicht näher charakterisierten Pulver. Vereinzelt in der Probe vorliegende Leisten konnten als die Verbindung Ba_3As_2O (siehe Kapitel 4.6.3.) identifiziert werden. Die Analyse des Röntgenpulverdiagramms, das aufgrund der starken Absorption der Probe ein sehr ungünstiges Intensität : Untergrund-Verhältnis aufweist, zeigte, daß als Beiprodukt vor allem $K_3Ba_7(As_3)_3O$ (siehe Kapitel 4.6.1.) entstanden war. Im Debyogramm eines bei 1123 K dargestellten Präparats waren überhaupt keine Interferenzen von $K_4Ba_2[SnAs_4]$ mehr zu finden.

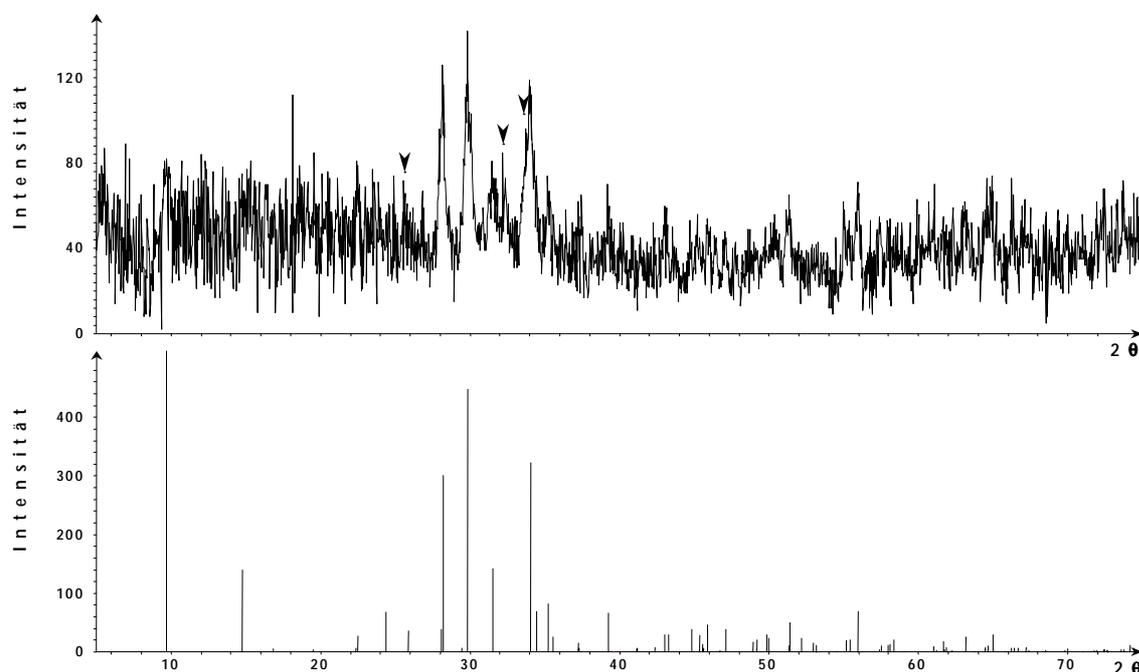


ABBILDUNG 4.20. Röntgenpulverdiagramm ($CuK_{\alpha 1}$) der Probe $K_4Ba_2SnAs_4$ (oben) verglichen mit dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm der Verbindung $K_4Ba_2[SnAs_4]$ (unten). Die mit Pfeilen gekennzeichneten Reflexe sind auf eine Verunreinigung der Probe durch $K_3Ba_7(As_3)_3O$ zurückzuführen.

$K_4Ba_2[SnSb_4]$ Zur Darstellung der Verbindung $K_4Ba_2[SnAs_4]$ wurden die entsprechend der Stöchiometrie eingewogenen Elemente mit einem Gradienten von 100 K/h auf 1023 K aufgeheizt, bei dieser Temperatur eine Stunde gehalten und mit 10 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reguli zerbrachen in schwarzmetallisch glänzende Anteile mit muscheliger Oberfläche. In Einschlüssen waren vereinzelt graumetallische hexagonale Säulen zu finden. Als Beiprodukt konnten einzelne Kristalle mit tafligem Habitus der Verbindung KBa_4Sb_3O (siehe Kapitel 4.6.2.) isoliert werden.

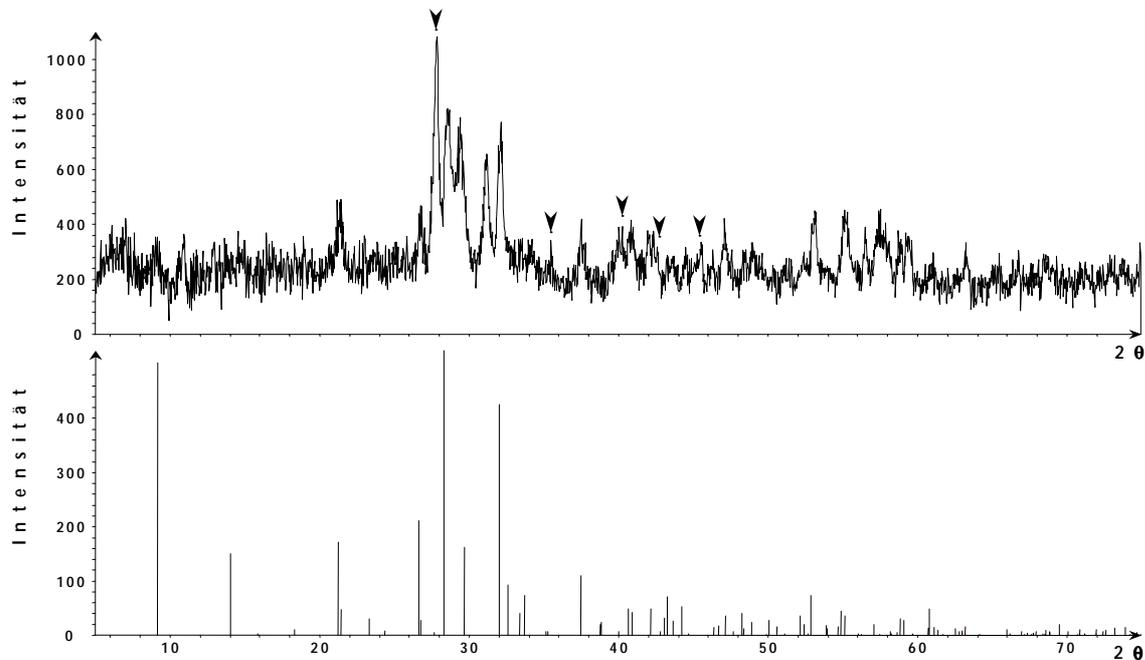


ABBILDUNG 4.21. Röntgenpulverdiagramm ($CuK_{\alpha 1}$) der Probe $K_4Ba_2SnSb_4$ (oben) verglichen mit dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm der Verbindung $K_4Ba_2[SnSb_4]$ (unten). Die mit Pfeilen gekennzeichneten Reflexe sind auf eine Verunreinigung der Probe durch KBa_4Sb_3O (siehe Kapitel 4.6.2.) zurückzuführen.

$K_4Ba_2[SnBi_4]$ Die Phase $K_4Ba_2[SnBi_4]$ wurde aus Schmelzreaktionen, ausgehend von den in stöchiometrischen Anteilen eingesetzten Elementen, erhalten. Diese wurden mit 100 K/h auf 1023 K aufgeheizt, eine Stunde gehalten und mit 10 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die schwarzmetallischen Reguli zerbrachen muscheliger. Einzelne Kristalle zeigten hexagonal stengligen Habitus. Von diesen gut abzutrennen waren

nahezu würfliche Kristalle der Verbindung $\text{KBa}_4\text{Bi}_3\text{O}$ (siehe Kapitel 4.6.2.). Im Röntgenpulverdiagramm der Probe konnten die Linien, die nicht auf $\text{K}_4\text{Ba}_2[\text{SnBi}_4]$ zurückzuführen waren, vollständig der Phase $\text{KBa}_4\text{Bi}_3\text{O}$ zugeordnet werden.

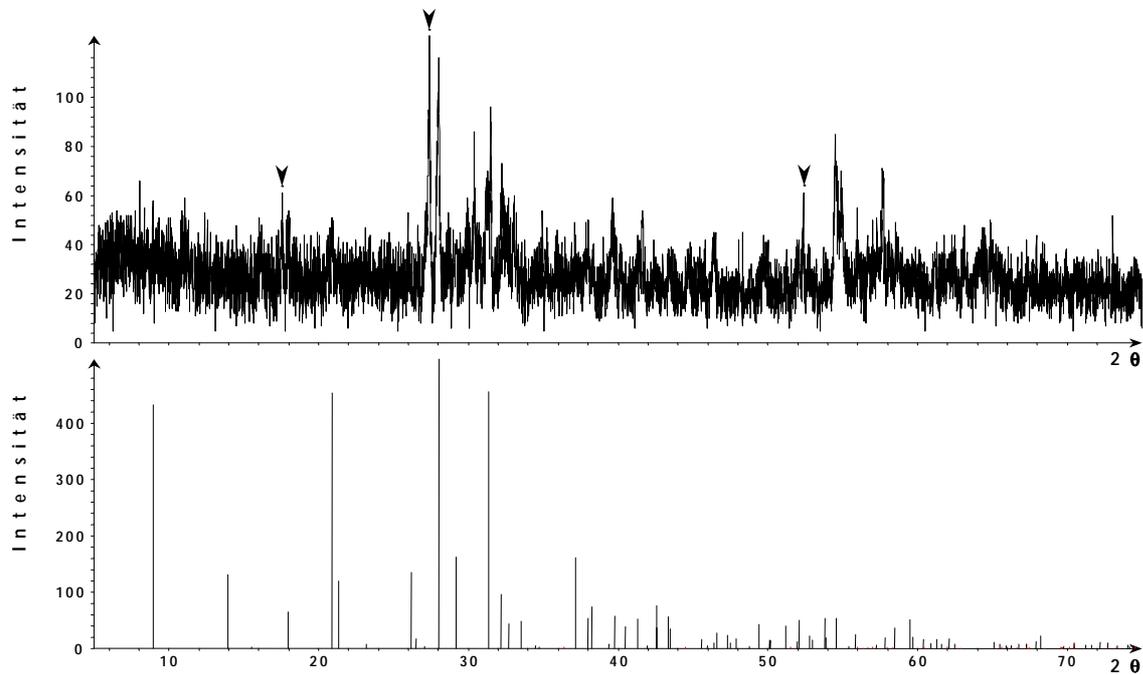


ABBILDUNG 4.22. Röntgenpulverdiagramm ($\text{CuK}\alpha_1$) der Probe $\text{K}_4\text{Ba}_2\text{SnBi}_4$ (oben) verglichen mit dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm der Verbindung $\text{K}_4\text{Ba}_2[\text{SnBi}_4]$ (unten). Die mit Pfeilen gekennzeichneten Reflexe sind auf eine Verunreinigung der Probe durch $\text{KBa}_4\text{Bi}_3\text{O}$ zurückzuführen.

4 K : 2 Ba : Pb : 4 P Die quaternäre Probe wurde mit 100 K/h auf 923 K aufgeheizt, eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten und anschließend mit 10 K/h auf Raumtemperatur gebracht. Im Debyogramm des feinkristallinen, dunkelmetallisch glänzenden Materials ließen sich alle Reflexe der Verbindung Ba_5P_9 und elementarem Pb zuordnen.

4 K : 2 Ba : Pb : 4 As Das Gemenge der Elemente wurden auf 773 K gebracht (Aufheizrate: 100 K/h, Haltezeit: 1 h, Abkühlrate: 10 K/h). In der graumetallisch glänzenden Probe waren vereinzelt schwarzmetallisch glänzende Säulen der neuen Verbindung $\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ (siehe Kapitel 4.6.1.) zu finden. Die Reflexe im Debyogramm waren bis auf wenige schwache Interferenzen den Verbindungen $\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$, BaO sowie elementarem Blei zuzuordnen.

4.4.1.2. Kristallstrukturbestimmung

Die lichtmikroskopisch isolierten Kristalle der Verbindungen $\text{Na}_4\text{Ca}_2[\text{SnP}_4]$, $\text{K}_4\text{Sr}_2[\text{SnAs}_4]$ -I, $\text{K}_4\text{Ba}_2[\text{SnP}_4]$, $\text{K}_4\text{Ba}_2[\text{SnAs}_4]$, $\text{K}_4\text{Ba}_2[\text{SnSb}_4]$ und $\text{K}_4\text{Ba}_2[\text{SnSb}_4]$ besaßen hexagonal stengeligen Habitus. Drehkristall und Weißenberg- bzw. Präzessionsaufnahmen zeigten jeweils das Beugungsmuster eines primitiven Kristallgitters hexagonaler Symmetrie mit der Interferenzbedingung: Reflexe $(h h 2 \bar{h} l)$ nur vorhanden für $l = 2n$, die zu den möglichen Raumgruppen $P6_3mc$, $P\bar{6}2c$ und $P6_3mmc$ führt. Die Gitterkonstanten wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer Siemens P4 bzw. im Fall des $\text{K}_4\text{Ba}_2[\text{SnP}_4]$ Philips PW1100 ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator) aus den Winkelwerten von mindestens 25 ausgesuchten Reflexen verfeinert. Anschließend wurden mindestens zwei Segmente der Ewaldkugel im Bereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ vermessen. Gitterkonstanten und Intensitätsverlauf der Reflexe wiesen auf Isotypie zur im $\text{Na}_6[\text{ZnO}_4]$ -Typ [44] kristallisierenden Verbindung $\text{Na}_4\text{Ca}_2[\text{SiP}_4]$ [9]. Die Strukturverfeinerung gelang ausgehend von den Lageparametern dieser Phase in der Raumgruppe $P6_3mc$ für alle Verbindungen in wenigen Least-Squares-Zyklen. Die Absorption wurde über ψ -Scans, bei $\text{K}_4\text{Ba}_2[\text{SnP}_4]$ über DIFABS [152] korrigiert. Die Verfeinerung der Lagebesetzung der statistisch besetzten Kationen-Position führte in allen Fällen im Rahmen der Standardabweichungen zu einem Verhältnis $E1 : E2 = 1 : 2$ und wurde daher auf diesen der Ladungsbilanz entsprechenden Wert festgesetzt.

Die Präzessionsaufnahmen eines stengligen Kristalls der langsam abgekühlten Probe $\text{K}_4\text{Sr}_2\text{SnAs}_4$ zeigten das Reflexmuster einer Überstruktur des $\text{Na}_4\text{Ca}_2[\text{SiP}_4]$ -Typs [9], das bei gleichbleibender Symmetrie eine Verdreifachung der hexagonalen Basis erforderte. Die Achsen liegen damit in Richtung $2a + b$ und $-a + b$ (Abbildung 4.23.) bezogen auf den

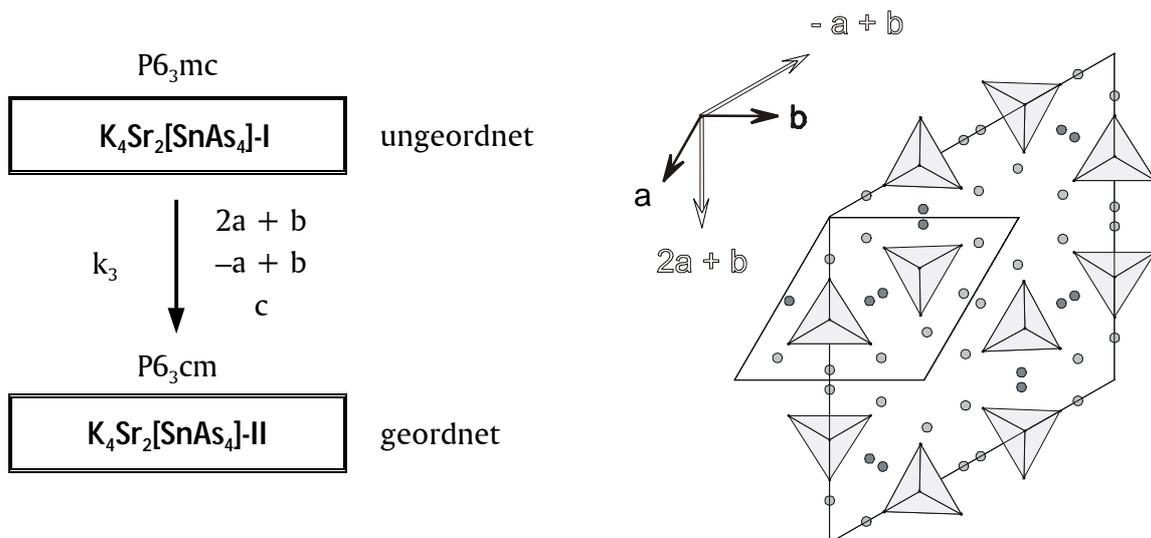


ABBILDUNG 4.23. Symmetriebezug zwischen $\text{Na}_4\text{Ca}_2[\text{SiP}_4]$ (RG $P6_3mc$) mit teilweise ungeordneter Kationenteilstruktur und $\text{K}_4\text{Sr}_2[\text{SnAs}_4]$ -II (RG $P6_3cm$) mit ausgeordneter Kationenteilstruktur in einer Zelle mit verdreifachter Basis.

Na₄Ca₂[SiP₄]-Typ [9] und führen zur Interferenzbedingung: Reflexe ($h\bar{h}0l$) nur vorhanden für $l = 2n$ mit den möglichen Raumgruppen P6₃cm, P $\bar{6}$ c2 und P6₃/mcm. In P6₃cm erreichte die Strukturlösung über Direkte Methoden nach Verfeinerung der Parameter in wenigen Zyklen einen R-Wert von 0,027. Die Überstruktur wird durch die geordnete Verteilung der Alkali- und Erdalkalimetallatome verursacht. Der Symmetriezusammenhang zwischen den Modifikationen des K₄Sr₂[SnAs₄] entspricht einem klassengleichen Übergang unter Verdreifachung der Basis vom partiell ungeordneten Strukturtyp in der Raumgruppe P6₃mc in den geordneten in P6₃cm. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle 4.12. und 4.13. wiedergegeben.

TABELLE 4.12. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung der Verbindungen (E1)₄(E2)₂[Sn(E15)₄].

	Na ₄ Ca ₂ [SnP ₄]	K ₄ Sr ₂ [SnAs ₄]-I	K ₄ Sr ₂ [SnAs ₄]-II
Kristallsystem		hexagonal	hexagonal
Raumgruppe		P6 ₃ mc (Nr. 186)	P6 ₃ cm (Nr. 185)
Gitterkonstanten [pm]	a	938,94(7)	1801,3(2)
	c	710,09(8)	767,00(9)
VEZ [10 ⁶ pm ³]		542,15(8)	2155,2(5)
Z		2	6
Kristallabmessungen [mm]		0,07 x 0,09 x 0,1	0,07 x 0,1 x 0,12
d _x röntg. [g cm ⁻³]		2,540	3,434
μ (MoK _α) [mm ⁻¹]		3,982	19,187
Diffraktometer		Siemens P4, MoK _α -Strahlung, Graphitmonochromator	
Abtastung		ω - Scan	
Meßbereich		5° ≤ 2θ ≤ 50°	5° ≤ 2θ ≤ 60°
		-1 ≤ h ≤ 9	-1 ≤ h ≤ 14
		-11 ≤ k ≤ 1	-14 ≤ k ≤ 1
		-8 ≤ l ≤ 1	-1 ≤ l ≤ 10
Lösung der Struktur			Direkte Methoden (SHELXS-97 [147])
Verfeinerung		Full Matrix Least Squares auf der Basis F ² (SHELXL-97 [149])	Full Matrix Least Squares auf Basis F ² (SHELXL-97 [149])
Korrekturen		Lorentz, Polarisation, Absorption	
Absorptionskorrektur		ψ-Scan: 24 hkl, 432 ψ-Scans	ψ-Scan: 12 hkl, 432 ψ-Scans
verfeinerte Parameter		24	24
gemessene Reflexe		846	1943
symmetrieunabhängige Reflexe		217	491
Reflexe F _o (F > 4 σ F)		216	423
R (int)		0,028	0,051
R (F) (F _o > 4 σ (F _o)/alle F _o)		0,017 / 0,018	0,032 / 0,043
wR (F ²) (F _o > 4 σ (F _o) / alle F _o ²)		0,039 / 0,039	0,060 / 0,065
Goodness of Fit		1,229	1,159
Max./min. Restelektronendichte [e ⁻ 10 ⁻⁶ pm ⁻³]		0,27 / -0,45	1,35 / -1,44
Hinterlegungs-Nr. CSD [151]		411098	411103
			411104

Fortsetzung TABELLE 4.12. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung der Verbindungen (E1)₄(E2)₂[Sn(E15)₄].

		K ₄ Ba ₂ [SnP ₄]	K ₄ Ba ₂ [SnAs ₄]	K ₄ Ba ₂ [SnSb ₄]	K ₄ Ba ₂ [SnBi ₄]
Kristallsystem				hexagonal	
Raumgruppe				P6 ₃ mc (Nr. 186)	
Gitterkonstanten [pm]	a	1029,1(6)	1051,3(1)	1116,9(2)	1139,5(2)
	c	780,2(4)	795,79(7)	829,2(1)	832,0(2)
VEZ [10 ⁶ pm ³]		715,6(7)	761,8(1)	895,9(3)	935,6(3)
Z				2	
Kristallabmessungen [mm]		0,05x0,1x0,19	0,1x0,1x0,1	0,06x0,08x0,15	0,07x0,07x0,26
d _x röntg. [g cm ⁻³]		3,127	3,703	3,843	4,919
μ (MoK _α) [mm ⁻¹]		8,734	16,407	12,522	43,783
Diffraktometer		Philips PW1100	Siemens P4	Siemens P4	Siemens P4
		MoK _α -Strahlung, Graphitmonochromator			
Abtastung		ω - Scan			
		-14 ≤ h ≤ 12	-1 ≤ h ≤ 14	-1 ≤ h ≤ 15	-1 ≤ h ≤ 15
Meßbereich 5° ≤ 2θ ≤ 60°		0 ≤ k ≤ 14	-14 ≤ k ≤ 13	-15 ≤ k ≤ 1	-16 ≤ k ≤ 1
		0 ≤ l ≤ 10	-1 ≤ l ≤ 11	-11 ≤ l ≤ 1	-1 ≤ l ≤ 11
Verfeinerung		Full Matrix Least Squares auf der Basis F ² (SHELXL-97 [149])			
Korrekturen		Lorentz, Polarisation, Absorption			
Absorptionskorrektur		DIFABS [152]	ψ-Scan: 24 hkl, 1728 ψ-Scans	ψ-Scan: 12 hkl, 864 ψ-Scans	ψ-Scan: 12 hkl, 864 ψ-Scans
verfeinerte Parameter		25	24	24	24
gemessene Reflexe		2251	2852	2364	2430
symmetrieunabhängige Reflexe		432	509	594	612
Reflexe F _o (F > 4 σ F)		427	493	553	546
R (int)		0,041	0,039	0,050	0,079
R (F) (F _o > 4 σ (F _o) / alle F _o)		0,023 / 0,023	0,027 / 0,028	0,030 / 0,033	0,054 / 0,058
wR (F ²) (F _o > 4 σ (F _o) / alle F _o ²)		0,047 / 0,047	0,066 / 0,067	0,062 / 0,064	0,120 / 0,125
Goodness of Fit		1,223	1,285	1,225	1,124
Max./min. Restelektronendichte [e ⁻ 10 ⁻⁶ pm ⁻³]		0,88 / -1,14	0,96 / -1,65	0,87 / -1,18	3,00 / -4,89
Hinterlegungs-Nr. CSD [151]		411099	411100	411101	411102

TABELLE 4.13. Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [pm²] für die Verbindungen (E1)₄(E2)₂[Sn(E15)₄].

Atom	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	
Na ₄ Ca ₂ [SnP ₄]										
Na1	6c	0,1432(2)	0,8568(2)	0,2951(5)	313(12)	313(12)	583(26)	-57(9)	57(9)	93(14)
Na2	Ca [†] 6c	0,5275(1)	0,4725(1)	0,1176(3)	293(7)	293(7)	218(10)	10(4)	-10(4)	157(8)
Sn	2b	0,33333	0,66667	0,0	168(3)	168(3)	159(4)	0	0	84(1)
P1	2b	0,33333	0,66667	0,3525(5)	331(12)	331(12)	148(15)	0	0	166(6)
P2	6c	0,8117(1)	0,1883(1)	0,3871(3)	243(7)	243(7)	266(10)	-14(5)	14(5)	154(8)
K ₄ Sr ₂ [SnAs ₄]-I (P6 ₃ mc)										
K1	6c	0,1417(2)	0,8583(2)	0,3062(5)	361(11)	361(11)	483(20)	-83(9)	83(9)	64(13)
K2	Sr [†] 6c	0,52494(7)	0,47506(7)	0,1185(3)	298(5)	298(5)	194(6)	13(3)	-13(3)	166(6)
Sn	2b	0,33333	0,66667	0,0	185(4)	185(4)	178(6)	0	0	92(2)
As1	2b	0,33333	0,66667	0,3428(4)	783(14)	783(14)	140(12)	0	0	391(7)
As2	6c	0,80379(7)	0,19621(7)	0,3897(3)	524(7)	524(7)	253(6)	-3(3)	3(3)	432(8)

Fortsetzung TABELLE 4.13. Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [pm^2] für die Verbindungen $(\text{E}1)_4(\text{E}2)_2[\text{Sn}(\text{E}15)_4]$.

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	
$\text{K}_4\text{Ba}_2[\text{SnP}_4]$										
K1	6c	0,1401(1)	0,8599(1)	0,2981(4)	295(5)	295(5)	428(13)	-44(4)	44(4)	48(6)
K2/Ba ^{a)}	6c	0,52607(3)	0,47393(3)	0,1183(1)	220(2)	220(2)	197(3)	14(1)	-14(1)	117(2)
Sn	2b	0,33333	0,66667	0,0	125(2)	125(2)	135(3)	0	0	62(1)
P1	2b	0,33333	0,66667	0,3289(5)	374(11)	374(11)	139(16)	0	0	187(5)
P2	6c	0,80233(8)	0,19767(8)	0,3969(3)	217(5)	217(5)	234(9)	-12(3)	12(3)	150(6)
$\text{K}_4\text{Ba}_2[\text{SnAs}_4]$										
K1	6c	0,1393(2)	0,8607(2)	0,2991(5)	336(8)	336(8)	553(20)	-74(7)	74(7)	17(9)
K2/Ba ^{a)}	6c	0,52459(4)	0,47541(4)	0,1200(2)	306(3)	306(3)	244(3)	13(2)	-13(2)	180(3)
Sn	2b	0,33333	0,66667	0,0	170(3)	170(3)	194(4)	0	0	85(1)
As1	2b	0,33333	0,66667	0,3339(3)	515(8)	515(8)	188(8)	0	0	258(4)
As2	6c	0,80438(5)	0,19562(5)	0,3970(2)	273(3)	273(3)	312(5)	-14(2)	14(2)	171(4)
$\text{K}_4\text{Ba}_2[\text{SnSb}_4]$										
K1	6c	0,1437(2)	0,8563(2)	0,3144(6)	351(12)	351(12)	792(29)	-55(11)	55(11)	46(13)
K2/Ba ^{a)}	6c	0,52023(5)	0,47977(5)	0,1238(2)	323(4)	323(4)	295(5)	11(2)	-11(2)	165(4)
Sn	2b	0,33333	0,66667	0,0	210(4)	210(4)	276(7)	0	0	105(2)
Sb1	2b	0,33333	0,66667	0,3442(3)	447(6)	447(6)	274(7)	0	0	224(3)
Sb2	6c	0,80584(4)	0,19416(4)	0,3956(2)	274(3)	274(3)	401(5)	-14(2)	14(2)	162(3)
$\text{K}_4\text{Ba}_2[\text{SnBi}_4]$										
K1	6c	0,1462(5)	0,8538(5)	0,325(2)	416(28)	416(28)	1034(76)	-78(26)	78(26)	61(28)
K2/Ba ^{a)}	6c	0,5172(1)	0,4828(1)	0,1291(5)	400(8)	400(8)	397(10)	10(5)	-10(5)	210(9)
Sn	2b	0,33333	0,66667	0,0	227(7)	227(7)	323(13)	0	0	113(4)
Bi1	2b	0,33333	0,66667	0,3552(4)	507(7)	507(7)	336(8)	0	0	253(4)
Bi2	6c	0,80812(4)	0,19188(4)	0,3940(4)	301(4)	301(4)	519(6)	-24(2)	24(2)	178(4)
$\text{K}_4\text{Sr}_2[\text{SnAs}_4]\text{-II (P6}_3\text{cm)}$										
K1	12d	0,1825(1)	0,5234(1)	0,3136(3)	376(8)	368(8)	418(10)	-84(9)	-72(9)	265(7)
K2	6c	0,1296(2)	0,0	0,2904(4)	551(13)	231(11)	537(18)	0	69(14)	116(5)
K3	6c	0,5299(1)	0,0	0,1171(5)	321(7)	311(10)	301(11)	0	-25(11)	155(5)
Sr1	12d	0,18729(4)	0,32780(3)	0,1196(1)	245(3)	256(3)	168(3)	1(3)	-13(3)	142(3)
Sn	6c	0,33075(3)	0,0	0,0	180(2)	151(3)	170(3)	0	8(2)	75(1)
As1	12d	0,31843(4)	0,46167(4)	0,3948(2)	211(3)	184(3)	246(4)	19(4)	2(4)	111(2)
As2	6c	0,80803(5)	0,0	0,3840(2)	214(3)	232(4)	264(6)	0	-10(4)	116(2)
As3	6c	0,31510(5)	0,0	0,3429(2)	281(3)	229(5)	155(5)	0	10(4)	115(2)

^{a)} Für die Teilbesetzung der Lage ergibt sich: $\text{E}1 : \text{E}2 = 1 : 2$.

4. 4. 1. 3. Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur der Verbindungen $(E1)_4(E2)_2[Sn(E15)_4]$ mit $E1 = Na, K$; $E2 = Ca, Sr, Ba$ und $E15 = P, As, Sb, Bi$ weist im Anionenteilverband isolierte Tetraedereinheiten $[Sn(E15)_4]^{8-}$ auf, die von Alkali- und Erdalkalimetallkationen separiert werden. Alle $[Sn(E15)_4]$ -Tetraeder sind gleichsinnig in Richtung der polaren Achse ausgerichtet. Grundlage der Struktur ist eine hexagonal dichteste Packung von Pnictidionen, in der gemäß $(E1)_3^{T-}(E1/(E2)_2)^0[Sn^{T+}(E15)_4]$ drei Viertel der Oktaederlücken von Alkali- und Erdalkalimetallionen und die Hälfte der Tetraederlücken von den übrigen Alkalimetallionen und Zinn eingenommen werden. Die Auffüllung der Tetraederlücken erfolgt in der Weise, daß $1/8$ aller Lücken - das ist $1/4$ der Tetraederlücken einer Orientierung (t_+) - von Sn-Atomen und weitere $3/8$ - das entspricht $3/4$ der Tetraederlücken entgegengesetzter Orientierung (t_-) - von Alkalimetallatomen besetzt werden (Abbildung 4.24.). Die Atome sind derart auf die Lücken verteilt, daß Sn-zentrierte Tetraeder ausschließlich von E1-zentrierten umgeben sind. Die Kationen in den Oktaederlücken sind derart positioniert, daß in einer Schicht jedes besetzte Oktaeder mit vier weiteren verknüpft ist. Diese Schichten sind deckungsgleich gestapelt, so daß Kanäle parallel der c-Achse entstehen. Die oktaedrisch koordinierte Kationenlage ist in den Strukturen vom $Na_4Ca_2[SiP_4]$ -Typ [9] statistisch zu $1/3$ mit E1 und $2/3$ mit E2 besetzt.

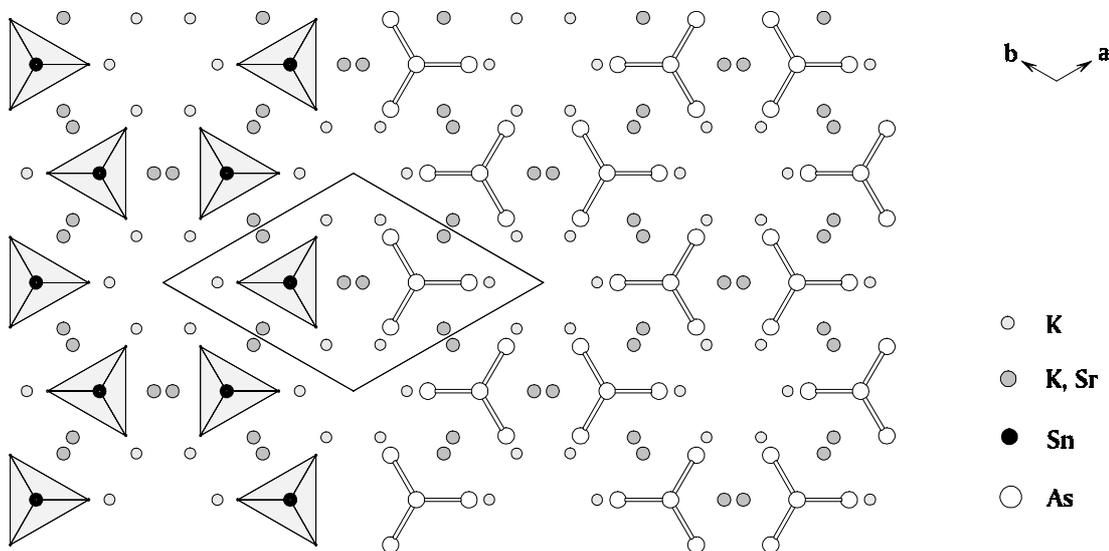


ABBILDUNG 4.24. Projektion der Elementarzelle von $K_4Sr_2[SnAs_4]$ -I auf die Basisfläche, Tetraederanionen in halboffener Polyeder- und Kugel-Stab-Darstellung.

Die Pnictidionen besetzen zwei Atomlagen, eine sechszählige $((E15)_2)$, deren Atome im Tetraederanion die Dreiecksbasis bilden, und eine zweizählige $((E15)_1)$, aus der die Tetraederspitze resultiert. Da keine ideale hexagonal dichteste Packung vorliegt, ergeben sich daraus für das Anion zwei unterschiedliche Bindungslängen Sn-E15, von denen die vom

Zentralatom zur Tetraederspitze gegenüber der zur Basis leicht aufgeweitet ist. Der mittlere Bindungsabstand Sn-P innerhalb des Tetraederanions ist mit 249,4 pm in $\text{Na}_4\text{Ca}_2[\text{SnP}_4]$ gut vergleichbar mit der Summe der kovalenten Radien von 250 pm [160]. Demgegenüber sind die Bindungen in $\text{K}_4\text{Ba}_2[\text{SnP}_4]$ mit einem gemittelten Wert von 255,3 pm etwas länger. Diese bei größeren Kationen zu beobachtende Tendenz zur Aufweitung der Abstände im Tetraederanion ist auch für die $[\text{SnAs}_4]^{8-}$ -Einheit zu erkennen. In $\text{K}_4\text{Sr}_2[\text{SnAs}_4]\text{-I}$ (RG $\text{P6}_3\text{mc}$) ist die mittlere Bindungslänge von 262,4 pm gut vergleichbar mit der kovalenten Radiensumme, in der Verbindung $\text{K}_4\text{Ba}_2[\text{SnAs}_4]$ ist sie mit 264,3 pm leicht gedehnt. Der mittlere Abstand im $[\text{SnSb}_4]^{8-}$ -Anion beträgt 283,5 pm, der im $[\text{SnBi}_4]^{8-}$ -Tetraeder 293,5 pm. Damit liegen beide Bindungslängen im Bereich der kovalenten Radiensummen.

Die Differenz der Abstände Sn-E15 ist in der Verbindung $\text{K}_4\text{Sr}_2[\text{SnAs}_4]\text{-I}$ (RG $\text{P6}_3\text{mc}$) am geringsten. Hier werden Bindungslängen von 263,0 pm zur As1-Tetraederspitze gegenüber 262,2 pm zu den Atomen der Lage As2 beobachtet. Am größten ist der Unterschied im Bismutidostannat $\text{K}_4\text{Ba}_2[\text{SnBi}_4]$ mit 295,5 pm gegenüber 292,8 pm.

Die Bindungswinkel am Sn sind zwischen den Pnictidatomen innerhalb der Basisfläche größer als die zwischen den Atomen der Lage (E15)2 und der (E15)1-Tetraederspitze. Dabei ist mit zunehmender Kationen- und Pnictidatomgröße eine Stauchung des Anions zu beobachten, d. h. die Differenz zwischen den an einem Anion beobachteten Winkeln wird immer größer. Als Grenzwerte für die Winkel E15 - Sn - E15 zwischen den Atomen der Basis und der Tetraederspitze werden maximal $108,8^\circ$ ($\text{Na}_4\text{Ca}_2[\text{SnP}_4]$) und minimal $107,5^\circ$ ($\text{K}_4\text{Ba}_2[\text{SnBi}_4]$) beobachtet. Innerhalb dieser Reihe reicht die Aufweitung der Winkel in der Dreiecksbasis von $110,2^\circ$ ($\text{Na}_4\text{Ca}_2[\text{SnP}_4]$) bis $111,3^\circ$ ($\text{K}_4\text{Ba}_2[\text{SnBi}_4]$).

Die Koordinationssphären der Kationen werden aufgrund der kovalenten Bindungen in den Tetraederanionen verzerrt, die gegenseitige Abstoßung der Kationen untereinander führt darüber hinaus zu deutlichen Verschiebungen aus den Polyederzentren. Die in 3/8 der Tetraederlücken positionierten Alkalimetallionen sind durch die abstoßende Wechselwirkung mit den Oktaederzentren in Richtung der freien Oktaederlücke verschoben (Abbildung 4.25.). Die Auslenkung des E1-Atoms in dieser Lücke ist - wie an den Verschiebungsparametern abzulesen - in Richtung z, d. h. der Tetraederbasis für alle Verbindungen des $\text{Na}_4\text{Ca}_2[\text{SiP}_4]$ -Typs größer und im Fall des Antimonido- sowie des Bismutidostannats besonders ausgeprägt. In den P und As-Verbindungen befindet sich das Alkalimetallion knapp über der Dreiecksfläche, die an die innerhalb der a, b-Ebene benachbarte freie Oktaederlücke grenzt. Mit zunehmender Größe des packungsbildenden Atoms (Sb und Bi) ist eine Verrückung des Alkalimetallatoms in Richtung der Basis-Dreiecksfläche zu beobachten, was mit einer Annäherung an eine trigonal bipyramidale

Koordination für das Kation verbunden ist. Dennoch ist für das K-Atom in $K_4Ba_2[SnBi_4]$ das fünfte Bi zur Ergänzung der Koordination zu einer trigonalen Bipyramide mit 482,8 pm noch deutlich weiter entfernt als die Atome des Bi-Tetraeders (347,5 pm (2x) und 370 pm (2x)).

Wie die Alkalimetallionen der Tetraederlücken sind die Alkali-/Erdalkalimetallionen in den Oktaederlücken von den benachbarten besetzten Lücken weg in Richtung der angrenzenden freien Tetraederlücken verschoben. Mit zunehmender Größe des packungsbildenden Atoms werden die Koordinationspolyeder der Kationen der statistisch besetzten Lage gleichmäßiger. Während in der Struktur von $Na_4Ca_2[SnP_4]$ die Abstände der Polyederzentren zu den Pnictidatomen noch einen großen Bereich von 294,4 pm bis 357,1 pm überstreichen, ist dieser in $K_4Ba_2[SnBi_4]$ mit Werten von 362,1 pm bis 408,8 pm merklich enger.

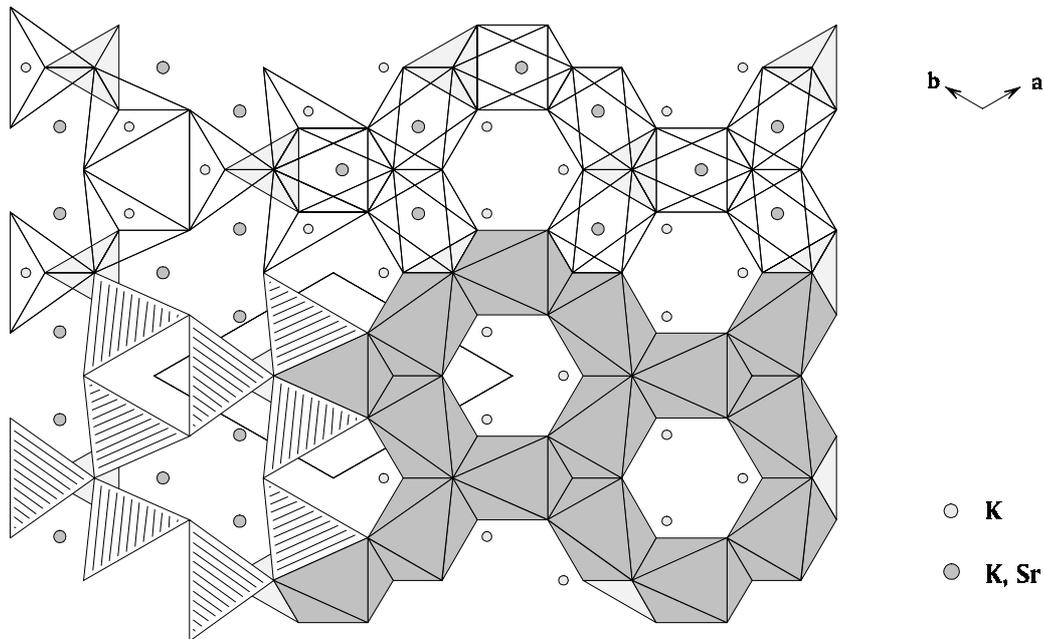


ABBILDUNG 4.25. Lückenbesetzung in der hexagonal dichtesten As-Packung von $K_4Sr_2[SnAs_4]-I$, LINKS: Tetraederbesetzung mit Sn (hellgrau), K (schraffiert), RECHTS: K/Sr-zentrierte Oktaeder (dunkelgrau). Darstellung der Polyeder im unteren Bildbereich geschlossen, im oberen offen.

Für die zwei mit Pnictidionen besetzten Atompositionen ergeben sich ähnliche Koordinationspolyeder. (E15)1 ist in Form eines verzerrten trigonalen Prismas von sechs (E1)2/E2 umgeben, das auf allen Seitenflächen von E1 und auf einer Basisseite von dem kovalent gebundenen Sn überkappt ist. Über der zweiten Basisfläche befindet sich deutlich weiter entfernt ein weiteres Sn-Atom. (E15)2 nimmt ebenfalls das Zentrum eines trigonalen Prismas (zwei (E1)1 und vier (E1)2/E2) ein, das von Sn und (E1)1 überkappt wird. Ein weiteres Kation (E1)1 liegt in deutlich größerem Abstand über der dritten Seitenfläche.

TABELLE 4.14. Wichtige Abstände [pm] und Bindungswinkel [°] in den Kristallstrukturen der Verbindungen (E1)₄(E2)₂[Sn(E15)₄].

Verbindung		Na ₄ Ca ₂ [SnP ₄]	K ₄ Sr ₂ [SnAs ₄]	K ₄ Ba ₂ [SnP ₄]	K ₄ Ba ₂ [SnAs ₄]	K ₄ Ba ₂ [SnSb ₄]	K ₄ Ba ₂ [SnBi ₄]	
E1	- (E15)2	284,5(2)	323,9(2)	323,2(2)	327,0(1)	344,2(2)	347,5(4)	2x
	- (E15)2	298,9(4)	334,4(4)	329,4(4)	336,0(4)	360,7(5)	370(1)	
	- (E15)1	311,9(4)	348,0(4)	345,3(3)	354,5(3)	367,6(4)	370(1)	
	- (E1)2/E2	337,0(3)	375,5(2)	371,5(2)	378,7(2)	397,0(3)	400,7(7)	2x
	- (E1)2/E2	359,6(4)	393,1(4)	396,9(3)	407,0(3)	420,4(4)	400,7(7)	2x
(E1)2/E2	- (E15)2	300,2(2)	327,1(2)	328,6(2)	336,9(1)	356,7(1)	362,1(2)	2x
	- (E15)1	294,4(3)	332,4(2)	337,3(3)	344,7(2)	366,1(2)	372,7(3)	
	- (E15)2	328,1(2)	355,8(2)	351,1(2)	358,3(1)	376,4(1)	382,9(2)	2x
	- Sn	326,6(2)	358,5(2)	355,7(2)	361,1(1)	375,9(1)	378,5(2)	
	- (E1)1	337,0(3)	375,5(2)	371,5(2)	378,7(2)	397,0(3)	400,7(7)	2x
	- Sn	353,5(2)	389,2(2)	389,2(2)	398,0(1)	421,4(2)	426,8(2)	
	- (E15)1	357,1(3)	387,2(2)	380,8(3)	387,6(1)	405,1(2)	408,8(3)	
Sn	- (E15)2	249,1(2)	262,2(1)	254,8(2)	263,8(1)	282,8(1)	292,8(1)	3x
	- (E15)1	250,3(4)	263,0(3)	256,6(4)	265,7(2)	285,4(2)	295,5(3)	
	- (E1)2/E2	326,6(2)	358,5(2)	355,7(2)	361,1(1)	375,9(1)	378,5(2)	3x
	- (E1)2/E2	353,5(2)	389,2(2)	389,2(2)	397,9(1)	421,4(2)	426,8(2)	3x
(E15)1	- Sn	250,3(4)	263,0(3)	256,6(4)	265,7(2)	285,4(2)	295,5(3)	
	- (E1)2/E2	294,4(3)	332,4(2)	337,3(3)	344,7(2)	366,1(2)	372,7(3)	3x
	- (E1)1	311,9(4)	348,0(4)	345,3(3)	354,5(3)	367,6(4)	370,2(1)	3x
	- (E1)2/E2	357,1(3)	387,2(2)	380,8(3)	387,6(1)	405,1(2)	408,8(3)	3x
(E15)2	- Sn	249,1(2)	262,2(1)	254,8(2)	263,8(1)	282,8(1)	292,8(1)	
	- (E1)1	284,5(2)	323,9(2)	323,2(2)	327,0(1)	344,2(2)	347,5(4)	2x
	- (E1)1	298,9(4)	334,4(4)	329,4(4)	336,0(4)	360,7(5)	370(1)	
	- (E1)2/E2	300,2(2)	327,1(2)	328,6(2)	336,9(1)	356,7(1)	362,1(2)	2x
	- (E1)2/E2	328,1(2)	355,8(2)	351,1(2)	358,3(1)	376,4(1)	382,9(2)	2x
(E15)1 - Sn - (E15)2	108,77(5)	108,83(5)	108,39(5)	108,11(3)	107,83(4)	107,54(6)	3x	
(E15)2 - Sn - (E15)2	110,17(5)	110,10(5)	110,53(5)	110,80(3)	111,06(4)	111,34(6)	3x	

Die Kristallstruktur von $K_4Sr_2[SnAs_4]$ -II mit der Raumgruppe $P6_3cm$ stellt eine geordnete Überstrukturvariante des $Na_4Ca_2[SiP_4]$ -Typs [9] dar. Bei gleichbleibender c-Achse ist die a, b-Ebene gegenüber $K_4Sr_2[SnAs_4]$ -I ($P6_3mc$) in der Fläche verdreifacht (Abbildung 4.26.). In der Struktur werden wiederum parallel ausgerichtete Tetraederanionen $[SnAs_4]^{8-}$ von Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen separiert. Auf der Basis einer dichtesten Packung von As-Ionen ergibt sich für die Atomanordnung entsprechend $K_3^-K^0Sr_2^0[Sn^{T+}As_4]$ eine Besetzung von 1/8 der Tetraederlücken (t_+) mit Sn und 3/8 der Lücken mit K (t_-). Die übrigen Alkalimetallionen zentrieren mit den Sr^{2+} -Ionen nun in geordneter Verteilung 3/4 der Oktaederlücken. Das unterscheidet diesen Strukturtyp vom $Na_4Ca_2[SiP_4]$ -Typ [9], in dem 3/4 aller Oktaederlücken statistisch zu 1/3 von Alkalimetall- und zu 2/3 von Erdalkalimetall-Atomen eingenommen werden.

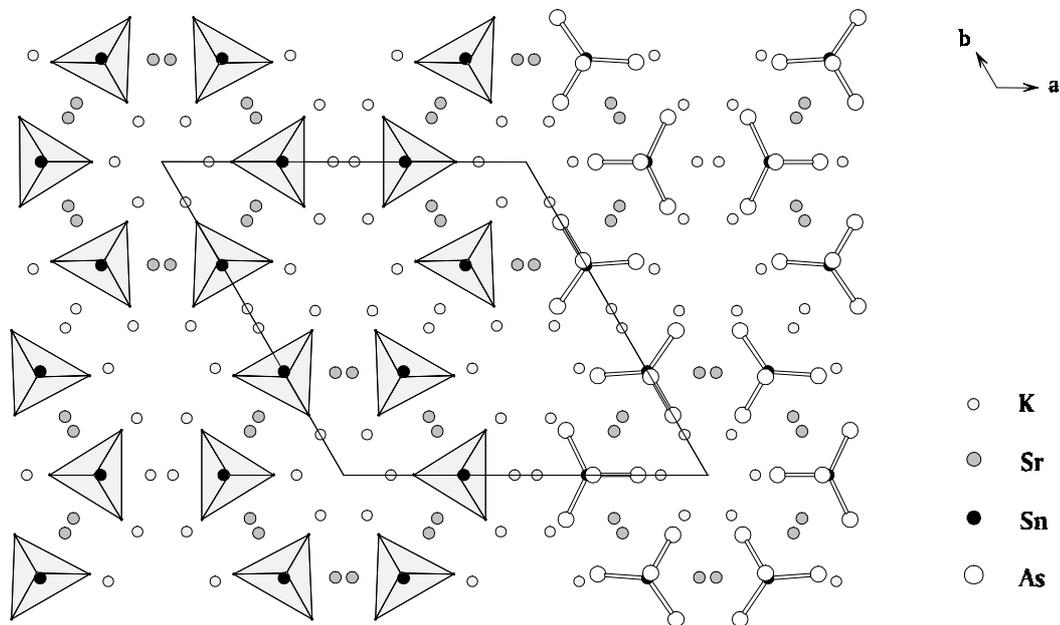


ABBILDUNG 4.26. Projektion der Elementarzelle von $K_4Sr_2[SnAs_4]$ -II auf die Basisfläche, Tetraederanionen in halboffener Polyeder- und Kugel-Stab-Darstellung.

Die Positionen der Pnictidionen sind durch drei Atomlagen gegeben, neben der Lage 12d wird zweimal die Lage 6c besetzt. Daraus ergeben sich im $[SnAs_4]^{8-}$ -Tetraederanion Bindungslängen Sn-As1 von 260,5 pm (2x), Sn-As3 von 264,5 pm und Sn-As2 von 265,4 pm. Das Anion ist also stärker verzerrt als in $K_4Sr_2[SnAs_4]$ -I (RG $P6_3mc$) mit Bindungslängen von 262,2 pm (3x) und 263,0 pm. Die Deformation der Tetraederkoordination ist auch aus den Bindungswinkeln ersichtlich. Diese reichen für $K_4Sr_2[SnAs_4]$ -II (RG $P6_3cm$) von $103,5^\circ$ bis $118,1^\circ$, während im Anion von $K_4Sr_2[SnAs_4]$ -I Winkel von $108,8^\circ$ und $110,1^\circ$ beobachtet werden. Dieser Effekt ist auf die Ordnung der Kationen in dieser neuen Struktur zurückzuführen. Während im höhersymmetrischen Typ die $[SnAs_4]^{8-}$ -Einheit in derselben

Ebene von drei Oktaedern umgeben ist, die statistisch von einem K und zwei Sr besetzt sind, ist die Positionierung dieser Kationen in der in Raumgruppe $P6_3cm$ kristallisierenden Phase eindeutig. Als Konsequenz ergibt sich unter anderem auch eine Verschiebung der Tetraederspitze As_3 weg von dem benachbarten K-zentrierten Oktaeder hin zu den Sr-zentrierten Polyedern (Abbildung 4.26.).

Die Auswirkungen dieser Ordnung sind bis in die Koordinationssphären der tetraedrisch von As-Atomen umgebenen K-Kationen zu erkennen. Diese weisen Abstände K-As von 313,9 pm bis 355,0 pm auf, die einen wesentlich größeren Bereich überstreichen als die K-As-Abstände von 323,9 pm bis 348,0 pm im ungeordneten Strukturtyp.

Die Sr-Kationen zentrieren die Hälfte der Oktaederlücken, wobei mit Abständen Sr-As von 318,6 pm bis 368,7 pm ebenfalls stark verzerrte Koordinationpolyeder vorliegen. Die As-Sphäre ist deutlich kleiner als die der von K und Sr statistisch besetzten Kationen-Position in $K_4Sr_2[SnAs_4]$ -I ($P6_3mc$), für die Abstände von 327,1 pm bis 387,2 pm zu den koordinierenden As-Atomen gemessen werden. Jedes $SrAs_6$ -Oktaeder ist innerhalb der a, b-Ebene mit zwei weiteren über gemeinsame Kanten verknüpft, so daß ein Ring von sechs $SrAs_6$ -Einheiten entsteht. In c-Richtung sind diese über gemeinsame Flächen zu Röhren kondensiert.

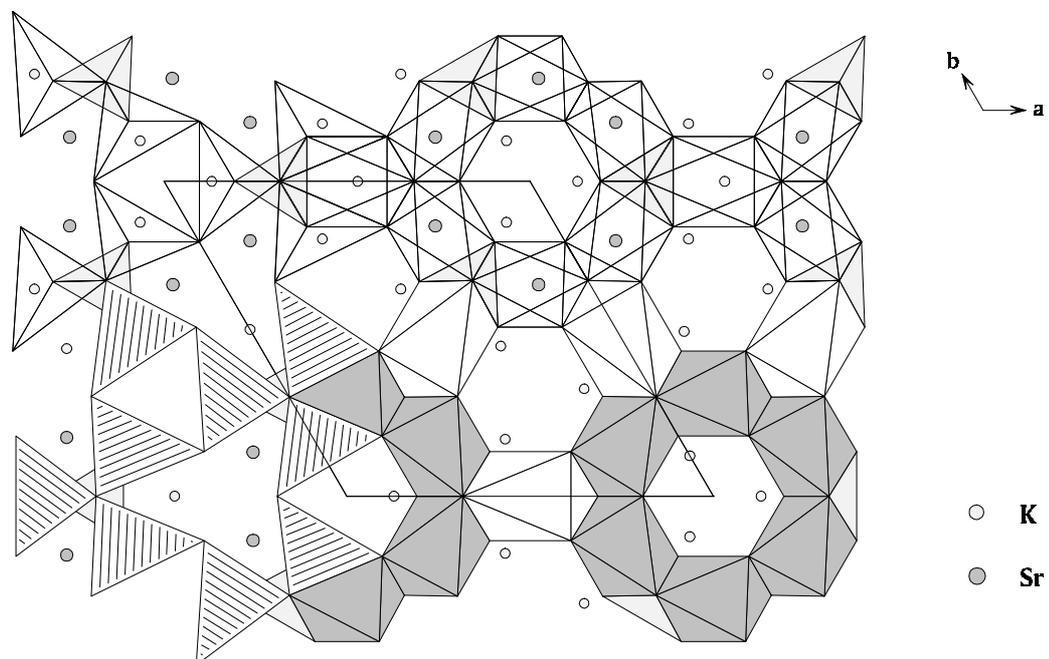


ABBILDUNG 4.27. Lückenbesetzung in der hexagonal dichtesten As-Packung von $K_4Sr_2[SnAs_4]$ -II, $SnAs_4$ -Tetraeder (hellgrau), LINKS: Tetraederbesetzung mit K (schraffiert), RECHTS: Oktaederbesetzung mit K (weiß) und Sr (dunkelgrau). Darstellung der Polyeder im oberen Bildbereich offen, im unteren geschlossen.

Auch die Polyeder der K-Kationen, die ein weiteres Viertel der Oktaederlücken beanspruchen, sind stark verzerrt. Sie werden gebildet von drei As-Atomen in Abständen von 340,7 pm (2x) und 349,5 pm und vervollständigt von 2 As mit deutlich längerem Abstand von 377,5 pm und einem weiteren im Abstand von 424,0 pm, so daß eher eine quadratisch pyramidale Umgebung resultiert. Die K-As-Abstände liegen deutlich über dem Bereich von 327,1 pm bis 387,2 pm, der in der Verbindung $K_4Sr_2[SnAs_4]I$ ($P6_3mc$) für die statistisch besetzten Oktaederzentren beobachtet wird. Diese stark verzerrte Koordinationssphäre des K-Kations ist nicht allein auf die Verschiebung des Atoms innerhalb der Oktaederlücke zurückzuführen. Zusätzlich sind die KAs_6 -Oktaeder im Gegensatz zu den $SrAs_6$ -Einheiten in der a, b-Ebene stark elongiert. Die Kantenlängen in diesem trigonalen Antiprisma liegen für die Basisflächen im Bereich von 431,7 pm bis 497,3 pm, für die Prismenseiten bei 551,3 pm bis 577,6 pm. Die $SrAs_6$ -Antiprismen sind mit 416,0 pm bis 497,3 pm als Kantenlängen der Basisflächen und 496,4 pm bis 516,4 pm als Kantenlängen der Seitenflächen wesentlich weniger deformiert. Jedes der K-zentrierten Polyeder ist in der a, b-Ebene mit vier Sr-zentrierten Oktaedern über gemeinsame Kanten verbunden, d. h. die KAs_6 -Oktaeder verknüpfen in dieser Ebene die von $SrAs_6$ -Polyedern gebildeten sechszähligen Ringe. In c-Richtung bilden die verzerrten K-Oktaeder durch Kondensation über gemeinsame Flächen Stränge aus.

Die Pnictidionen besitzen einander ähnliche Koordinationspolyeder. As1 ist in Form eines verzerrten trigonalen Prismas von vier K (321,6 pm bis 377,5 pm) und zwei Sr (318,6 pm und 336,6 pm) koordiniert. Über den Seitenflächen befinden sich zwei weitere K (335,7 pm und 456,3 pm) und das Sn-Atom (260,5 pm). Die Atome der Lage As2 sind verzerrt trigonal prismatisch umgeben von zwei K (313,9 pm) und vier Sr (321,1 pm bis 351,8 pm). Zwei Seitenflächen sind von K (331,3 pm und 468,9 pm), die dritte von dem kovalent gebundenen Sn-Atom (265,4 pm) überkappt. Für die Atome der Position As3 wird die trigonal prismatische Sphäre gebildet von zwei K (349,5 pm und 424,0 pm) und vier Sr (2 x 322,2 pm und 2 x 368,7 pm), zusätzlich sind alle Seitenflächen von K im Abstand 336,5 pm und 355,0 pm (2x) überkappt. Über einer Basis sitzt das kovalent gebundene Sn (264,5 pm), über der zweiten deutlich weiter entfernt ein zusätzliches Sn-Atom (504,8 pm). Die wichtigsten Abstände und Bindungswinkel sind Tabelle 4.15. zu entnehmen.

TABELLE 4.15. Wichtige Abstände [pm] und Bindungswinkel [°] in der Kristallstruktur von $K_4Sr_2[SnAs_4]$ -II (Standardabweichungen in Klammern).

K1	- As1	321,6(2)	K2	- As2	313,9(1) 2x	K3	- As1	340,7(3) 2x
	- As1	331,9(2)		- As2	331,3(3)		- As3	349,5(3)
	- As1	335,8(2)		- As3	336,5(3)		- K1	367,1(2) 2x
	- As3	355,0(2)		- Sr1	371,5(2) 2x		- Sn1	369,9(2)
	- K3	367,1(2)					- K1	374,0(3) 2x
							- As1	377,5(2) 2x
Sr1	- As1	318,6(1)	Sn	- As1	260,5(1) 2x		- Sn1	386,3(3)
	- As2	321,1(1)		- As3	264,5(1)		- K3	398,4(1) 2x
	- As3	322,2(1)		- As2	265,4(1)		- As3	424,0(3)
	- As1	336,6(1)		- Sr1	352,2(1) 2x			
	- As2	351,8(1)						
	- Sn	352,2(1)						
	- As3	368,7(1)						
As1	- Sn	260,5(1)	As2	- Sn	265,4(1)	As3	- Sn	264,5(1)
	- Sr1	318,6(1)		- K2	313,9(1) 2x		- Sr1	322,2(1) 2x
	- K1	321,6(2)		- Sr1	321,1(1) 2x		- K2	336,5(3)
	- K1	331,9(2)		- K2	331,3(3)		- K3	349,5(3)
	- K1	335,8(2)		- Sr1	351,8(1) 2x		- K1	355,0(2) 2x
	- Sr1	336,6(1)					- Sr1	368,7(1) 2x
	- K3	340,7(3)						
	- K3	377,5(2)						
As1	- Sn - As1	118,14(4)	As1	- Sn - As2	106,40(2)			
As1	- Sn - As3	110,60(3)	As2	- Sn - As3	103,48(4)			

4. 5. Pnictide und Stannide

4. 5. 1. Die Verbindung Ba_5P_9

4. 5. 1. 1. Darstellung und Kristallstrukturbestimmung

Die Verbindung Ba_5P_9 wurde zunächst in Syntheseversuchen im quaternären System Na - Ba - Pb - P der Einwaagezusammensetzung 4 : 2 : 1 : 4 beobachtet (siehe Kapitel 4.4.1.). In größerem Maßstab gelang die Darstellung der Verbindung Ba_5P_9 ausgehend von den stöchiometrisch eingesetzten Elementen (Gesamteinwaage: 3,5 g). Diese wurden, unter Argon gut vermischt, in sorgfältig getrocknete Quarzglasampullen mit Korundinnentiegel gegeben und diese am Vakuum abgeschmolzen. Die Probe wurde mit einem Temperaturgradienten von 100 K/h auf 923 K erhitzt, bei dieser Temperatur eine Stunde gehalten und mit 10 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die graumetallisch glänzenden Reguli weisen beim Zerschneiden schwammähnliche große Poren auf. Die muschelartig gebrochenen Kristalle zersetzen sich an offener Luft innerhalb weniger Minuten zu einem hellbraunen, nicht näher charakterisierten Pulver. Die Zusammensetzung der Verbindung stützt sich daher auf die vollständige Röntgenstrukturanalyse; EDX-Analysen der zur Strukturbestimmung verwendeten Kristalle ließen keine Verunreinigungen erkennen.

Das Röntgenpulverdiagramm der Probe (Abbildung 4.28.) zeigt neben den Linien der Verbindung zwei schwache Reflexe, die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden können. Die Reflexlagen und -intensitäten stimmen gut überein mit den von Maass [112] veröffentlichten Pulverdaten für die strukturell bisher nicht geklärte Verbindung $BaP_{1,82}$.

Die Differenzthermoanalyse zeigt in der Aufheizkurve einen kleinen endothermen Effekt bei 1044 K und ein großes Maximum (endotherm) bei 1105 K. Röntgenographisch ist die Probe danach zersetzt in BaP_2 und einen kleinen Anteil Ba_3P_4 . Diese Zersetzung beobachtete auch Maass [112], der die von ihm in der Stöchiometrie $BaP_{1,82}$ angegebene Verbindung aber als stabil bis 1153 K beschrieb. Da der Anteil an Ba_3P_4 in dem Reaktionsgemisch vergleichsweise gering ist, läßt sich der starke Effekt bei 1105 K ohne weiteres dem Schmelzpunkt von BaP_2 zuschreiben, der in Untersuchungen von reinem BaP_2 bei 1116 K beobachtet wurde. Der zuvor auftretende Effekt bei 1044 K ist demnach durch die Zersetzung der Verbindung Ba_5P_9 verursacht.

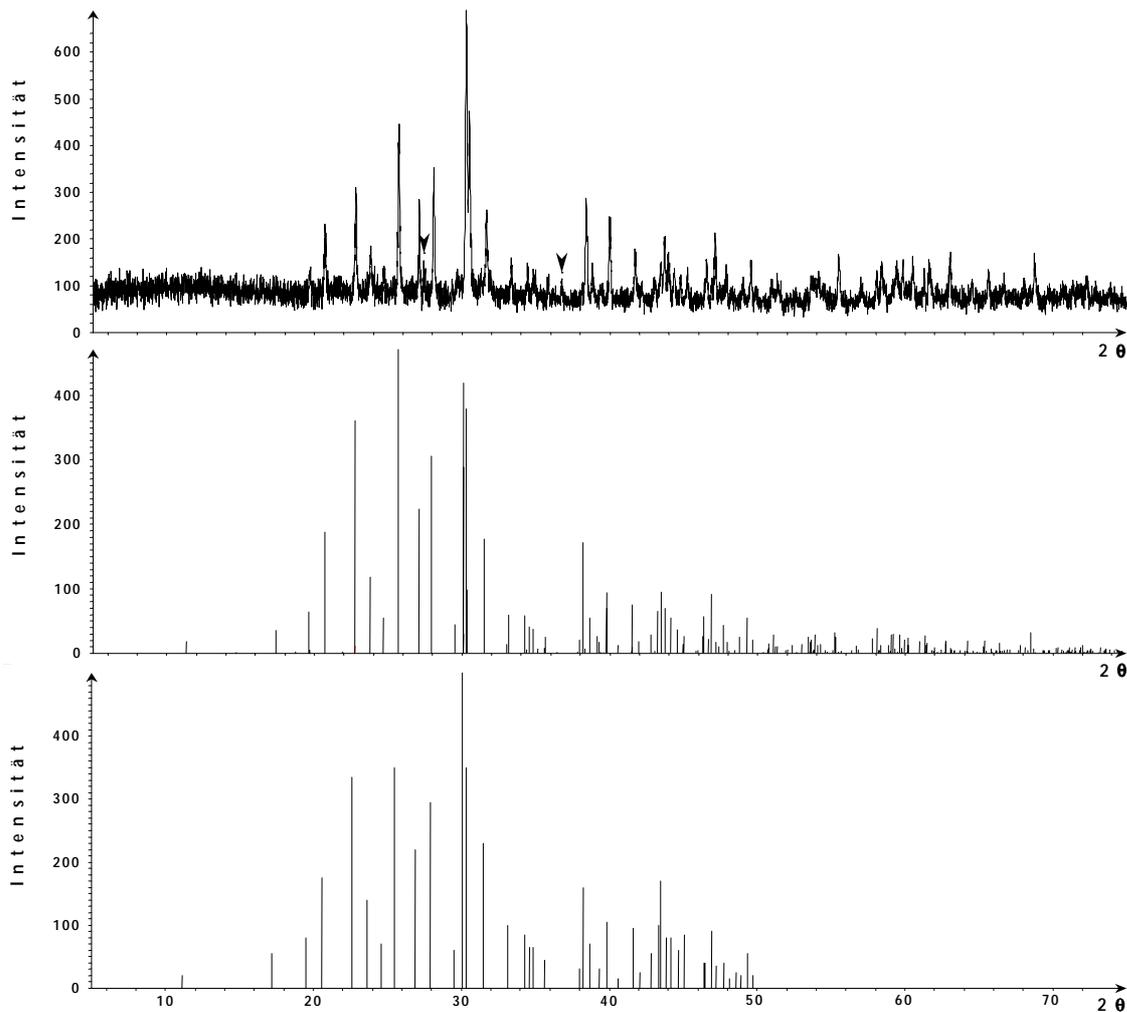


ABBILDUNG 4.28. Röntgenpulverdiagramm ($\text{CuK}_{\alpha 1}$) der Probe Ba_5P_9 (oben) verglichen mit dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm der Verbindung Ba_5P_9 (Mitte) und dem von Maass [112] für die Verbindung $\text{BaP}_{1,82}$ angegebenen Pulverdiagramm (unten).

Ba_5P_9 kristallisiert nach Präzessionsaufnahmen (MoK_{α}) in einem flächenzentrierten Kristallgitter orthorhombischer Symmetrie mit den zusätzlichen Interferenzbedingungen: Reflexe $(0\ k\ l)$ nur vorhanden für $k + l = 4n$ und $(h\ 0\ l)$ nur vorhanden für $h + l = 4n$. An einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Siemens P4 (MoK_{α} -Strahlung, Graphitmonochromator) wurden aus den Winkelwerten von 63 hochindizierten Reflexen die Gitterkonstanten verfeinert und die Reflexintensitäten im Winkelbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ vermessen. Die Strukturlösung gelang mit Direkten Methoden in der Raumgruppe $Fdd2$. Die Verfeinerung der Lage- und Auslenkungsparameter führte unter Berücksichtigung der Absorptionskorrektur mittels ψ -Scan zu einem R-Wert von 0,037. Die Angaben zur Datensammlung und die kristallographischen Daten von Ba_5P_9 sind in Tabelle 4.16. und 4.17. zusammengefasst.

TABELLE 4.16. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von Ba₅P₉.

Kristallsystem	Ba ₅ P ₉	
Raumgruppe	orthorhombisch	
Gitterkonstanten [pm]	Fdd2 (Nr. 43)	
	a	1562,6(1)
	b	1896,8(2)
	c	1027,2(2)
VEZ [10 ⁶ pm ³]	3044,5(6)	
Z	8	
Kristallabmessungen [mm]	0,05 x 0,05 x 0,09	
d _x röntg. [g cm ⁻³]	4,213	
μ (MoK _α) [mm ⁻¹]	13,648	
Diffraktometer	Siemens P4, MoK _α -Strahlung, Graphitmonochromator	
Abtastung	ω - Scan	
	-1 ≤ h ≤ 21	
Meßbereich 5° ≤ 2θ ≤ 60°	-1 ≤ k ≤ 26	
	-14 ≤ l ≤ 14	
Verfeinerung	Full Matrix Least Squares auf der Basis F ² (SHELXL-97 [149])	
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Absorption (ψ-Scan: 12 hkl, 432 Scans)	
verfeinerte Parameter	65	
gemessene Reflexe	2530	
symmetrieunabhängige Reflexe	2238	
Reflexe F _o (F > 4σ F)	2122	
R (int)	0,030	
R (F) (F _o > 4σ(F _o) / alle F _o)	0,037 / 0,039	
wR (F ²) (F _o ² > 4σ(F _o ²) / alle F _o ²)	0,090 / 0,094	
Goodness of Fit (F ²)	1,103	
Max./min. Restelektronendichte [e ⁻ 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	1,38 / -1,82	

TABELLE 4.17. Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [pm²] von Ba₅P₉ (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	
Ba1	16b	0,01312(3)	0,18329(3)	0,17855(5)	277(3)	178(2)	206(2)	1(2)	66(2)	2(2)
Ba2	16b	0,26560(3)	0,14137(3)	0,02523(4)	187(2)	152(2)	179(2)	22(2)	-11(2)	-6(2)
Ba3	8a	0,0	0,0	0,41194(7)	223(3)	242(3)	153(3)	0	0	20(3)
P1	8a	0,0	0,0	0,0258(4)	287(16)	349(18)	180(14)	0	0	11(14)
P2	16b	0,1145(2)	0,0290(1)	0,1404(2)	215(9)	187(9)	268(11)	-2(8)	27(9)	-20(7)
P3	16b	0,0992(2)	0,1764(1)	0,4716(3)	199(9)	250(11)	346(12)	87(9)	-36(9)	23(9)
P4	16b	0,0390(2)	0,3248(1)	0,0000(2)	222(10)	210(10)	275(11)	-94(8)	-5(9)	10(8)
P5	16b	0,3561(1)	0,0105(1)	0,1526(2)	173(8)	168(8)	180(10)	2(7)	-8(8)	-6(7)

4. 5. 1. 2. Strukturbeschreibung

In der Kristallstruktur von Ba_5P_9 liegen P_9 -Ketten vor, die von Ba-Kationen separiert werden. Das Anion wird gebildet von fünf P-Lagen. Das mittlere Atom P1 besetzt die achtzählige Lage 8a, die übrigen P2 bis P5 die allgemeine Lage 16b. Die Bindungslängen innerhalb des Kettenanions liegen im Bereich von 217,2 pm bis 221,0 pm. Dabei ist die längste Bindung zwischen P1 und P2, d.h. in der Mitte der Kette, und die kürzeste zwischen P4 und P5, also am Kettenende zu beobachten (Abbildung 4.29.). Die Abstände stimmen gut mit der Summe der kovalenten Radien überein und sind etwas kleiner als die innerhalb der $[\text{P}_4]^{6-}$ -Kette von Ba_3P_4 [95], in der Bindungslängen von 222,9 pm (brückende Bindung) und 232,4 pm (terminale Bindung) vorliegen. Zum Vergleich liegen die Abstände in den Hantelanionen von Ba_4P_3 [111] bei 225 pm und 232 pm. Die Bindungswinkel reichen von $101,1^\circ$ an P2 über $108,5^\circ$ an P3 und $114,1^\circ$ an P4 bis $115,7^\circ$ an P1, dem mittleren Atom der Kette. In der Kristallstruktur des schwarzen Phosphors liegen Bindungswinkel von $96,3^\circ$ und $102,1^\circ$ vor. Der Winkel im $[\text{P}_4]^{6-}$ -Anion von Ba_3P_4 [95] beträgt $121,5^\circ$.

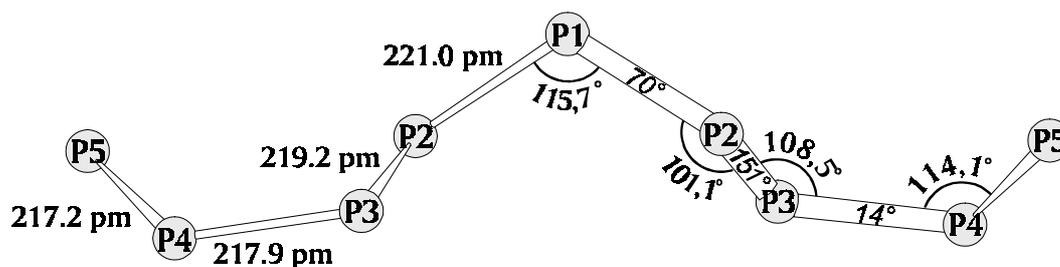


ABBILDUNG 4.29. Anionen-Teilverband $[\text{P}_9]^{10-}$ der Verbindung Ba_5P_9 , angegeben sind LINKS: Bindungslängen und RECHTS: Bindungswinkel und Torsionswinkel (auf den Bindungen).

Die Atome der Lage P1 werden verzerrt tetraedrisch von den kovalent gebundenen P2 der Kette und zwei Ba2 (330,6 pm) koordiniert (Abbildung 4.30.). Für sich gesehen bilden die beiden Ba2 mit drei deutlich weiter entfernten Ba (P1-Ba: 382,0 pm bis 396,6 pm) ein ebenes Fünfeck, das von zwei zusätzlichen Ba im Abstand von 403,7 pm zur Bipyramide ergänzt wird. Die benachbarten P2- und etwas weiter entfernten P3-Atome befinden sich jeweils über einer Dreiecksfläche dieser pentagonalen Bipyramide. Um die Position P2 spannen vier Kationen ein sehr flaches Tetraeder (P2-Ba: 335,1 pm bis 341,9 pm) auf (Abbildung 4.30.). Ein weiteres Ba1 befindet sich über einer Tetraederkante im Abstand von 383,0 pm. Das benachbarte P1 liegt über der von zwei Ba1 und einem Ba3 aufgespannten Dreiecksfläche, P3 über der Kante Ba1-Ba3. Die Atome der Lage P3 zentrieren ein von den Ba der Dreiecksfläche (P3-Ba: 329,9 pm bis 336,5 pm) und P4 gebildetes verzerrtes Tetraeder, über einer Kante befindet sich der P2-Nachbar. Drei weitere Ba (P3-Ba: 361,7 pm bis 383,1 pm) vervollständigen zur verzerrten trigonal prismatischen Ba-Sphäre. Zwei Seitenflächen dieses Polyeders sind überkappt von den benachbarten Gliedern der P_9 -Kette.

Für die Atome der Position P4 ergibt sich eine verzerrte quadratisch pyramidale Ba-Koordination (P4-Ba: 313,0 pm bis 349,7 pm). Durch die P-Überkappung auf der Basisfläche resultiert ein gestauchtes Oktaeder. Zusätzlich befindet sich über einer Dreiecksfläche der Pyramide ein P5-Atom. Die Umgebung von P5 lässt sich als ein verzerrtes Ba-Oktaeder beschreiben (314,2 pm bis 335,9 pm); das benachbarte P4 überkappt eine Dreiecksfläche.

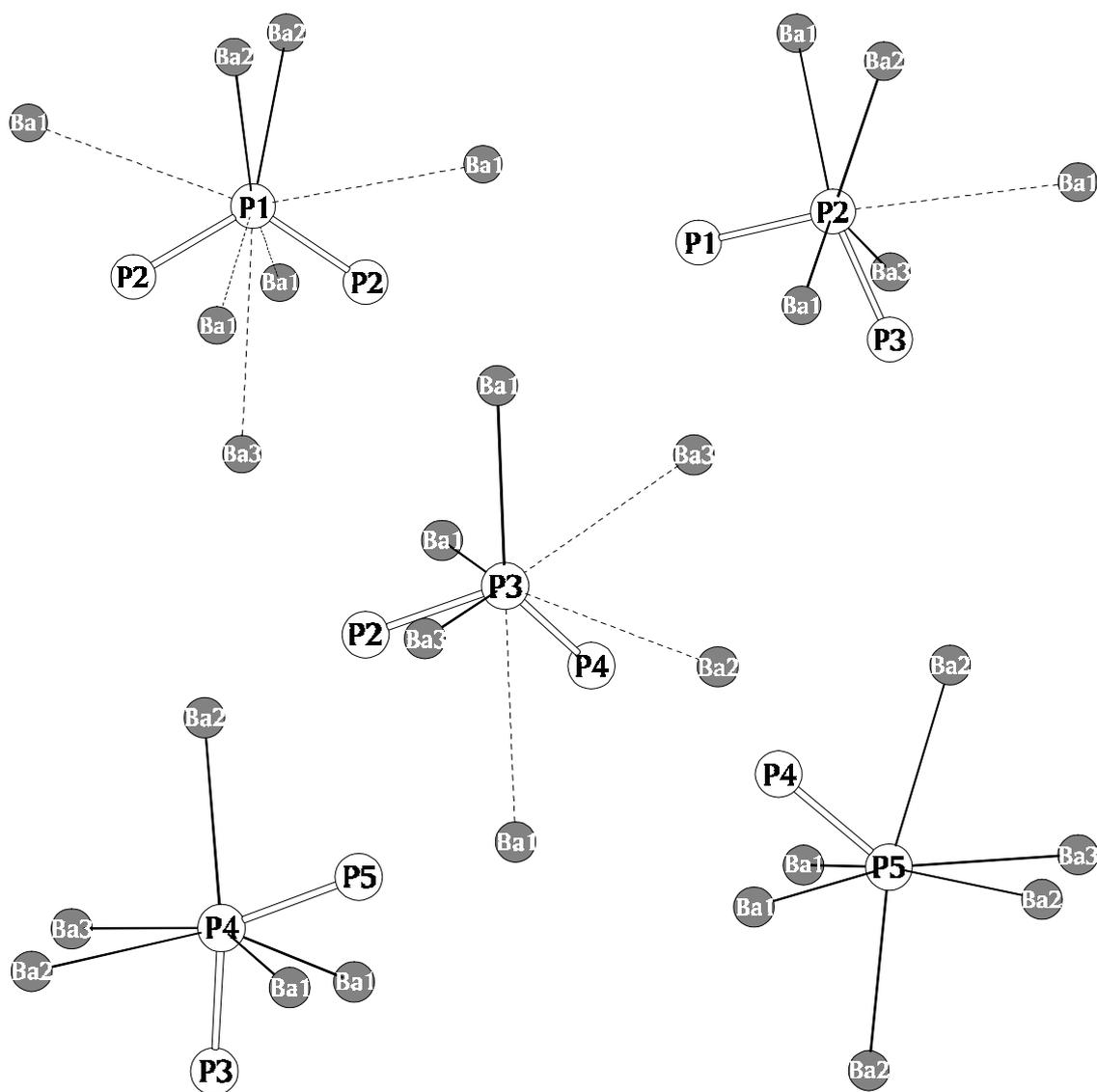


ABBILDUNG 4.30. Koordination der P-Atome im Kettenanion P₉, durchgezogene Linien stellen koordinierende Abstände dar, durchbrochene Linien kennzeichnen deutlich längere Abstände.

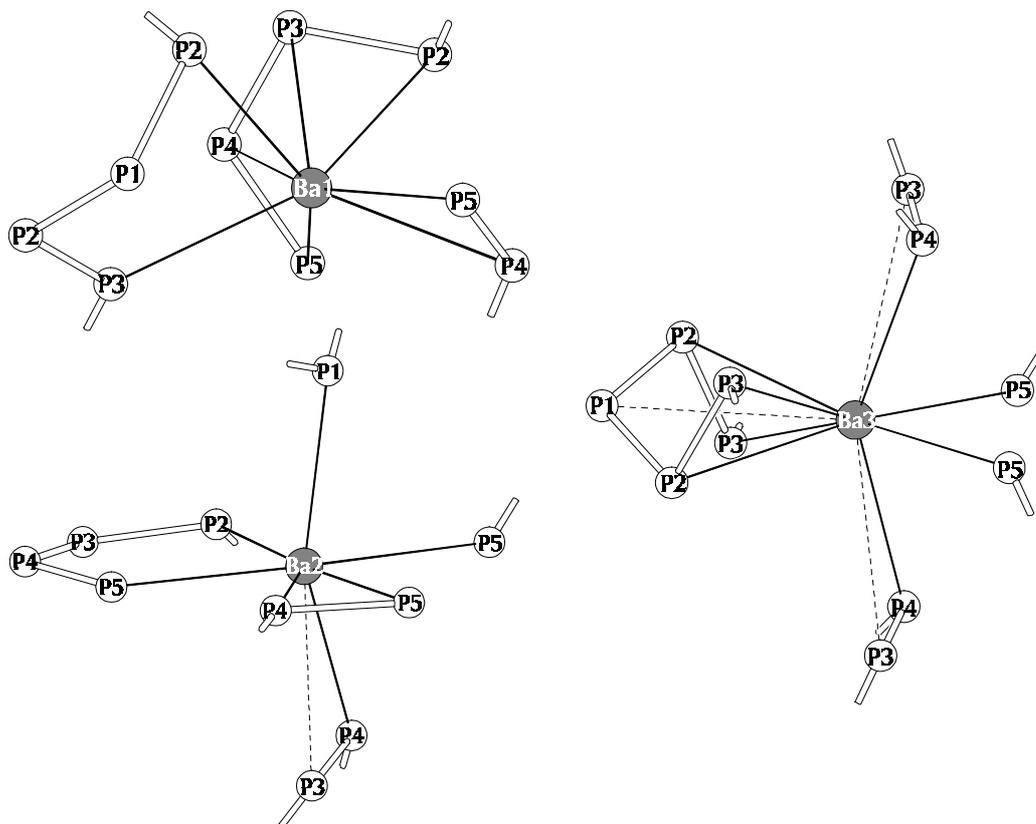


ABBILDUNG 4.31. Koordination der Atome Ba1, Ba2 und Ba3 in der Struktur von Ba_5P_9 , durchgezogene Linien stellen koordinierende Abstände dar, durchbrochene Linien kennzeichnen deutlich längere Abstände.

Auch für die Kationen ergeben sich durch die kovalenten Bindungen innerhalb der P_9 -Kette starke Verzerrungen der Koordinationssphären (Abbildung 4.31.). Ba1 ist von acht P aus insgesamt drei benachbarten Molekülanionen in unregelmäßiger Sphäre (327,6 pm bis 341,9 pm) koordiniert. Ba2 besitzt eine pentagonal bipyramidale Umgebung gebildet von sieben P (313,0 pm bis 339,4 pm) aus fünf unabhängigen P_9 -Einheiten. Über einer Kante zur Spitze dieses Polyeder befindet sich ein zusätzliches P im Abstand von 361,7 pm. Die Kationen der dritten Ba-Lage werden in Form eines sehr schmalen trigonalen Prismas (334,8 pm bis 336,5 pm) koordiniert, das auf zwei Seiten von jeweils einem Kettenausschnitt P3-P4 (Ba3-P: 349,7 pm und 373,8 pm) überkappt wird. Über der Schmalseite des Prismas liegt außerdem ein P1 im Abstand von 396,6 pm.

TABELLE 4.18. Wichtige Abstände [pm] und Bindungswinkel [°] in der Kristallstruktur von Ba₅P₉ (Standardabweichungen in Klammern).

Ba1 - P4	327,6(3)		Ba2 - P4	313,0(2)	Ba3 - P5	334,8(2)	2x
- P3	329,9(3)		- P5	314,3(2)	- P2	335,9(3)	2x
- P5	330,3(2)		- P4	321,1(2)	- P3	336,5(3)	2x
- P3	333,1(3)		- P5	327,3(2)	- P4	349,7(2)	2x
- P2	335,1(2)		- P1	330,6(3)			
- P5	335,9(2)		- P5	335,6(2)			
- P4	340,4(3)		- P2	339,4(2)			
- P2	341,9(2)						
P1 - P2	221,0(3)	2x	P2 - P3	219,2(4)	P3 - P4	217,9(3)	
- Ba2	330,6(3)	2x	- P1	221,0(3)	- P2	219,2(4)	
			- Ba1	335,1(2)	- Ba1	329,9(3)	
			- Ba3	335,9(3)	- Ba1	333,1(3)	
			- Ba2	339,4(2)	- Ba3	336,5(3)	
			- Ba1	341,9(2)			
P4 - P5	217,2(3)		P5 - P4	217,2(3)			
- P3	217,9(3)		- Ba2	314,3(2)			
- Ba2	313,0(2)		- Ba2	327,3(2)			
- Ba2	321,1(2)		- Ba1	330,3(2)	P2 - P1 - P2	115,7(2)	
- Ba1	327,6(3)		- Ba3	334,8(2)	P1 - P2 - P3	101,1(1)	
- Ba1	340,5(3)		- Ba2	335,6(2)	P2 - P3 - P4	108,5(1)	
- Ba3	349,8(2)		- Ba1	335,9(2)	P3 - P4 - P5	114,1(1)	

Dem Zintl-Klemm-Konzept folgend sollten die einbindigen P-Atome des P₉-Anions isoelektronisch dem Chlor-Atom zwei Ladungen tragen. Die zweibindigen P-Atome entsprechen dem Schwefel, sind also einfach negativ geladen. Daraus ergibt sich für das gesamte Molekülanion eine Ladung von (11⁻). Jedoch stellen die fünf Ba-Kationen je Formeleinheit nur 10 Ladungen zur Verfügung. Gerade aus dem Feld der Ba-Halbmethylverbindungen sind einige Beispiele bekannt, die sich ursprünglich nicht durch einfache ionogene Zerlegung beschreiben ließen, sondern einen Ladungsüberschuß aufwiesen. In den meisten Fällen zeigten Neutronenbeugungsuntersuchungen, daß zusätzlich hydridischer Wasserstoff vorlag, der durch das Ba-Metall eingebracht worden war. Die Struktur von Ba₅P₉ läßt sich aus einem solchen Ansatz jedoch nicht erklären, hier liegt kein

Ladungsüberschuß vor, sondern es fehlt vielmehr eine Ladung zur Ausbildung des Anions $[\text{P}_9]^{11-}$. Ist also Wasserstoff als röntgenographisch nicht erfaßbare Komponente zu diskutieren, müßte dieser kovalent an die Phosphorkette gebunden sein. Da je Formeleinheit eine solche Bindung zur Erreichung der Ladungsneutralität ausreicht, kann der Wasserstoff nicht an ein P der Lagesymmetrie 16b gebunden sein, da dies zwangsläufig zur Einführung von zwei Wasserstoffatomen je Formeleinheit führen würde. Das einzige als Bindungspartner in Frage kommende P-Atom wäre P1, das die achtzählige Lage besetzt. Röntgenographisch ist dieses Problem jedoch wegen des geringen Streubeitrags eines H-Atoms neben fünf Barium-Atomen nicht zu lösen. Auch IR-Messungen halfen an dieser Stelle nicht weiter, weil die Substanz im KBr-Preßling undurchsichtig bleibt. Erschwerend kommt hinzu, daß die Verbindung sich an der mit Luft in Kontakt stehenden Oberfläche des Preßlings unter Bildung von Phosphanen zersetzt, so daß die Gefahr besteht, die in den Zerfallsprodukten vorliegenden P-H-Bindungen zu detektieren. So muß in diesem Stadium der Analyse offen bleiben, ob es sich um ein Anion $[\text{P}_9\text{H}]^{10-}$ oder ein Radikalion $[\text{P}_9]^{10-}$ handelt.

4. 5. 2. Die Verbindung $\text{Sr}_{11}\text{Bi}_{10}$

4. 5. 2. 1. Darstellung und Kristallstrukturbestimmung

Einzelne Kristalle der Verbindung $\text{Sr}_{11}\text{Bi}_{10}$ wurden bei Syntheseversuchen im quaternären System K - Sr - Sn - Bi aus einer Probe der Zusammensetzung $\text{K} : \text{Sr} : \text{Sn} : \text{Bi} = 4 : 2 : 1 : 4$ isoliert. Zur Präparation wurden die Elemente in Korundfingertiegeln eingesetzt, die in Stahlautoklaven gasdicht verschlossen wurden. Das Aufheizen der Probe erfolgte mit einem Gradienten von 100 K/h auf eine Maximaltemperatur von 925 K; mit 10 K/h wurde abgekühlt. Die Polyederbruchstücke der Verbindung $\text{Sr}_{11}\text{Bi}_{10}$ ließen sich gut aus dem Gemisch abtrennen, im Röntgenpulverdiagramm sind neben den Linien von $\text{Sr}_{11}\text{Bi}_{10}$ und denen von elementarem Bi nur schwache Reflexe zu beobachten, die keiner bekannten Verbindung zuzuordnen sind.

Präzessionsaufnahmen (MoK_α) eines unter dem Lichtmikroskop ausgesuchten Kristalls zeigten das Beugungsmuster eines tetragonalen Gitters mit der Interferenzbedingung: Reflexe (h k l) nur vorhanden für $h + k + l = 2n$, die zu den möglichen Raumgruppen $I422$, $I4mm$, $I\bar{4}m2$, $I42m$ und $I4/mmm$ führt. Die Gitterkonstanten wurden zunächst auf einem Vierkreisdiffraktometer Siemens P4 (MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator) aus den Winkelwerten von 31 hochindizierten Reflexen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Anschließend wurden die Reflexintensitäten innerhalb zweier Oktanten der Ewaldkugel im Bereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ vermessen. Gitterkonstanten, Symmetrie und Intensitätsverlauf der Reflexe wiesen auf Isotypie zu Verbindungen vom $\text{Ca}_{11}\text{Sb}_{10}$ -Typ [86]. Ausgehend von den Lageparametern der Verbindung $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$ [86] konnten die Atompositionen und anisotropen Auslenkungsparameter in der Raumgruppe $I4/mmm$ in wenigen Least-Squares-Zyklen auf einen R-Wert von 0,079 verfeinert werden. Die Absorptionskorrektur wurde mittels ψ -Scans korrigiert. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung sind in Tabelle 4.19. zusammengefaßt. Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter finden sich in Tabelle 4.20..

TABELLE 4.19. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von $\text{Sr}_{11}\text{Bi}_{10}$ (Standardabweichungen in Klammern).

Kristallsystem	$\text{Sr}_{11}\text{Bi}_{10}$
Raumgruppe	tetragonal
Gitterkonstanten [pm]	I4/mmm (Nr. 139)
	a 1275,4(2)
	c 1845,4(4)
VEZ [10^6 pm^3]	3001,8(9)
Z	4
Kristallabmessungen [mm]	0,09 x 0,1 x 0,11
d_x röntg. [g cm^{-3}]	6,757
μ ($\text{MoK}\alpha$) [mm^{-1}]	77,714
Diffraktometer	Siemens P4, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator
Abtastung	ω - Scan
Meßbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$	$-16 \leq h \leq 16$ $-16 \leq k \leq 16$ $-1 \leq l \leq 23$
Verfeinerung	Full Matrix Least Squares auf der Basis F^2 (SHELXL-93 [148])
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Absorption (ψ -Scan: 12 hkl, 432 ψ -Scans)
verfeinerte Parameter	39
gemessene Reflexe	4834
symmetrieunabhängige Reflexe	1031
Reflexe F_o ($ F > 4\sigma F $)	715
R (int)	0,159
R (F) ($F_o > 4\sigma(F_o) / \text{alle } F_o$)	0,079 / 0,105
wR (F^2) ($F_o^2 > 4\sigma(F_o^2) / \text{alle } F_o^2$)	0,205 / 0,228
Goodness of Fit (F^2)	1,058
Max./min. Restelektronendichte [$e^- 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	4,39 / -5,32

TABELLE 4.20. Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [pm^2] von $\text{Sr}_{11}\text{Bi}_{10}$ (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sr1 16n	0,0	0,2510(3)	0,1898(2)	516(21)	410(19)	425(21)	-38(17)	0	0
Sr2 8h	0,1687(5)	0,1687(5)	0,0	690(27)	690(27)	493(34)	0	0	266(36)
Sr3 4e	0,0	0,0	0,3374(6)	539(30)	539(30)	670(60)	0	0	0
Sr4 16n	0,0	0,3470(3)	0,3969(2)	426(18)	460(19)	350(18)	10(16)	0	0
Bi1 8i	0,3505(2)	0,0	0,0	418(11)	565(13)	391(11)	0	0	0
Bi2 4e	0,0	0,0	0,1240(2)	388(9)	388(9)	488(18)	0	0	0
Bi3 8h	0,3736(2)	0,3736(2)	0,0	918(16)	918(16)	766(22)	0	0	11(22)
Bi4 4d	0,0	0,5	0,25	370(9)	370(9)	350(14)	0	0	0
Bi5 16m	0,2070(1)	0,2070(1)	0,32684(9)	476(7)	476(7)	451(10)	3(5)	3(5)	94(7)

4.5.2.2. Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur der Verbindung $\text{Sr}_{11}\text{Bi}_{10}$ enthält quadratisch planare Bi_4 -Ringe und Bi_2 -Hanteln und isolierte, nur von Sr^{2+} umgebene Bi-Ionen (Bi1, Bi2, Bi4). Die Abstände innerhalb des Bi-Rings, der von den Atomen Bi3 der Lage 8h gebildet wird, betragen 322,5 pm bei einem Bindungswinkel von 90° . Dieser Abstand entspricht der Summe der kovalenten Bindungsradien und der Bindungslänge im Bi-Vierring von $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$ [86] von 320 pm. Über jeder Ecke ober- und unterhalb dieses Vierrings befindet sich in einer Entfernung von 351,1 pm jeweils eine Bi_2 -Einheit, die ein Bindeglied zu einem weiteren Vierring im Anionenteilverband darstellt (Abbildung 4.32.).

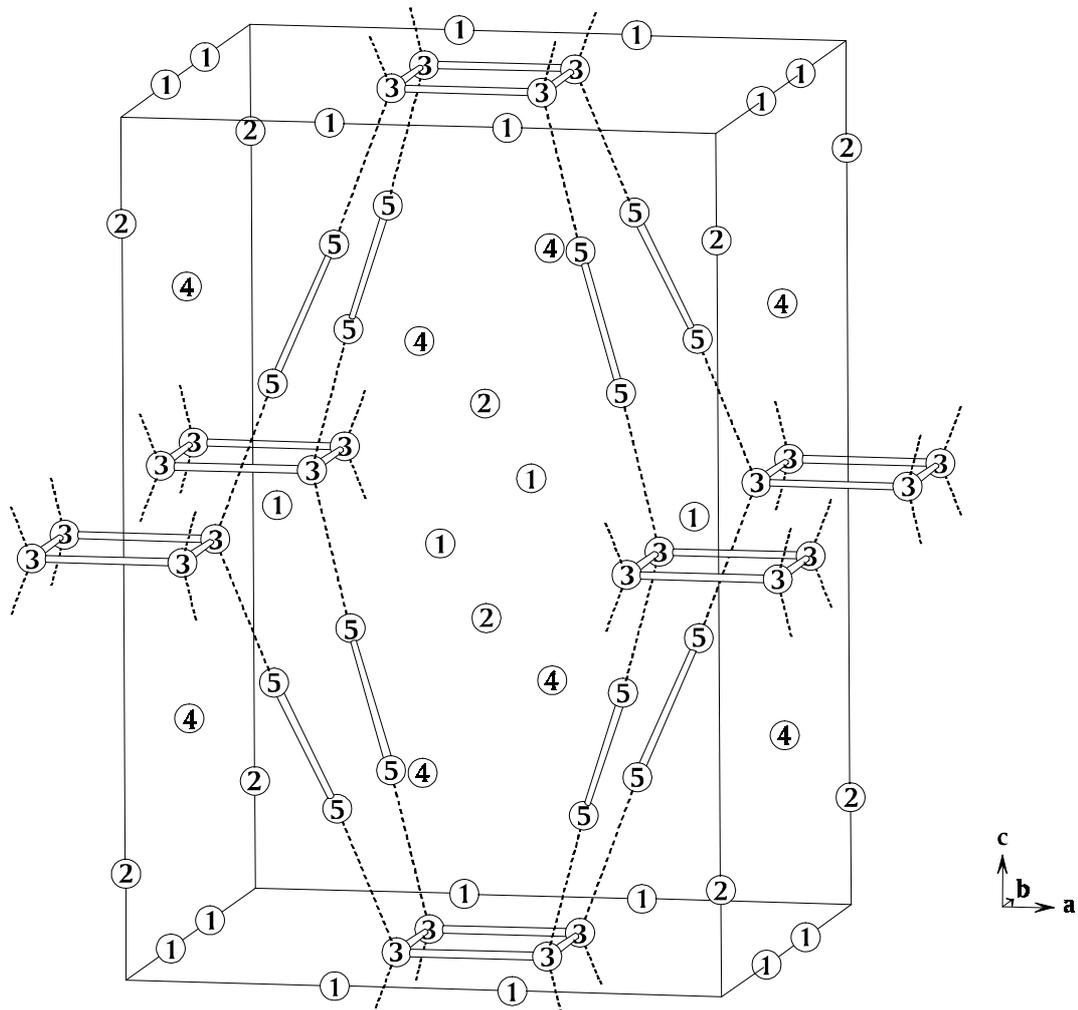


ABBILDUNG 4.32. Anionenteilverband der Verbindung $\text{Sr}_{11}\text{Bi}_{10}$, Ziffern bezeichnen die Bi-Atome gleicher kristallographischer Lage entsprechend Tabelle 4.20., gestrichelte Linien verdeutlichen die räumliche Anordnung der Bi_4 -Ring- und Bi_2 -Hanteleinheiten, werden aber nicht als bindende Wechselwirkungen angesehen.

Die Bindungslänge innerhalb der Hantel - gebildet von den Atomen Bi5 der Lage 16m - ist mit 323,2 pm vergleichbar mit der innerhalb des Vierrings. Demgegenüber ist diese Bindung in $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$ mit 315 pm [86] deutlich verkürzt. Der Abstand zwischen der quadratisch planaren Bi_4 -Einheit und der Bi_2 -Hantel ist dagegen mit 351,1 pm im Vergleich zu 334 pm in $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$ [86] stark aufgeweitet. In $\text{Sr}_{11}\text{Bi}_{10}$ ist also ähnlich wie in den Verbindungen $\text{Ca}_{11}\text{Sb}_{10}$ [86] und $\text{Sr}_{11}\text{Sb}_{10}$ [104] die Differenzierung des Anionenteilverbands in Bi-Vierringe und -Hanteln eindeutiger als in der isotypen Phase $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$ [86]. Zum Vergleich betragen die Abstände im elementaren Bi 307 pm (3x) und 353 pm (3x), letztere entsprechen den Abständen zwischen den Sechsecknetzen und werden bei Anwendung der (8 - N)-Regel nicht mehr als bindend angesehen. Dementsprechend sind die von den Kationen zur Verfügung gestellten 88 Elektronen je Elementarzelle so auf die Bi-Atome zu verteilen, daß jeweils zwei Bi_4 -Vierringe und acht Bi_2 -Hanteln und sechzehn isolierte Bi elektronisch abgesättigt werden. Bei einer Formulierung gemäß der Bindigkeit resultieren 16 Bi^{3-} und acht $[\text{Bi}_2]^{4-}$, so daß für die beiden Vierringe acht Elektronen gemäß $[\text{Bi}_4]^{4-}$ (2x) verbleiben.

Jedes Atom Bi3 des quadratisch planaren $[\text{Bi}_4]^{4-}$ -Anions ist zunächst verzerrt tetraedrisch von vier Bi umgeben, zwei weiteren Bi3 aus dem Vierring (322,5 pm) und zwei Bi5 der benachbarten Hanteln (351,1 pm). Die Sr-Kationen bilden für sich betrachtet um Bi3 eine verzerrte trigonal prismatische Sphäre (4 x 366,5 pm und 2 x 376,9 pm). Über zwei der Seitenflächen befindet sich jeweils ein Bi3-Bindungspartner, die dritte wird von einem weiteren Sr überkappt (369 pm). Die Atome Bi5 des Hantelanions werden jeweils quadratisch antiprismatisch von acht Sr koordiniert (337,5 pm bis 390,3 pm). Eine der Basisflächen ist von dem kovalent gebundenen Bi5 überkappt, so daß die Prismen über diese Flächen kondensiert sind. Innerhalb der a, b-Ebene sind diese Polyeder über Dreiecksflächen zu Schichten kondensiert, die über gemeinsame Ecken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind (Abbildung 4.33.). Die Polyeder von vier dimeren Einheiten umschließen die Atome der Lage Bi4, für die sich daraus eine verzerrt dodekaedrische Koordination mit Sr ergibt (4 x 336,5 pm und 4 x 341,6 pm). Über jeder Dreiecksfläche dieses Polyeders befindet sich ein Bi-Atom, acht davon sind paarweise zu den Hantelanionen $[(\text{Bi}_5)_2]^{4-}$ verknüpft, vier gehören der Lage Bi1 an, die isolierte Anionen bildet. Bi1 besitzt eine trigonal prismatische Sphäre von Sr-Atomen (2 x 316,3 pm und 4 x 340,3 pm) mit zwei Sr-Überkappungen (372,6 pm). Über der dritten Seitenfläche befindet sich ein weiteres Bi1, zu dem aber bei einem Abstand von 381,3 pm keine bindende Wechselwirkung zu diskutieren ist. Die Bi2-Atome zentrieren quadratische Antiprismen gebildet von vier Atomen der Position Sr1 (342,4 pm) und vier der Position Sr2 (380,7 pm). Eine Basisfläche ist von Sr3 im Abstand von 394 pm überkappt. Über der

zweiten Basisfläche sitzt ein weiteres Atom Bi2 im Abstand von 457,5 pm, d. h. zwei dieser Koordinationspolyeder sind über die freie Basisfläche miteinander verknüpft.

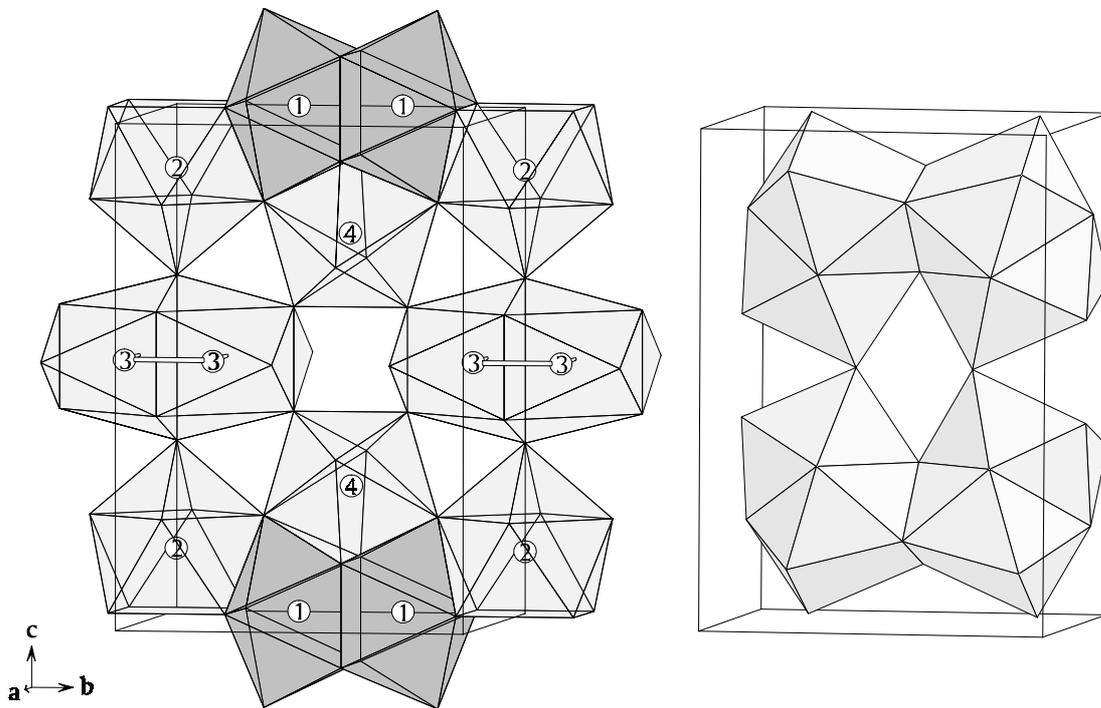


ABBILDUNG 4.33. Koordinationspolyeder der Anionen in der Struktur von $\text{Sr}_{11}\text{Bi}_{10}$. LINKS: halboffene Sr-Polyeder um die Atome Bi1, Bi2, Bi3 und Bi4, die farbliche Unterscheidung dient nur dem höheren Kontrast, RECHTS: geschlossene Sr-Polyeder um die Hantelanionen $[\text{Bi}_2]^{4-}$ (Bi5).

Die Kationen ihrerseits besitzen aufgrund der kovalenten Verknüpfung im Anionenteilverband deutlich verzerrte Koordinationspolyeder. Die Atome der Lagen Sr1 und Sr2 werden jeweils von sieben Bi in Form einer verzerrten pentagonalen Bipyramide umgeben (Sr1 - Bi: 336,5 pm bis 378,7 pm, Sr2 - Bi: 316,3 pm bis 390,3 pm). Jede der Dreiecksflächen dieses Polyeders ist von zusätzlichen Sr überkappt, d. h. insgesamt zehn Sr bilden die weitere Koordinationssphäre. Sr3 hat vier Bi5-Nachbarn (Sr3 - Bi5: 373,9 pm), das Zentralatom liegt unterhalb des von Bi5-Atomen aufgespannten Quadrats. Die Koordination wird zu einem verjüngten quadratischen Prisma vervollständigt durch einen $[(\text{Bi}_3)_4]^{4-}$ -Vierring (Sr3 - Bi3: 376,9 pm). Zusätzlich wird das Bi5-Quadrat von Bi2 im Abstand von 394 pm zur Pyramide vervollständigt. Die Seitenflächen des Prismas und die

Dreiecksflächen der Pyramide sind zusätzlich von Sr überkappt. Die Kationen der Lage Sr4 sind in Form einer quadratischen Pyramide von Bi koordiniert (Sr4 - Bi: 337,5 pm bis 341,6 pm). Das Ion sitzt gerade oberhalb der Basisfläche, die durch zwei weitere Bi3 (366,5 pm) zum verzerrten trigonalen Prisma ergänzt wird. Alle Flächen dieses Polyeders sind zusätzlich von insgesamt acht Sr überkappt.

TABELLE 4.21. Wichtige Abstände [pm] und Bindungswinkel [°] in der Kristallstruktur von $\text{Sr}_{11}\text{Bi}_{10}$ (Standardabweichungen in Klammern).

Sr1 - Bi4	336,5(4)	Sr4 - Bi5	337,5(3) 2x	Bi3 - Bi3	322,5(6) 2x
- Bi2	342,4(4)	- Bi1	340,3(4) 2x	- Bi5	351,0(3) 2x
- Bi5	369,9(3) 2x	- Bi4	341,6(4)	- Sr4	366,5(4) 4x
- Bi1	372,6(4)	- Bi3	366,5(4) 2x	- Sr2	369(1)
- Bi5	378,7(2) 2x	- Sr4	380,6(8)	- Sr3	376,9(9) 2x
- Sr4	397,5(6)				
		Bi1 - Sr2	316,3(2) 2x	Bi4 - Sr1	336,5(4) 4x
Sr2 - Bi1	316,3(2) 2x	- Sr4	340,3(4) 4x	- Sr4	341,6(4) 4x
- Bi3	369(1)	- Sr1	372,6(4) 2x	- Bi5	479,0(3) 8x
- Bi2	380,7(8) 2x	- Bi1	381,3(3)		
- Bi5	390,3(6) 2x			Bi5 - Bi5	323,2(4)
- Sr1	424,3(4) 4x	Bi2 - Sr1	342,4(4) 4x	- Sr4	337,5(3) 2x
		- Sr2	380,7(8) 4x	- Bi3	351,0(3)
Sr3 - Bi5	373,9(2) 4x	- Sr3	394(1)	- Sr1	369,9(3) 2x
- Bi3	376,9(9) 4x	- Bi2	457,5(5)	- Sr3	373,9(2)
- Bi2	394(1)			- Sr1	378,7(2) 2x
- Sr1	420,3(9) 4x			- Sr2	390,3(6)
				- Bi4	479,0(3)
Bi3 - Bi3 - Bi3	90,00	Bi3 - Bi3 - Bi5	107,02(5) 2x		
Bi5 - Bi3 - Bi5	131,1(1)	Bi5 - Bi5 - Bi3	175,8(1)		

4. 5. 3. Die Verbindung SrP

4. 5. 3. 1. Darstellung und Kristallstrukturbestimmung

Die Verbindung SrP wurde aus den in stöchiometrischen Anteilen eingesetzten Elementen - Phosphor mit 10 % Überschuß - gewonnen (Gesamteinwaage 1,39 g). Diese wurden gut vermengt in Quarzglasampullen mit Korundinnentiegel gegeben und die Ampulle am Vakuum abgeschmolzen. Anschließend wurde die Probe mit einem Gradienten von 100 K/h auf 1023 K aufgeheizt, bei dieser Temperatur eine Stunde belassen und mit 10 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Regulus zeigt silbermetallischen Glanz und muscheliges Bruchverhalten. An der Luft zersetzen sich die Bruchstücke innerhalb weniger Minuten zu einem gelben, nicht näher charakterisierten Pulver. Die Linien im Röntgenpulverdiagramm der Probe sind vollständig der Verbindung SrP zuzuordnen (Abbildung 4.34.).

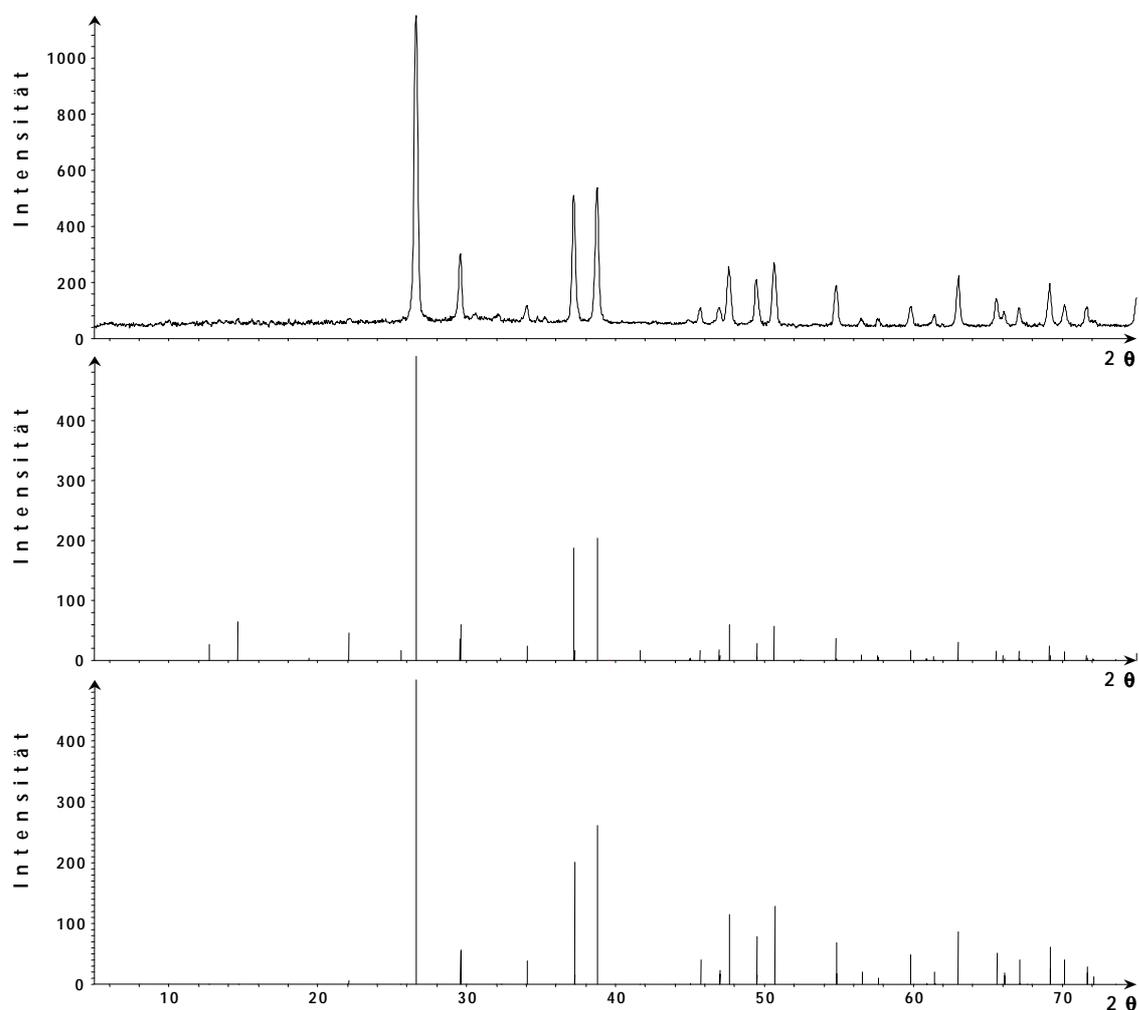


ABBILDUNG 4.34. Röntgenpulverdiagramm ($\text{CuK}\alpha_1$) der Probe SrP (OBEN) verglichen mit dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm der Verbindung SrP (MITTE) und dem von Landelli et al. [5] anhand von Pulverdaten berechneten Strichdiagramm der Verbindung SrP (UNTEN).

Die Intensitäten stimmen gut mit dem anhand der Daten von landelli und Franceschi [5] berechneten Diagramm überein, die auf der Grundlage von Röntgenpulveraufnahmen eine Struktur vom Na_2O_2 -Typ [6] (RG $P\bar{6}2m$, $a = b = 804,0$ pm, $c = 603,1$ pm) abgeleitet haben.

Für die Einkristalluntersuchung wurde lichtmikroskopisch ein xenomorphes Bruchstück ausgewählt und über Präzessionsaufnahmen (MoK_α) die Symmetrie bestimmt. Diese zeigten das Reflexmuster eines hexagonalen Kristallgitters. Die Gitterkonstanten wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Philips PW1100 (MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator) aus den Winkelwerten von 25 ausgesuchten Reflexen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Anschließend wurden die Reflexintensitäten eines Quadranten der Ewald-Kugel im Bereich von $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ vermessen. Ausgehend vom Modell von landelli et al. [5] in der Raumgruppe $P\bar{6}2m$ ließen sich alle Atomlagen

TABELLE 4.22. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von SrP (Standardabweichungen in Klammern).

Kristallsystem		SrP
Raumgruppe		hexagonal
Gitterkonstanten [pm]	a	$P\bar{6}2m$ (Nr. 189)
	c	804,0(2)
VEZ [10^6 pm ³]		604,0(2)
Z		338,1(2)
Kristallabmessungen [mm]		6
d_x röntg. [g cm^{-3}]		0,07 x 0,09 x 0,11
μ (MoK_α) [mm^{-1}]		3,494
Diffraktometer		24,151
Abtastung		Philips PW1100, MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator
Meßbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$		$\omega / 2\theta$ - Scan
Verfeinerung		$-11 \leq h \leq 9$
Korrekturen		$0 \leq k \leq 11$
verfeinerte Parameter		$0 \leq l \leq 8$
gemessene Reflexe		Full Matrix Least Squares auf der Basis F^2 (SHELXL-97 [149])
symmetrieunabhängige Reflexe		Lorentz, Polarisation, Absorption (DIFABS [152])
Reflexe F_o ($ F > 4\sigma F $)		16
R (int)		1128
R (F) ($F_o > 4\sigma(F_o) / \text{alle } F_o$)		397
wR (F^2) ($F_o^2 > 4\sigma(F_o^2) / \text{alle } F_o^2$)		372
Goodness of Fit (F^2)		0,0407
Max./min. Restelektronendichte [$\text{e}^- 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]		0,033 / 0,037
		0,079 / 0,081
		1,182
		0,85 / -1,44

einschließlich der anisotropen Auslenkungsparameter nach Absorptionskorrektur mittels DIFABS [152] zu einem R-Wert von 0,033 verfeinern. Die aus den Einkristalldaten erhaltenen Parameter stimmen gut mit den von landelli und Franceschi [5] anhand von Röntgenpulveraufnahmen ermittelten Daten überein. Die Angaben zur Datensammlung und die kristallographischen Daten von SrP sind in Tabelle 4.22. und 4.23. zusammengefaßt. Zum Vergleich sind die Parameter denen von landelli et al. gegenübergestellt.

TABELLE 4.23. Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [pm^2] von SrP (Standardabweichungen in Klammern), verglichen mit den Daten von landelli et al. [5] (kursiv).

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sr1 3f	0,3048(2) <i>0,300</i>	0,0 <i>0,0</i>	0,0 <i>0,0</i>	84(4)	73(5)	85(6)	0	0	37(3)
Sr2 3g	0,6392(2) <i>0,636</i>	0,0 <i>0,0</i>	0,5 <i>0,5</i>	84(4)	80(5)	74(5)	0	0	40(3)
P1 2e	0,0 <i>0,0</i>	0,0 <i>0,0</i>	0,3135(9) <i>0,309</i>	98(11)	98(11)	84(21)	0	0	49(6)
P2 4h	0,33333 <i>0,33333</i>	0,66667 <i>0,66667</i>	0,1926(6) <i>0,191</i>	88(7)	88(7)	75(13)	0	0	44(4)

4. 5. 3. 2. Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von SrP lässt sich zurückführen auf eine gestauchte, verzerrt hexagonal dichte Anordnung der Kationen Sr, in der sich Schichten gebildet von Atomen der Lage Sr1 abwechseln mit solchen gebildet von Sr2. Es resultiert ein Verband von flächen-, kanten- und eckenverknüpften verzerrten Antiprismen, die alle von P-Atomen zentriert werden. Die Atome der beiden P-Lagen bilden dadurch Ketten entlang c, in der die Glieder durch die Verzerrung der Packung abwechselnd bindende und nichtbindende Wechselwirkungen aufweisen, wobei die P_2 -Paare in benachbarten Ketten längs c versetzt gegeneinander angeordnet sind (Abbildung 4.35.). Die P-Atome zeigen jeweils zwei verschiedene Abstände zu den Sr-Atomen ihrer Sphäre. P1 ist koordiniert von drei Sr1 im Abstand 309,7 pm und drei Sr2 im Abstand von 311,2 pm. Im Sr_6 -Polyeder um P2 ist die Differenz mit Werten P2-Sr1 von 303,4 pm (3x) und P2-Sr2 von 317,6 pm (3x) ausgeprägter.

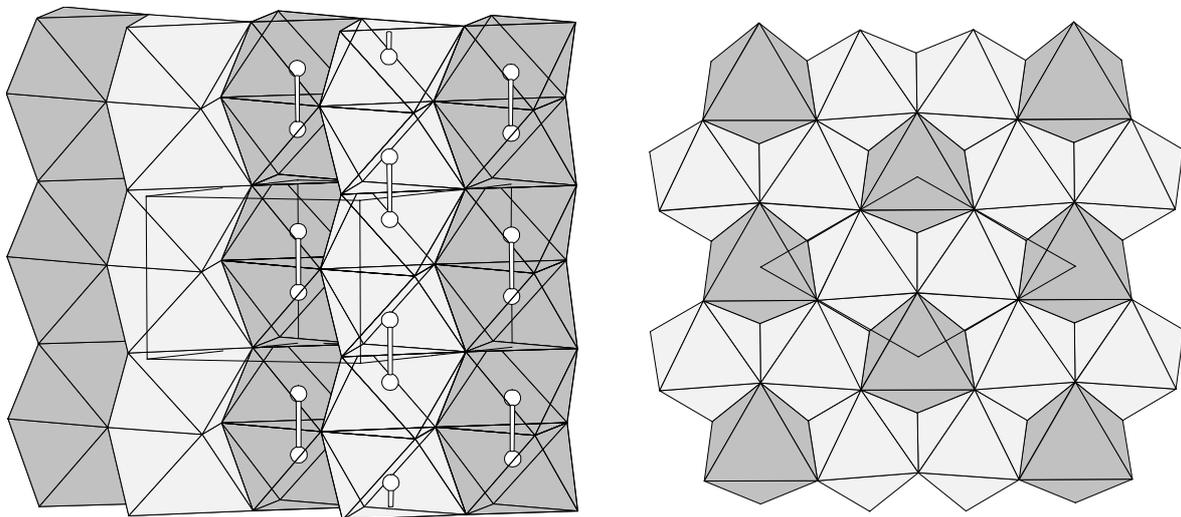


ABBILDUNG 4.35. Lückenbesetzung der verzerrt hexagonal dichten Sr-Packung in SrP, Blickrichtung LINKS [110], RECHTS [001], P2-zentrierte Sr-Antiprismen hellgrau, P1-zentrierte Antiprismen dunkelgrau.

Die Abstände in den Hantelanionen - von Landelli et al. einheitlich mit 230 pm angegeben - betragen 225 pm (P1-P1) und 232,7 pm (P2-P2), sind also gegenüber der Summe der kovalenten Einfachbindungsradien von 220 pm [160] leicht aufgeweitet (Abbildung 4.36.). Die Entfernungen zum nächsten P in den Ketten betragen 378,7 pm (P1-P1) und 371,3 pm (P2-P2).

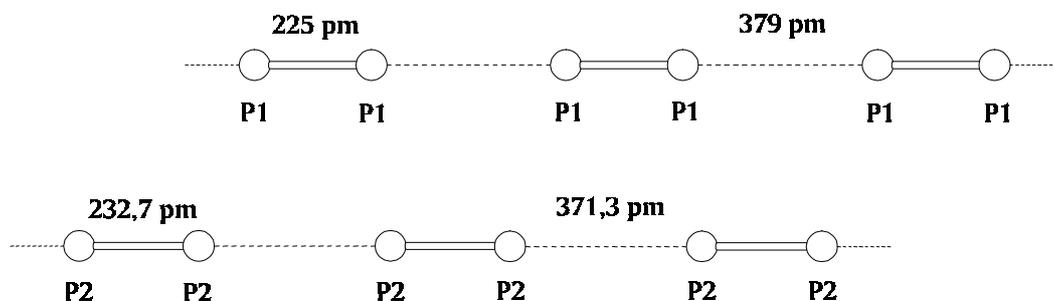


ABBILDUNG 4.36. Kette von P-Atomen in der Struktur von SrP, durchgezogene Linien kennzeichnen Bindungen, durchbrochene stellen die Abstände zwischen den Hantelanionen dar.

Die P-Atome einer Schicht sind so angeordnet, daß Sr_6 -Oktaeder um P1 (1/3 aller Lücken) ausschließlich von P2-zentrierten und P2-zentrierte Sr_6 -Oktaeder (2/3 aller Lücken) jeweils von drei P1- und drei P2-zentrierten Antiprismen umgeben sind. Die Verzerrung der Antiprismen ist erheblich, die Sr-Sr-Abstände zwischen den dichten Sr-Schichten betragen für die Sphäre um P1 405,4 pm, für die um P2 405,4 pm zum benachbarten (P1) Sr_6 -Oktaeder und 404,2 pm zum (P2) Sr_6 -Oktaeder. Innerhalb der dichten Schicht kommt es zu einer Aufweitung der Kanten, besonders in der Sr-Dreiecksfläche zwischen zwei P-Atomen einer Hantel. Die Abstände betragen 424,7 pm bzw. 446,2 pm im Sr-Dreieck ober- und unterhalb einer Hantel und 485,1 pm bzw. 502,6 pm für die die P_2 -Hantel schneidende Sr-Oktaederseite. Die wichtigsten Abstände in der Struktur von SrP sind in Tabelle 4.24. zusammengefaßt.

TABELLE 4.24. Wichtige Abstände [pm] in der Kristallstruktur von SrP (Standardabweichungen in Klammern).

Sr1	- P2	303,4(2)	4x	P1	- P1	225(1)	
	- P1	309,7(3)	2x		- Sr1	309,7(3)	3x
	- Sr2	404,3(2)	2x		- Sr2	311,2(3)	3x
Sr2	- P1	311,2(3)	2x	P2	- P2	232,7(7)	
	- P2	317,6(2)	4x		- Sr1	303,4(2)	3x
	- Sr1	404,3(2)	2x		- Sr2	317,6(2)	3x

4. 5. 4. Die Verbindung $K_2Ba_3Sb_4$

4. 5. 4. 1. Darstellung und Kristallstrukturbestimmung

Die Verbindung $K_2Ba_3Sb_4$ wurde dargestellt aus Gemengen der Elemente in stöchiometrischen Anteilen (Gesamteinwaage: 2,37 g), die in getrocknete Korundfingertiegel gegeben wurden. In Stahlautoklaven gasdicht verschraubt, wurden die Proben mit einem Gradienten von 100 K/h auf 1023 K aufgeheizt, eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten und anschließend mit 10 K/h auf Raumtemperatur gebracht. Die Proben erstarren unter Benetzung der Tiegelwände und zeigen schwarzmetallischen Glanz. Aus den Reguli lassen sich nur xenomorphe Kristalle isolieren, die sich an der Luft erst nach einigen Minuten zu einem grauen, nicht näher charakterisierten Pulver zersetzen. Im Röntgenpulverdiagramm der Probe sind neben den Linien der Verbindung $K_2Ba_3Sb_4$ auch die von $Ba_{16}Sb_{11}$ [80] zu erkennen (Abbildung 4.37.).

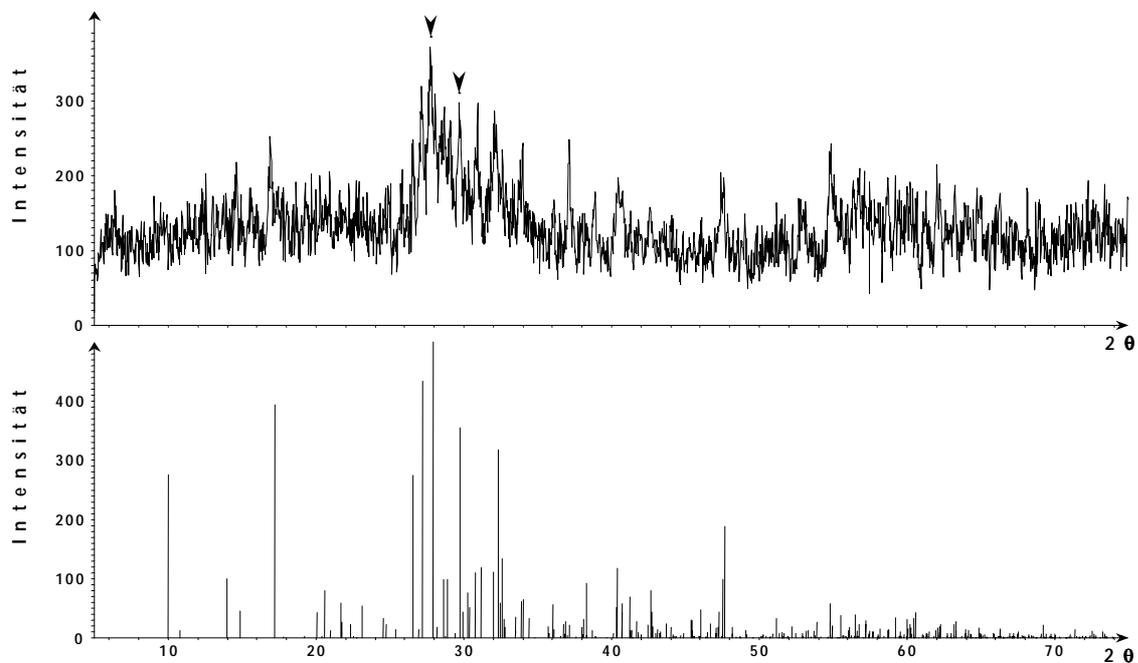


ABBILDUNG 4.37. Röntgenpulverdiagramm ($CuK_{\alpha 1}$) der Probe $K_2Ba_3Sb_4$ (oben) verglichen mit dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm der Verbindung $K_2Ba_3Sb_4$ (unten). Pfeile: Verunreinigung der Probe durch $Ba_{16}Sb_{11}$.

Zur Strukturbestimmung geeignete Einkristalle wurden über Präzessionsaufnahmen (MoK_{α}) ausgewählt. Sie zeigten die Reflexe eines primitiven Gitters orthorhombischer Symmetrie mit den zusätzlichen Interferenzbedingungen: Reflexe $(0\ k\ l)$ nur vorhanden für $k + l = 2n$ und Reflexe $(h\ 0\ l)$ vorhanden für $h = 2n$, die mit den Raumgruppen $Pnma$ und $Pn2_1a$ verträglich sind. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte aus den Winkelwerten von 59 Reflexen an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Siemens P4 (MoK_{α} -Strahlung,

Graphitmonochromator) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Anschließend wurden die Intensitäten der Reflexe zweier symmetrieunabhängiger Segmente vermessen, über symmetrieäquivalente Reflexe gemittelt und die üblichen geometrischen Korrekturen durchgeführt. Die Absorption wurde mit dem Programm DIFABS [152] berücksichtigt. Die Strukturverfeinerung zeigte, daß $K_2Ba_3Sb_4$ im auch für $Na_2Sr_3P_4$ [131] und $Na_2Sr_3As_4$ [136] gefundenen Gd_5Si_4 -Typ [67] kristallisiert. Unterschiede ergaben sich allerdings in der Besetzung der Kationenlagen. Während bei letzteren Verbindungen jeweils nur eine der beiden Sr-Lagen (Sr2) mit Na zur Hälfte statistisch besetzt ist, ergibt sich bei $K_2Ba_3Sb_4$ eine statistische Teilbesetzung mit K für beide Ba-Positionen (K/Ba1 0,322(5)/0,678(5); K/Ba2 0,174(5)/0,826(5)). Eine allerdings eher geringe Teilbesetzung auch der zweiten Kationenlage haben v. Schnering et al. in den Strukturen der zu den Sr-Phasen analogen

TABELLE 4.25. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von $K_2Ba_3Sb_4$ (Standardabweichungen in Klammern).

Kristallsystem	$K_2Ba_3Sb_4$ orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Gitterkonstanten [pm]	a 870,5(1) b 1770,2(2) c 923,6(1)
VEZ [10^6 pm ³]	1423,3(3)
Z	4
Kristallabmessungen [mm]	0,08 x 0,09 x 0,12
d_x röntg. [$g\ cm^{-3}$]	4,560
μ (MoK $_{\alpha}$) [mm^{-1}]	16,168
Diffraktometer	Siemens P4, MoK $_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator
Abtastung	ω - Scan
Meßbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$	$-12 \leq h \leq 12$ $-24 \leq k \leq 24$ $0 \leq l \leq 12$
Lösung der Struktur	Direkte Methoden (SHELXS-97 [147])
Verfeinerung	Full Matrix Least Squares auf der Basis F^2 (SHELXL-97 [149])
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Absorption (DIFABS [152])
verfeinerte Parameter	48
gemessene Reflexe	4735
symmetrieunabhängige Reflexe	2084
Reflexe F_o ($ F > 4\sigma F $)	1513
R (int)	0,099
R (F) ($F_o > 4\sigma(F_o) / \text{alle } F_o$)	0,057 / 0,079
wR (F^2) ($F_o^2 > 4\sigma(F_o^2) / \text{alle } F_o^2$)	0,136 / 0,152
Goodness of Fit (F^2)	1,030
Max./min. Restelektronendichte [$e^- 10^{-6}\ pm^{-3}$]	2,29 / -3,00
Hinterlegungs-Nr. CSD [151]	410746

Eu-Verbindungen $\text{Na}_2\text{Eu}_3\text{P}_4$ und $\text{Na}_2\text{Eu}_3\text{As}_4$ [131] beobachtet. Die vierzählige Kationenlage der Struktur ist stets ausschließlich mit Alkalimetallatomen belegt. Die Verfeinerung der statistischen Lagebesetzungen führt in allen Fällen zu einem Kationenverhältnis $E1 : E2 = 2 : 3$. In Tabelle 4.25. und 4.26. sind die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturverfeinerung von $\text{K}_2\text{Ba}_3\text{Sb}_4$ zusammengefaßt.

TABELLE 4.26. Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [pm^2] von $\text{K}_2\text{Ba}_3\text{Sb}_4$ (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	
K/Ba1 ^{a)}	8d	0,0332(1)	0,10217(6)	0,8065(1)	251(5)	387(6)	220(6)	-25(4)	-29(4)	55(4)
K/Ba2 ^{a)}	8d	0,18605(8)	0,12389(5)	0,32446(9)	188(4)	334(5)	196(5)	-5(3)	17(3)	-10(3)
K3	4c	0,3640(4)	0,25	0,9903(5)	214(15)	50(2)	27(2)	0	10(16)	0
Sb1	8d	0,35616(9)	0,03797(5)	0,0309(1)	233(4)	397(5)	244(5)	-74(4)	-11(3)	44(3)
Sb2	4c	0,4854(1)	0,25	0,4050(2)	168(5)	460(7)	254(7)	0	40(5)	0
Sb3	4c	0,2515(1)	0,25	0,6218(1)	203(5)	391(6)	211(6)	0	33(5)	0

^{a)} Für die Teilbesetzung der Lagen ergibt sich: $K1 : Ba1 = 2,6 : 5,4$ und $K2 : Ba2 = 1,4 : 6,6$.

4. 5. 4. 2. Strukturbeschreibung

Die Anionenteilstruktur von $\text{K}_2\text{Ba}_3\text{Sb}_4$ ist durch dinucleare Einheiten $[\text{Sb}_2]^{4-}$ charakterisiert. Diese werden von den Sb-Atomen der Lage 8d gebildet, die untereinander dinucleare Einheiten $[\text{Sb1-Sb1}]$ bilden und von den beiden vierzähligen Sb-Lagen, die zu $[\text{Sb2-Sb3}]$ -Hanteln kombinieren. Die zweiten sind parallel $[101]$ und $[10\bar{1}]$ ausgerichtet, die ersten dagegen leicht aus der a, c-Ebene herausgekippt (Abbildung 4.38.). Jedes der Atome Sb2 und Sb3 wird außer von einem Sb zusätzlich von acht Kationen, nämlich sechs Atomen der von K und Ba statistisch besetzten Lagen (Sb - K/Ba: 351,1 pm bis 375,8 pm) und zwei K (Sb - K: 343,4 pm bis 397,4 pm) koordiniert. Diese bilden zweifach überkappte trigonale Prismen, die über die verbleibende Vierecksfläche jeweils mit einem gleichartigen Polyeder verknüpft sind. Die Kondensation bedingt die Ausbildung der Sb_2 -Hanteln. Eine stärkere Verzerrung in der Koordinationssphäre ist für die dimere Einheit $[\text{Sb1-Sb1}]$ zu beobachten. Jedes Atom Sb1 wird von in Form eines auf der Prismenfläche einseitig von K überkappten trigonalen Prismas koordiniert (Sb - K/Ba: 344,4 pm bis 377,3 pm). Ergänzt man die Kationenpolyeder durch je ein weiteres K/Ba in deutlich längerem Abstand (Sb - K/Ba: 446,0 pm), so ergeben sich für beide Hanteln in $\text{K}_2\text{Ba}_3\text{Sb}_4$ gleichartige Koordinationen durch insgesamt zwölf Kationen. Die Sb-Sb-Bindungslängen betragen in $\text{K}_2\text{Ba}_3\text{Sb}_4$ 285,6 pm (Sb2-Sb3) bzw. 289,9 pm (Sb1-Sb1) und sind denen in Ba_5Sb_4 (288,5 pm [7]) und im Element (Sb-Sb: 290,8 pm [158]) vergleichbar.

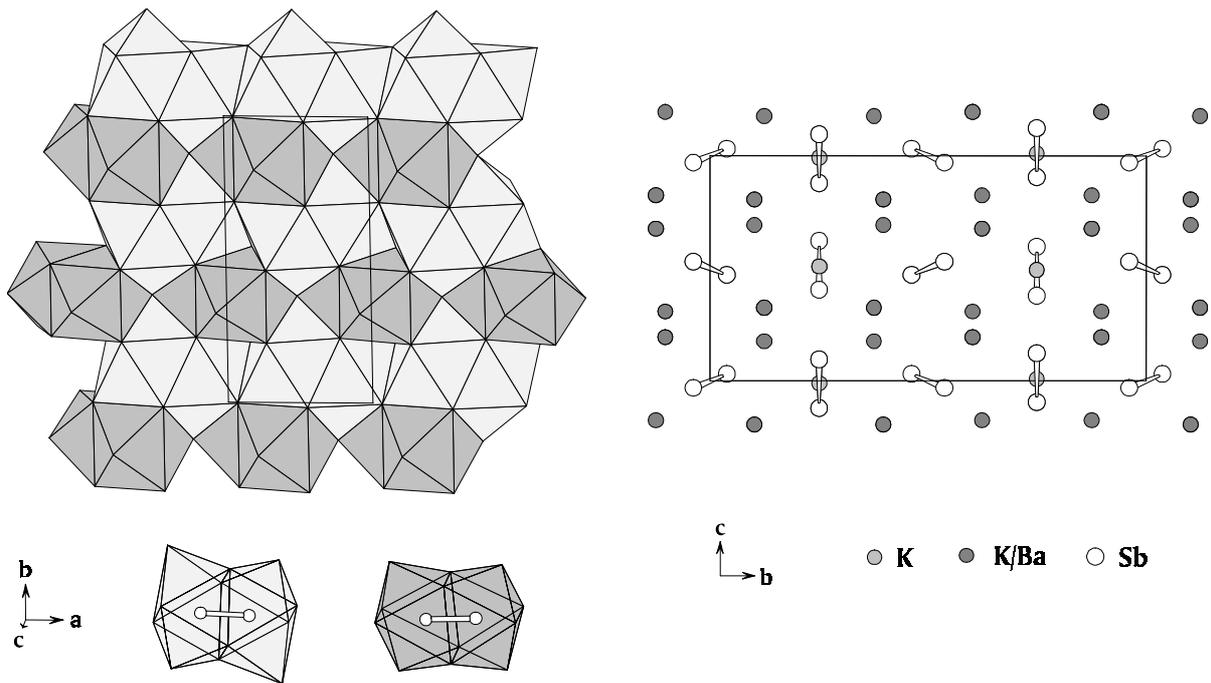


ABBILDUNG 4.38. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $K_2Ba_3Sb_4$ LINKS: Koordination der Anionen in Polyederdarstellung: $[Sb1-Sb1][K/Ba]_{12}$ (hellgrau), $[Sb2-Sb3][K/Ba]_{12}$ (dunkelgrau), RECHTS: Projektion der Elementarzelle auf die b, c-Ebene.

Die Kationen der Lagen K/Ba2 und K3 sind verzerrt oktaedrisch von Sb koordiniert (K/Ba2 - Sb: 344,4 pm bis 358,5 pm, K3 - Sb: 343,4 pm bis 397,4 pm). Um die Atome der verbleibenden Lage K/Ba1 spannen die Sb dagegen stark verzerrte pentagonale Pyramiden auf (K/Ba1 - Sb: 364,7 pm bis 375,8 pm). In Tabelle 4.27. sind die Abstände in der Struktur von $K_2Ba_3Sb_4$ zusammengefaßt.

TABELLE 4.27. Wichtige Abstände [pm] in der Kristallstruktur von $K_2Ba_3Sb_4$ (Standardabweichungen in Klammern).

K/Ba1 - Sb3	364,7(1)	K/Ba2 - Sb1	344,4(1)	K3 - Sb2	343,4(4)
- Sb3	365,7(1)	- Sb1	346,1(1)	- Sb3	352,9(4)
- Sb1	365,7(1)	- Sb2	351,1(1)	- Sb3	354,2(5)
- Sb1	367,3(1)	- Sb1	351,4(1)	- Sb1	377,3(1) 2x
- Sb1	368,3(1)	- Sb2	353,9(1)	- Sb2	397,4(5)
- Sb2	375,8(1)	- Sb3	358,5(1)	- K/Ba2	397,1(3) 2x
Sb1 - Sb1	289,9(2)	Sb2 - Sb3	285,6(2)	Sb3 - Sb2	285,6(2)
- K/Ba2	344,4(1)	- K3	343,4(4)	- K3	352,9(4)
- K/Ba2	346,1(1)	- K/Ba2	351,1(1) 2x	- K3	354,2(5)
- K/Ba2	351,4(1)	- K/Ba2	353,9(1) 2x	- K/Ba2	358,5(1) 2x
- K/Ba1	365,7(1)	- K/Ba1	375,8(1) 2x	- K/Ba1	364,7(1) 2x
- K/Ba1	367,3(1)	- K3	397,4(5)	- K/Ba1	365,6(1) 2x
- K/Ba1	368,3(1)				
- K3	377,3(1)				
- K/Ba1	446,0(1)				

4. 5. 5. Die Verbindung $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Sn}_{25}$

4. 5. 5. 1. Darstellung und Kristallstrukturbestimmung

Silbermetallisch glänzende Kristalle der Verbindung $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Sn}_{25}$ konnten aus einer Probe $\text{Na} : \text{K} : \text{Sn} : \text{P} = 0,7 : 0,3 : 1 : 1$ isoliert werden, die auf der Grundlage des Röntgenpulverdiagramms neben dieser Verbindung noch $\text{Na}[\text{SnP}]$ (siehe Kapitel 4.1.1.) und wenig elementares Sn enthielt. Die Elemente und SnP_3 wurden im Argon-Handschuhkasten entsprechend dieser Zusammensetzung (Gesamteinwaage: 2,52 g) gut vermengt in einen Korundtiegel gegeben und in einem Stahllautoklaven gasdicht verschlossen. Anschließend wurde die Probe mit 100 K/h auf 925 K aufgeheizt, eine Stunde bei dieser Temperatur belassen und mit 10 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Der silbermetallisch glänzende Regulus zeigt muscheligen Bruch. Die Einkristalle der Verbindung behalten an offener Luft über wenige Minuten ihren Glanz, bevor sie sich mit grauen, nicht näher charakterisierten Zersetzungsprodukten überziehen.

Für die Einkristalluntersuchung wurde lichtmikroskopisch ein xenomorphes Bruchstück ausgewählt und über Präzessionsaufnahmen (MoK_α) die Symmetrie bestimmt. Diese zeigten das Reflexmuster eines primitiven Kristallgitters kubischer Symmetrie. Die Gitterkonstanten wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Siemens P4 (MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator) aus den Winkelwerten von 53 hochindizierten Reflexen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Anschließend wurden die Intensitäten der Reflexe eines Oktanten der Ewald-Kugel im Bereich von $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ vermessen. Symmetrie und Parameter der Elementarzelle deuteten auf enge strukturelle Beziehung zu K_8Sn_{25} , dessen Struktur in der Raumgruppe P4_132 mit $a = b = c = 1629,4$ pm von Corbett et al. [34] vor kurzem beschrieben wurde. Daher wurden zunächst die Lageparameter der Schweratome dieser Phase für die Verfeinerung eingesetzt. Die Rechnungen zeigten in den Raumgruppen P4_132 und P4_332 keine signifikanten Unterschiede. Die Positionen der Sn-Atome waren mit den Daten der Verbindung K_8Sn_{25} [34] in wenigen Zyklen zu verfeinern, auch die K-Lage 8c stimmte überein. Die Verfeinerung führte an dieser Stelle nach anisotroper Rechnung zu einem R-Wert von 0,056. Bei diesem Stand der Verfeinerung war in der Differenzfouriersynthese keine Restelektronendichte auf der Position 4b zu finden, die in der Strukturbestimmung von Corbett et al. [34] mit Kalium besetzt ist. Elektronendichte (Restelektronendichte: max. 6,36 / min. -1,68) war dagegen für eine allgemeine Lage 24e zu beobachten, die zu Sn einen Abstand von 359 pm aufwies, jedoch maximal zur Hälfte besetzt sein kann, weil die Atome dieser Lage untereinander zu kurze Kontakte von 205 pm zeigen. Aufgrund des Abstandes zum Sn-Gerüst wurde diese Position mit K besetzt, die Verfeinerung der Lagebesetzungszahl ergab sich zu 0,53(2) bei einem vergleichsweise hohen Auslenkungsparameter und wurde auf den Wert 0,5 festgesetzt. Weitere geringe Restelektronendichte (max. 2,95 / min. -1,70) wurde in einer Position

lokalisiert, die einer allgemeinen Lage mit einem Abstand von 299 pm zum nächsten Sn-Atom entsprach und daher mit Na belegt wurde. Nach der EDX-Analyse des für die Messung eingesetzten Kristalls sollte das Verhältnis von Na : K nahe 1 : 1 liegen. Die Verfeinerung der Lagebesetzung ergab sich auch hier zu 0,50(3) bei ebenfalls hohem isotropem Auslenkungsparameter und wurde ebenso auf 0,5 festgesetzt. Versuche mit Splitlagen-Verfeinerung führten zu keiner Verbesserung der Ergebnisse. Die Kationenpositionen zwischen den Polyedersträngen sind offensichtlich statistisch und wohl auch dynamisch stark fehlgeordnet. Die Verfeinerung aller Atomlagen einschließlich der anisotropen Auslenkungsparameter bzw. des isotropen Auslenkungsparameters für die mit Na halbbesetzte Kationenlage 24e führten zu einem konventionellen R-Wert von 0,044 und einer Stöchiometrie von $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Sn}_{25}$ auf der Basis der Strukturdaten. Die Angaben zur Datensammlung und die kristallographischen Daten von $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Sn}_{25}$ sind in Tabelle 4.28. und 4.29. zusammengefaßt.

TABELLE 4.28. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Sn}_{25}$ (Standardabweichungen in Klammern).

		$\text{Na}_3\text{K}_5\text{Sn}_{25}$
Kristallsystem		kubisch
Raumgruppe		P4 ₁ 32 (Nr. 213)
Gitterkonstante [pm]	a	1637,2(2)
VEZ [10^6 pm^3]		4388,6(8)
Z		4
Kristallabmessungen [mm]		0,07 x 0,09 x 0,1
d_x röntg. [g cm^{-3}]		4,891
μ (MoK $_{\alpha}$) [mm^{-1}]		14,433
Diffraktometer		Siemens P4, MoK $_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator
Abtastung		ω - Scan
Meßbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$		$-1 \leq h \leq 23$ $-23 \leq k \leq 1$ $-1 \leq l \leq 23$
Verfeinerung		Full Matrix Least Squares auf der Basis F ² (SHELXL-97 [149])
Korrekturen		Lorentz, Polarisation, Absorption (ψ -Scan: 25 hkl, 900 ψ -Scans)
verfeinerte Parameter		55
gemessene Reflexe		8356
symmetrieunabhängige Reflexe		2150
Reflexe F_o ($ F > 4 \sigma F $)		1930
R (int)		0,0593
R (F) ($F_o > 4 \sigma (F_o) / \text{alle } F_o$)		0,044 / 0,051
wR (F ²) ($F_o^2 > 4 \sigma (F_o^2) / \text{alle } F_o^2$)		0,094 / 0,099
Goodness of Fit (F ²)		1,202
Max./min. Restelektronendichte [$e^- 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]		2,60 / -2,05

TABELLE 4.29. Atomkoordinaten und isotrope bzw. anisotrope Auslenkungsparameter [pm^2] von $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Sn}_{25}$ (Standardabweichungen in Klammern).

Atom ^{a)}	x	y	z	U_{iso}/U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1 24e	0,20554(4)	0,04419(4)	0,00211(4)	227(3)	224(4)	214(3)	-9(3)	19(3)	14(3)
Sn2 24e	0,24005(4)	0,93288(4)	0,87463(4)	243(3)	223(3)	218(3)	-24(3)	-4(3)	2(3)
Sn3 24e	0,41700(5)	0,85030(5)	0,08875(5)	278(4)	291(4)	244(4)	0(3)	-4(3)	16(3)
Sn4 12d	0,125	0,16947(5)	0,41947(5)	249(5)	229(3)	229(3)	26(4)	3(3)	-3(3)
Sn5 8c	0,03437(4)	0,03437(4)	0,03437(4)	252(3)	252(3)	252(3)	-6(3)	-6(3)	-6(3)
Sn6 8c	0,32485(4)	0,32485(4)	0,32485(4)	240(3)	240(3)	240(3)	-23(3)	-23(3)	-23(3)
K1 8c	0,1914(2)	0,1914(2)	0,1914(2)	393(10)	393(10)	393(10)	17(12)	17(12)	17(12)
K2 24e	0,1956(7)	0,5611(6)	0,312(1)	847(72)	474(48)	2937(202)	-43(83)	-1071(106)	-50(45)
Na 24e	0,030(2)	0,348(2)	0,528(2)	1603(106)					

^{a)} Besetzungsfaktor der Lagen K2 und Na: 0,5.

4. 5. 5. 2. Strukturbeschreibung

Das Basiselement der Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Sn}_{25}$ sind pentagonale Dodekaeder Sn_{20} , die über gemeinsame Flächen zu Polyederschrauben und schließlich zu einem dreidimensionalen Verband kondensiert sind. Dabei ist jedes Polyeder über drei Flächen Y-artig mit benachbarten Polyedern verbunden. Zusätzlich bildet es eine exo-Bindung zu einem vierten Polyeder aus. Das Netzwerk wird letztlich aufgebaut aus drei sich gegenseitig durchdringenden Schrauben von flächenverknüpften Pentagonododekaedern (Abbildung 4.39.). Im Zentrum jedes dieser Polyeder befindet sich ein K-Ion der Lage 8c, die übrigen Kationen sind in den Zwischenräumen lokalisiert. Die Sn-Sn-Abstände innerhalb des Gerüsts reichen von 282,8 pm bis 287,4 pm und sind damit leicht aufgeweitet gegenüber der Summe der kovalenten Einfachbindungsradien von 280 pm [160] und gegenüber den von Corbett et al. [34] für die Verbindung K_8Sn_{25} gefundenen Werten (281,6 pm bis 286,1 pm). Jedes Polyeder hat 16 vierbindige Sn-Atome, die eine zum Teil stark verzerrte tetraedrische Koordination aufweisen mit Bindungswinkeln im Bereich von $99,7^\circ$ bis $118,7^\circ$. Die Winkel an den ψ -tetraedrisch koordinierten Sn-Atomen (Sn3 und Sn5, insgesamt vier Atome je Sn_{20} -Einheit) sind erwartungsgemäß kleiner mit Werten von $97,9^\circ$ bis $100,9^\circ$.

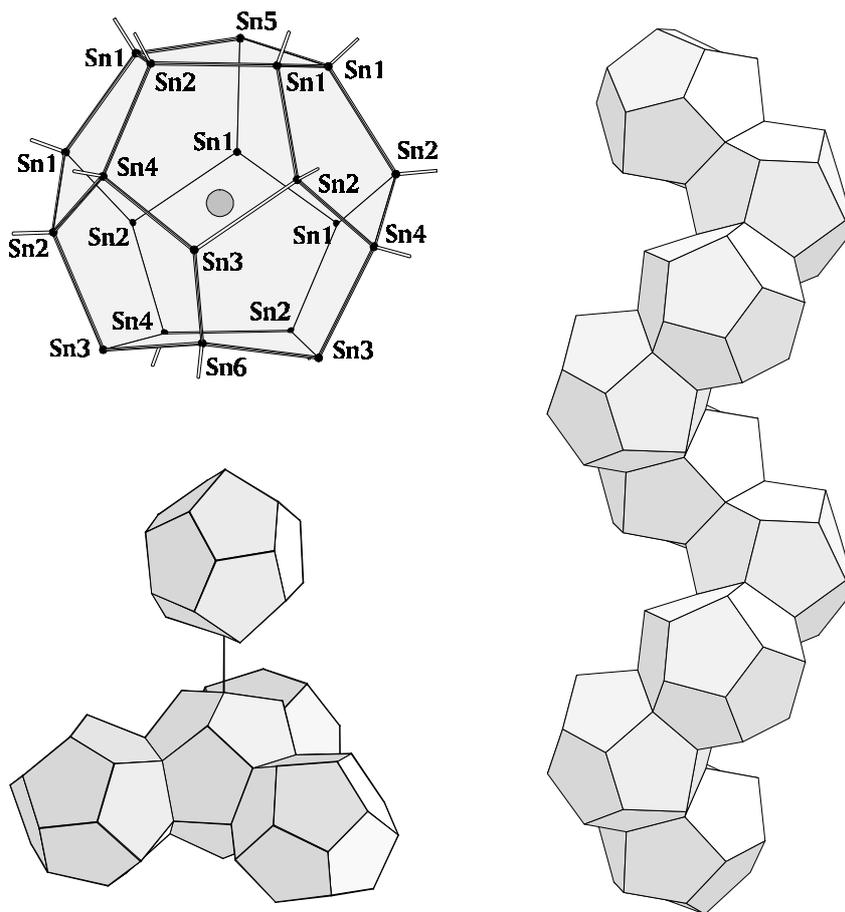


ABBILDUNG 4.39. K1-zentrierte Sn_{20} -Pentagondodekaeder in der Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Sn}_{25}$, die über gemeinsame Flächen mit drei weiteren und über eine zusätzliche exo-Bindung mit einem vierten Polyeder verknüpft sind (UNTEN LINKS). In der Struktur durchdringen sich drei Schrauben von flächenverknüpften Pentagondodekaedern.

Die K-Atome der Lage 8c weisen zu den koordinierenden Sn-Atomen der Pentagondodekaeder Abstände zwischen 378,3 pm und 445,3 pm auf. Zwischen den Schrauben gebildet von KSn_{20} -Polyedern befinden sich große Lücken. In eine solche lässt sich, gebildet von sechs Sn3 und zwei Sn5, ein verzerrter Würfel einbeschreiben (Abbildung 4.40.), dessen Kantenlängen 440,6 pm bis 472,2 pm betragen und in den die freien Elektronenpaare der Sn3- und Sn5-Atome hineinragen.

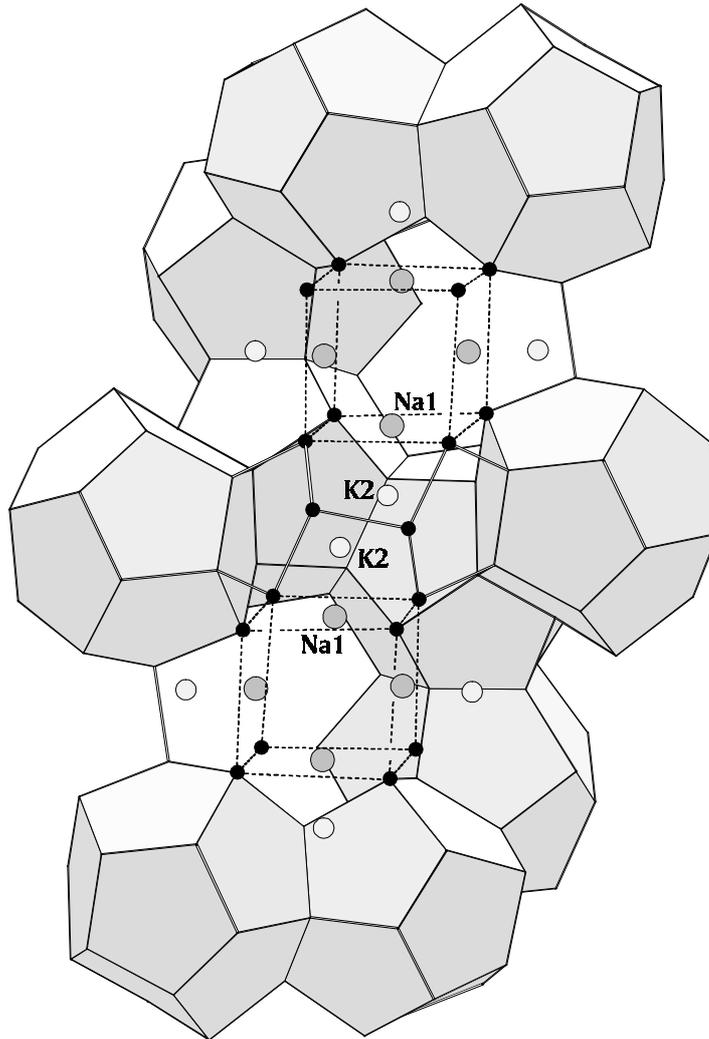


ABBILDUNG 4.40. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Sn}_{25}$, Positionen der Kationen in den Zwischenräumen der KSn_{20} -Polyeder (hellgrau: K2, dunkelgrau: Na), gestrichelte Linien dienen der Orientierung im Verband und stellen keine Bindungen dar.

Die Seitenflächen dieses Würfels werden statistisch zur Hälfte von Na-Atomen zentriert, die außer von den Sn-Atomen (306 pm bis 351 pm) dieser Fläche von einem weiteren Sn4 im Abstand 377 pm koordiniert werden, das mit dem Sn-Viereck eine Kappe über dem Na-Atom bildet (Abbildung 4.41.). Die nächsten Sn-Atome sind deutlich weiter entfernt und bilden eine große Lücke. Diese „offene“ Koordinationssphäre macht verständlich, daß die Atome eine so unscharfe Position aufweisen. Die Atome der Lage K2 zentrieren ein Fünfeck von einem Sn5-Atom (370 pm) und jeweils zwei Sn3- (360 pm, 394 pm) und Sn1-Atomen (400 pm, 405 pm). Die weiteren nächsten Nachbarn bilden mit einem Sn1 dieses Fünfecks ein weiteres Fünfeck von Sn-Atomen (K - Sn: 380 pm bis 387 pm), so daß eine Koordinationssphäre resultiert, in der das Kation nur wenig abgeschirmt wird. Es zeigt aus

der Fünfeckebene heraus einen großen Bewegungsspielraum, der auch an dem stark anisotropen Auslenkungsparameter erkennbar wird (Abbildung 4.41.). Die wichtigsten Abstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 4.30. aufgeführt.

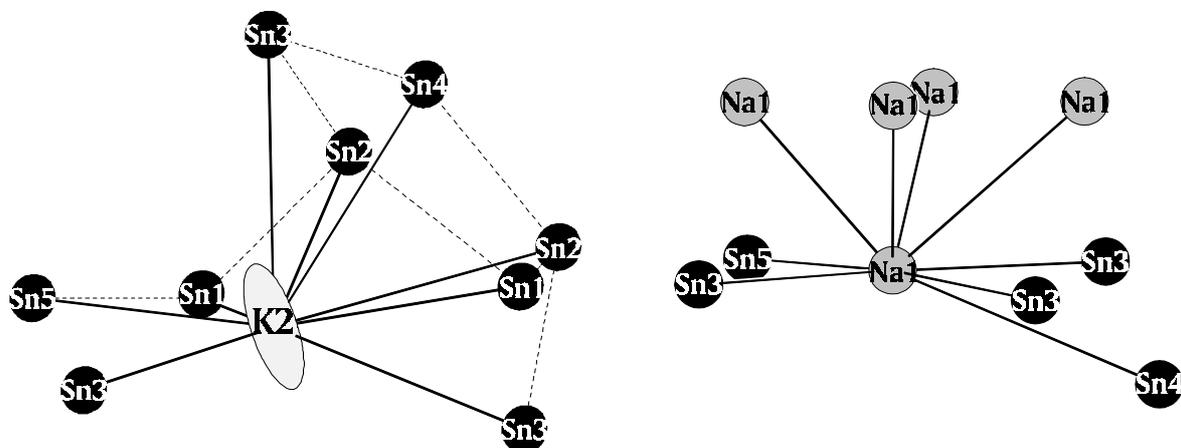


ABBILDUNG 4.41. Koordinationssphären der Kationen K2 und Na1, K2 ist als Ellipse dargestellt (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %), durchgezogene Linien kennzeichnen Koordinationsabstände, durchbrochene Linien deuten Sn-Sn-Bindungen an, die Positionen der Lage Na1 sind statistisch zu 50 % besetzt.

Die Verbindung ist den Zintl-Phasen zuzurechnen. Je Formeleinheit stellen die Alkalimetall-Kationen acht Elektronen zur Verfügung. Auf 25 Atome des Sn-Gerüsts entfallen 17 vierbindige, die als neutral anzusehen sind und 8 dreibindige Sn-Atome, denen eine einfach negative Ladung zuzuschreiben ist.

TABELLE 4.30. Wichtige Abstände [pm] und Bindungswinkel [°] in der Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Sn}_{25}$ (Standardabweichungen in Klammern).

Sn1 - Sn2	282,8(1)	Sn2 - Sn1	282,8(1)	Sn3 - Sn6	286,9(1)
- Sn2	285,4(1)	- Sn1	285,4(1)	- Sn4	287,4(1)
- Sn5	285,6(1)	- Sn4	286,9(1)	- Sn2	287,4(1)
- Sn1	285,7(2)	- Sn3	287,4(1)	- Na	306(2)
- K1	393,2(4)	- K1	379,5(2)	- Na	308(2)
				- Na	351(3)
Sn4 - Sn2	286,9(1) 2x	Sn5 - Sn1	285,6(1) 3x	Sn6 - Sn6	284,5(3)
- Sn3	287,4(1) 2x	- Na1	338(3) 3x	- Sn3	286,9(1) 3x
- Na1	387(1) 2x			- K1	378,5(5)
K1 - Sn6	378,5(5)	K2 - K2	205(4)	Na - K2	212(4)
- Sn2	379,5(2) 3x	- Na	212(4)	- Na	284(8) 2x
- Sn4	390,6(2) 3x	- Sn3	360(1)	- Sn3	306(2)
- Sn1	393,2(4) 3x	- Sn5	370(1)	- Sn3	308(2)
- Sn1	399,4(2) 3x	- Sn2	380(1)	- Sn5	338(3)
- Sn2	403,7(2) 3x	- Sn2	385(1)	- Sn3	351(3)
- Sn3	419,7(3) 3x	- Sn3	386(2)	- Na	352(6)
- Sn5	445,3(3)	- Sn4	387(1)	- Na	354(6)
		- Na	391(5)	- K2	391(5)
		- Sn3	394(1)	- K2	451(4)
		- Sn1	400(1)		
		- Sn1	405(1)		
		- Sn3	426(2)		
Sn1 - Sn1 - Sn2	110,27(4)	Sn1 - Sn2 - Sn1	99,69(2)	Sn2 - Sn3 - Sn4	98,67(3)
Sn1 - Sn1 - Sn2	107,72(2)	Sn1 - Sn2 - Sn3	111,01(3)	Sn2 - Sn3 - Sn6	100,88(3)
Sn1 - Sn1 - Sn5	111,30(3)	Sn1 - Sn2 - Sn3	117,90(3)	Sn4 - Sn3 - Sn6	100,79(3)
Sn2 - Sn1 - Sn2	101,00(2)	Sn1 - Sn2 - Sn4	108,34(3)		
Sn2 - Sn1 - Sn5	107,23(4)	Sn1 - Sn2 - Sn4	109,97(3)		
Sn2 - Sn1 - Sn5	118,72(3)	Sn3 - Sn2 - Sn4	109,46(3)		
Sn2 - Sn4 - Sn2	107,11(4)	Sn1 - Sn5 - Sn1	97,85(3) 3x	Sn3 - Sn6 - Sn3	114,98(2) 3x
Sn2 - Sn4 - Sn3	110,50(2) 2x			Sn3 - Sn6 - Sn6	103,16(3) 3x
Sn2 - Sn4 - Sn3	111,43(2) 2x				
Sn3 - Sn4 - Sn3	105,94(5)				

4. 6. Pnictidoxide

4. 6. 1. Die Verbindungen $\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ und $\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$

4. 6. 1. 1. Darstellung und Kristallstrukturbestimmung

Hexagonale Säulen der Verbindungen $\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ und $\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ wurden aus quaternären Präparaten $\text{Na} : \text{Sr} : \text{Sn} : \text{As} = 4 : 2 : 1 : 4$ und $\text{K} : \text{Ba} : \text{Pb} : \text{As} = 4 : 2 : 1 : 4$ isoliert (siehe Kapitel 4.4.1.). Die Elemente wurden entsprechend dieses Verhältnisses unter Argon gut vermischt in Korundfingertiegel eingewogen (Gesamteinwaage: 3 g bis 4,5 g), diese in Stahlautoklaven verschlossen und die Gemenge aufgeschmolzen. Die Probe $\text{Na}_4\text{Sr}_2\text{SnAs}_4$ wurde mit 100 K/h auf 1023 K aufgeheizt, eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten und mit 10 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. $\text{K}_4\text{Ba}_2\text{PbAs}_4$ wurde unter sonst gleichen Bedingungen auf eine Maximaltemperatur von 773 K gebracht. Die graumetallisch glänzenden Reguli waren sehr spröde und wiesen muschelige Bruchflächen auf. Aus ihnen ließen sich schwarzmetallisch glänzende, in dünner Schicht rötlich durchscheinende Säulen isolieren, die sich an der Luft sofort mit nicht näher charakterisierten schwarzen Zersetzungsprodukten überziehen. Bereits bei der Darstellung der Verbindungen $\text{Na}_4\text{Sr}_2[\text{TiP}_4]$ und $\text{Na}_4\text{Eu}_2[\text{TiP}_4]$ wies J. Nuß darauf hin, daß schon geringe oxidische Verunreinigungen zur Bildung der Phasen $\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{P}_3)_3\text{O}$ bzw. $\text{Na}_3\text{Eu}_7(\text{P}_3)_3\text{O}$ führten [167].

Von lichtmikroskopisch ausgesuchten Einkristallen der Verbindungen $\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ und $\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ wurden Weißenberg-Aufnahmen ($\text{CuK}\alpha$) angefertigt, die das Reflexmuster eines hexagonalen Kristallgitters zeigten mit der Interferenzbedingung: Reflexe $(h\bar{h}0l)$ nur vorhanden für $l = 2n$. Die Gitterkonstanten beider Verbindungen wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Siemens P4 ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator) aus den Winkelwerten von 35 ($\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$) bzw. 51 ($\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$) hochindizierten Reflexen verfeinert. Anschließend wurde jeweils ein Sextant der Ewaldkugel im Bereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ vermessen. Gitterkonstanten und Symmetrie legten eine Isotypie zu $\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{P}_3)_3\text{O}$ [132] nahe. Ausgehend von den Lageparametern dieser Verbindung konnten die Atompositionen und anisotropen Auslenkungsparameter beider Verbindungen in der Raumgruppe $\text{P6}_3/\text{mcm}$ in wenigen Least-Squares-Zyklen auf R-Werte von 0,030 ($\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$) bzw. 0,035 ($\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$) verfeinert werden. Die Absorption wurde in beiden Fällen über ψ -Scans korrigiert. In Tabelle 4.31. und 4.32. finden sich die kristallographischen Daten und Angaben zu Datensammlung und Strukturbestimmung.

TABELLE 4.31. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von $\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ und $\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ (Standardabweichungen in Klammern).

Verbindung	$\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$	$\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$
Kristallsystem	hexagonal	
Raumgruppe	$P6_3/mcm$ (Nr. 193)	
Gitterkonstanten [pm]	a	957,2(3)
	c	1525,6(4)
VEZ [10^6 pm^3]		1210,6(6)
Z	2	
Kristallabmessungen [mm]	0,11 x 0,1 x 0,2	0,07 x 0,09 x 0,13
d_x röntg. [g cm^{-3}]	4,486	4,853
μ (MoK α) [mm^{-1}]		23,908
Diffraktometer	Siemens P4	(MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator)
Abtastung	ω - Scan	
	$-1 \leq h \leq 12$	$-1 \leq h \leq 12$
	$-12 \leq k \leq 1$	$-13 \leq k \leq 1$
	$-20 \leq l \leq 1$	$-1 \leq l \leq 21$
Verfeinerung	Full Matrix Least Squares auf der Basis F^2 (SHELXL-97 [149])	
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Absorption	
Absorptionskorrektur (ψ -Scan)	12 hkl, 864 ψ -Scans	28 hkl, 1008 ψ -Scans
verfeinerte Parameter	24	23
gemessene Reflexe	2443	2877
symmetrieunabhängige Reflexe	569	676
Reflexe F_o ($ F > 4 \sigma F $)	452	616
R (int)	0,066	0,042
R (F) ($F_o > 4 \sigma (F_o) / \text{alle } F_o$)	0,030 / 0,043	0,035 / 0,038
wR (F^2) ($F_o^2 > 4 \sigma (F_o^2) / \text{alle } F_o^2$)	0,064 / 0,070	0,083 / 0,085
Goodness of Fit (F^2)	1,052	1,161
Max. / min. Restelektronendichte [$\text{e}^- 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	0,89 / -1,08	1,27 / -2,38

TABELLE 4.32. Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [pm^2] von $\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ und $\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na1	4d 0,33333	0,66667	0	248(17)	248(17)	145(26)	0	0	124(8)
Sr1	4c 0,33333	0,66667	0,25	159(4)	159(4)	169(6)	0	0	80(2)
Na/Sr2 ^{a)}	12k 0,24044(9)	0	0,09798(6)	168(3)	157(4)	202(5)	0	-2(3)	79(2)
As1	6g 0,7372(1)	0	0,25	156(4)	226(6)	138(5)	0	0	113(3)
As2	12k 0,58492(8)	0	0,39178(5)	137(3)	163(4)	157(4)	0	6(3)	81(2)
O	2b 0	0	0	209(41)	209(41)	258(74)	0	0	104(20)
K1	4d 0,33333	0,66667	0	132(7)	132(7)	89(10)	0	0	66(3)
Ba1	4c 0,33333	0,66667	0,25	131(2)	131(2)	136(3)	0	0	66(1)
K/Ba2 ^{a)}	12k 0,24007(5)	0	0,10122(3)	151(2)	124(3)	179(3)	0	-3(2)	62(1)
As1	6g 0,7302(1)	0	0,25	132(3)	208(5)	123(5)	0	0	104(3)
As2	12k 0,58818(8)	0	0,38472(5)	128(3)	137(4)	164(3)	0	22(2)	69(2)
O	2b 0	0	0	248(47)	248(47)	440(93)	0	0	124(24)

a) Die Lagebesetzung ergibt sich zu $E1 : E2 = 2 : 10$.

4.6.1.2. Strukturbeschreibung

Die Anionenteilstruktur der Verbindungen $\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ und $\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ ist geprägt von trimeren Einheiten $[\text{As}_3]^{5-}$ und isolierten Ionen O^{2-} . Die $[\text{As}_3]^{5-}$ werden gebildet von As-Atomen zweier kristallographischer Lagen, die im Abstand von 246,4 pm (in beiden Verbindungen) miteinander verknüpft sind. Diese Bindungslänge stimmt gut mit der Summe der Kovalenzradien überein und ist gegenüber den in Verbindungen mit Hantelanionen $[\text{As}_2]^{4-}$ beobachteten Abständen von 251,9 pm und 255,2 pm in Sr_4As_3 [100], 252 pm und 257 pm in SrAs [72] bzw. 251,1 pm in $\text{Na}_2\text{Sr}_3\text{As}_4$ [136] leicht verkürzt. Die Bindungslängen in den Dimeren $[\text{As}_2]^{4-}$ der Verbindung $\text{Ba}_3\text{As}_2\text{O}$ (siehe Kapitel 4.6.3.) liegen dagegen mit 246,5 pm und 248,4 pm im Bereich der hier beobachteten Werte. Auch die Bindungslängen in den Viererketten $[\text{As}_4]^{6-}$ der Verbindung Sr_3As_4 [101] sind mit 248,3 pm und 254,8 pm länger als die hier gemessenen. In Verbindungen mit anionischen As-Netzen, wie sie für SrAs_3 [102] und BaAs_3 [115] beschrieben wurden, treten dagegen kürzere Abstände (SrAs_3 : 243,8 pm bis 246,6 pm, BaAs_3 : 245,0 pm bis 248,2 pm) auf. Der Bindungswinkel im Anion $[\text{As}_3]^{5-}$ beträgt $112,3^\circ$ ($\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$) bzw. $113,0^\circ$ ($\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$) und ist damit etwas kleiner als der in der Verbindung $\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{P}_3)_3\text{O}$ [132] von $114,0^\circ$, der Winkel in der Vierer-Einheit $[\text{As}_4]^{6-}$ in Sr_3As_4 [101] ist mit $116,3^\circ$ etwas größer. Zum Vergleich betragen die in den As-Netzen der binären Phasen SrAs_3 und BaAs_3 beobachteten Winkel für Atome gleicher Bindigkeit $102,7^\circ$ bzw. $104,8^\circ$.

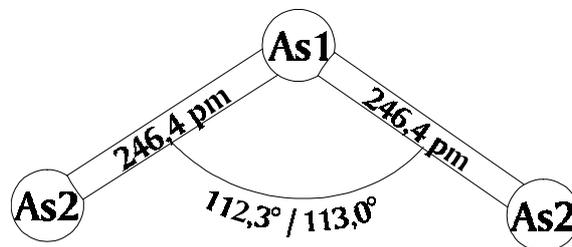


ABBILDUNG 4.42. Anion $[\text{As}_3]^{5-}$ in der Kristallstruktur der Verbindungen $\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ und $\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$, die Bindungslänge stimmt in beiden Verbindungen überein, der Bindungswinkel ist angegeben für $\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}/\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$.

Die zweibindigen As-Atome (As1) - also die Schwerpunkte der Dreiereinheiten - liegen in zwei Ebenen senkrecht [001] mit $z = 0,25$ und $z = 0,75$, die einbindigen jeweils auf Deckung zueinander in parallelen Ebenen darüber und darunter. Es resultieren also zwei Dreierschichtpakete, die die Trimeren enthalten und versetzt zueinander positioniert sind. Diese Segmente werden durch Schichten von Na- und Oxid-Ionen getrennt (Abbildung 4.43.). Innerhalb eines Segments werden die Anionen zunächst durch Sr-Kationen separiert, die in c -Richtung in Höhe der As1-Atome und in der Ebene senkrecht c deckungsgleich mit den Na-Ionen liegen. Die Kationen der mit Na und Sr gemischt besetzten Lage sind nur wenig aus der Ebene der As2-Atome in Richtung der Oxid-Ionen verschoben (Abbildung 4.43.).

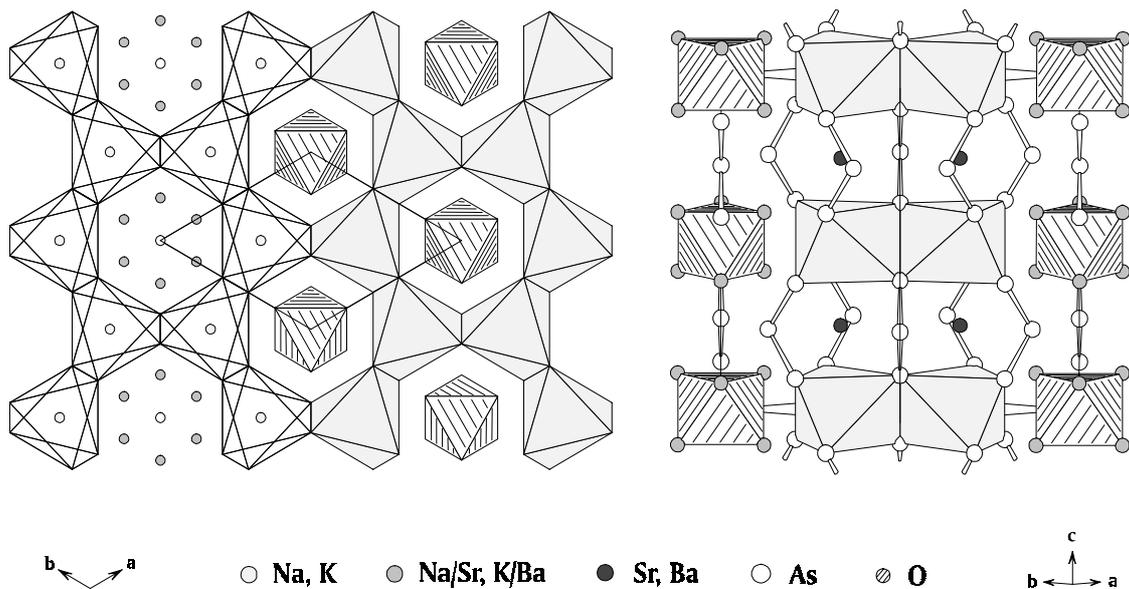


ABBILDUNG 4.43. Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ und $\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ in Polyederdarstellung, LINKS: Blick auf die Schicht in Höhe $z = -0,15$ bis $0,15$ mit (E1) As_6 -Oktaedern (hellgrau) und $\text{O}(\text{E1}/\text{E2})_2$ -Oktaeder (schraffiert), RECHTS: Blick in Richtung [110], Polyeder wie links.

Die Na-Ionen zentrieren verzerrte trigonale Antiprismen von As2-Atomen mit sechs gleichen Abständen von As2-Na 313,1 pm bzw. As2-K 338,2 pm. Die Verzerrung rührt daher, daß die Dreiecksebenen nicht vollständig in anti-Stellung sitzen, die Kantenlängen dieses Polyeders betragen für $\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}/\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ 469,9 pm/500,4 pm in der Basis und 347,9 pm/390,1 pm auf der Seite. Diese Antiprismen sind über jeweils drei gemeinsame Kanten zu einem Netz verknüpft (Abbildung 4.43.)

Die Kationen der gemischt besetzten Lage weisen eine verzerrt tetraedrische Koordination durch As2-Atome auf (Na/Sr-As2: 310,9 pm, 2 x 325,8 pm, 336,7 pm, K/Ba-As2: 333,9 pm, 2 x 343,6 pm, 368,9 pm), die durch ein Oxid-Ion ($\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$: 258,8 pm, $\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$: 276,9 pm) und zwei weitere As1 ($\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$: 316,1 pm, $\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$: 334,2 pm) zu einer verzerrten pentagonalen Bipyramide ergänzt wird (Abbildung 4.44.). Sechs dieser Polyeder sind über ihre Flächen so aneinander kondensiert, daß sie die gemeinsame Oxid-Spitze umschließen.

Für das Oxid-Ion resultiert die Sphäre eines gestauchten Oktaeders von (E1/E2)2-Kationen, also den Kationen der gemischt besetzten Lage, in gleichmäßigem Abstand von 258,8 pm ($\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$) bzw. 276,9 pm ($\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$). Die Polyederkanten sind in c-Richtung mit 375,5 pm bzw. 398,0 pm ($\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}/\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$) gegenüber denen in der Basis von 356,4 pm bzw. 385,0 pm ($\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}/\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$) etwas verkürzt.

Die Kationen (E2)1 in der Ebene der As1-Atome nehmen in c-Richtung die Positionen zwischen den (E1)-zentrierten Antiprismen ein und werden ihrerseits von drei Anionen $[\text{As}_3]^{5-}$ umgeben. Daraus resultiert eine trigonal prismatische As2-Koordination mit stark

verschobenen As1-Überkappungen auf allen Seitenflächen (Abbildung 4.44.). In $\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ sind die überkappenden Pnictidatome 336,8 pm (3x) und die Prismenatome 339,8 pm (6x) entfernt, in $\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ 353,4 pm (3x) und 354,6 pm (6x).

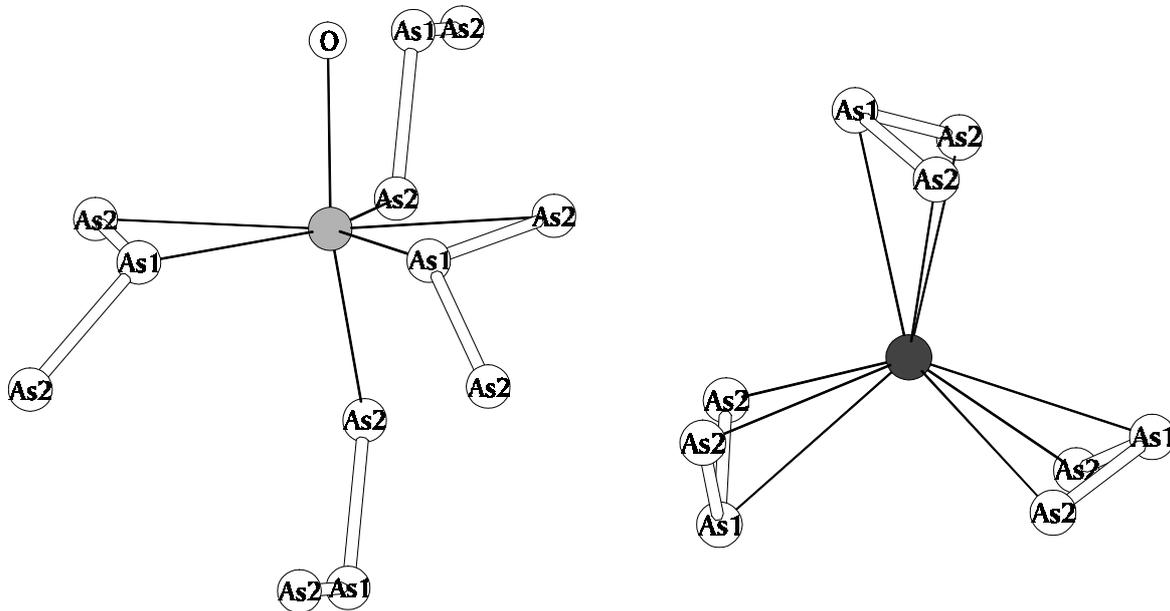


ABBILDUNG 4.44. Koordinationspolyeder der Kationen (E1/E2)2 (LINKS) und (E2)1 (RECHTS).

Die Pnictogenatome ihrerseits zeigen zwei verschiedene Koordinationssphären (Abbildung 4.45.). As1 ist trigonal prismatisch umgeben von vier Atomen der gemischt besetzten Lage (E1/E2)2 ($\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$: 316,1 pm, $\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$: 334,2 pm) und zwei Erdalkalimetall-Kationen ($\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$: 336,8 pm, $\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$: 353,4 pm). Zwei Seitenflächen dieses Polyeders sind zusätzlich mit dem kovalent gebundenen As2 (beide Verbindungen: 246,4 pm) überkappt. Die Atome der Lage As2 besitzen eine quadratisch antiprismatische Sphäre, die von vier Atomen der Lage (E1/E2)2 ($\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$: 310,9 pm bis 336,7 pm, $\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$: 333,9 pm bis 368,9 pm) sowie je zwei Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Kationen (Na-As: 313,1 pm, Sr-As: 339,8 pm; K-As: 338,3 pm, Ba-As: 354,6 pm) gebildet wird. Die Koordination wird vervollständigt durch ein As1 über einer Basisfläche (in beiden Verbindungen: 246,4 pm), die zweite Basisfläche wird in deutlich größerem Abstand von einem weiteren As2 ($\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$: 347,9 pm, $\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$: 390,1 pm) überkappt. Die wichtigsten Abstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 4.33. zusammengefasst.

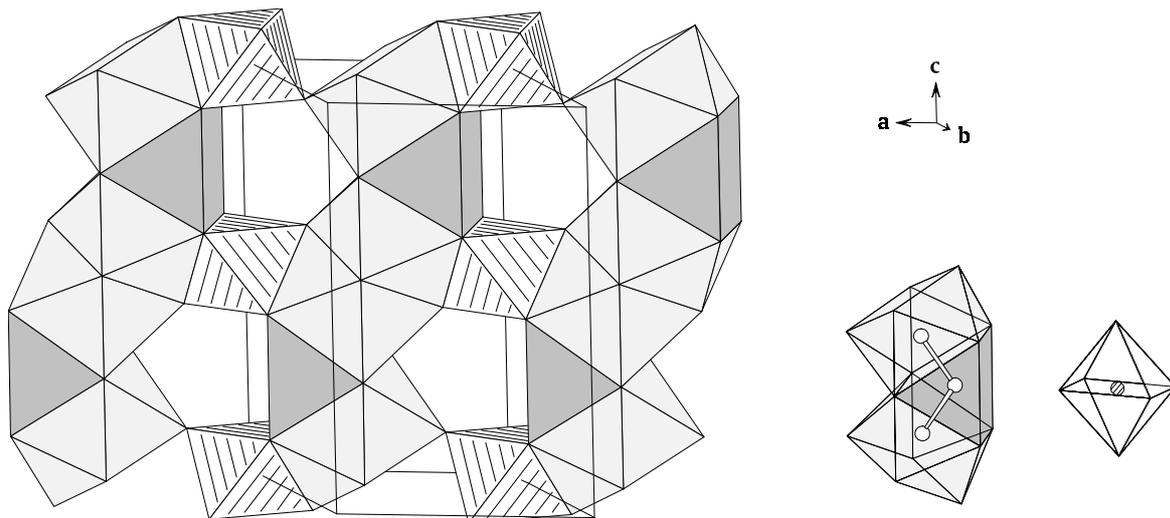


ABBILDUNG 4.45. Koordinationspolyeder der Anionen $[\text{As}_3]^{5-}$ und O^{2-} : As1 (dunkelgrau), As2 (hellgrau), O^{2-} (schraffiert).

TABELLE 4.33. Wichtige Abstände [pm] und Bindungswinkel [$^\circ$] in der Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ und $\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ (Standardabweichungen in Klammern).

		$\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$	$\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$	
(E1)1	- As2	313,05(6)	338,24(8)	6x
	- (E2)1	360,87(5)	381,39(9)	2x
(E2)1	- As1	336,83(9)	353,4(1)	3x
	- As2	339,83(6)	354,58(9)	6x
	- (E1)1	360,87(5)	381,39(9)	2x
(E1/E2)2	- O	258,83(9)	276,86(8)	
	- As2	310,9(1)	333,9(1)	
	- As1	316,12(8)	334,19(9)	2x
	- As2	325,78(8)	343,6(1)	2x
	- As2	336,7(1)	368,9(1)	
As1	- As2	246,4(1)	246,4(1)	2x
	- (E1/E2)2	316,12(8)	334,19(9)	4x
	- (E2)1	336,84(9)	353,4(1)	2x
As2	- As1	246,4(1)	246,4(1)	
	- (E1/E2)2	310,9(1)	333,9(1)	
	- (E1)1	313,06(6)	338,25(8)	2x
	- (E1/E2)2	325,78(8)	343,6(1)	2x
	- (E1/E2)2	336,7(1)	368,9(1)	
	- (E2)1	339,83(6)	354,58(9)	2x
O	- (E1/E2)2	258,83(9)	276,87(8)	6x
As2 - As1 - As2		112,30(5)	113,04(6)	

4. 6. 2. Die Verbindungen $\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ und $\text{KBa}_4\text{Bi}_3\text{O}$

4. 6. 2. 1. Darstellung und Kristallstrukturbestimmung

Einzelne Kristalle der Verbindungen $\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ und $\text{KBa}_4\text{Bi}_3\text{O}$ wurden aus quaternären Proben zur Darstellung der Phasen $\text{K}_4\text{Ba}_2[\text{SnSb}_4]$ und $\text{K}_4\text{Ba}_2[\text{SnBi}_4]$ isoliert (siehe Kapitel 4.4.1.). Die schwarzmetallisch glänzenden Reguli enthielten neben den säulig wachsenden Kristallen der Antimonido- bzw. Bismutidostannate solche mit tafeligem Habitus, die den Oxid-haltigen Phasen $\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ und $\text{KBa}_4\text{Bi}_3\text{O}$ entsprachen.

Die Verbindungen $\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ und $\text{KBa}_4\text{Bi}_3\text{O}$ ließen sich auch aus den Elementen und Sb_2O_3 bzw. Bi_2O_3 darstellen, die unter Argon in stöchiometrischen Anteilen (Einwaage: 1,2 mmol) in Korundfingertiegel eingewogen und in Stahllautoklaven dicht verschlossen wurden. Die Proben wurden im Silitrohröfen mit 100 K/h auf 1023 K erhitzt, eine Stunde bei dieser Temperatur belassen und mit 10 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Verbindungen entstehen nahezu phasenrein in Form dunkelmetallisch glänzender Reguli mit muschligem Bruch. Das Röntgenpulverdiagramm der Probe $\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ zeigt nur wenige schwache Fremdlinien, die auf die Verbindung Ba_5Sb_4 [7] zurückzuführen sind (Abbildungen 4.46. und 4.47).

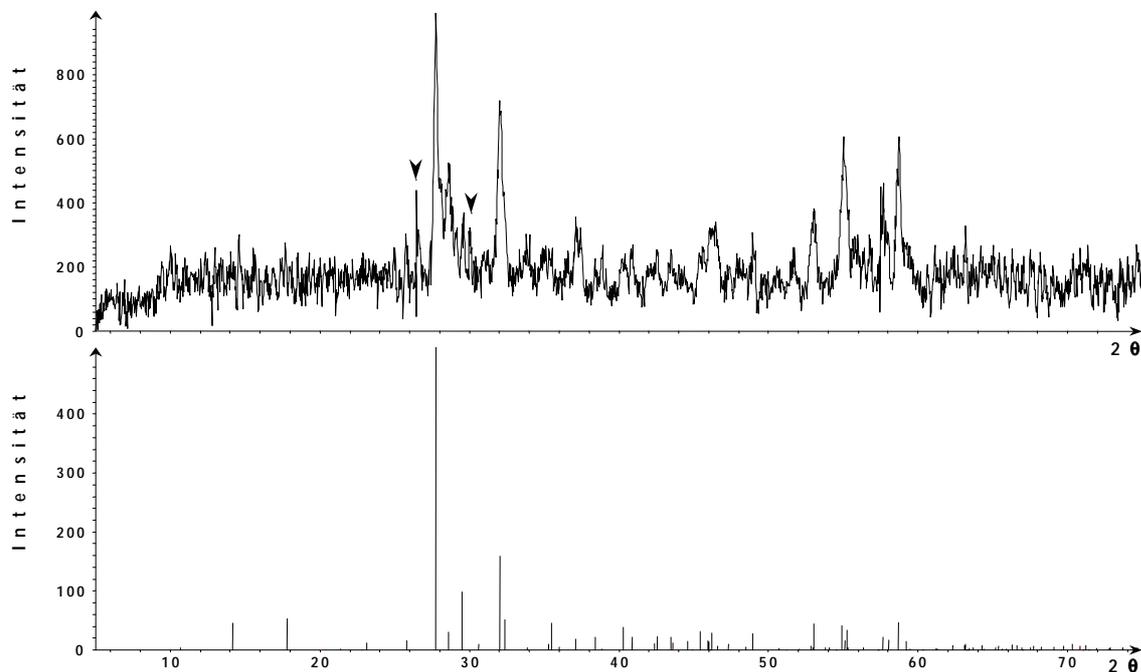


ABBILDUNG 4.46. Das Röntgenpulverdiagramm ($\text{CuK}\alpha_1$) der Probe $\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ (oben) verglichen mit dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm der Verbindung $\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ (unten). Pfeile: Verunreinigung der Probe durch Ba_5Sb_4 .

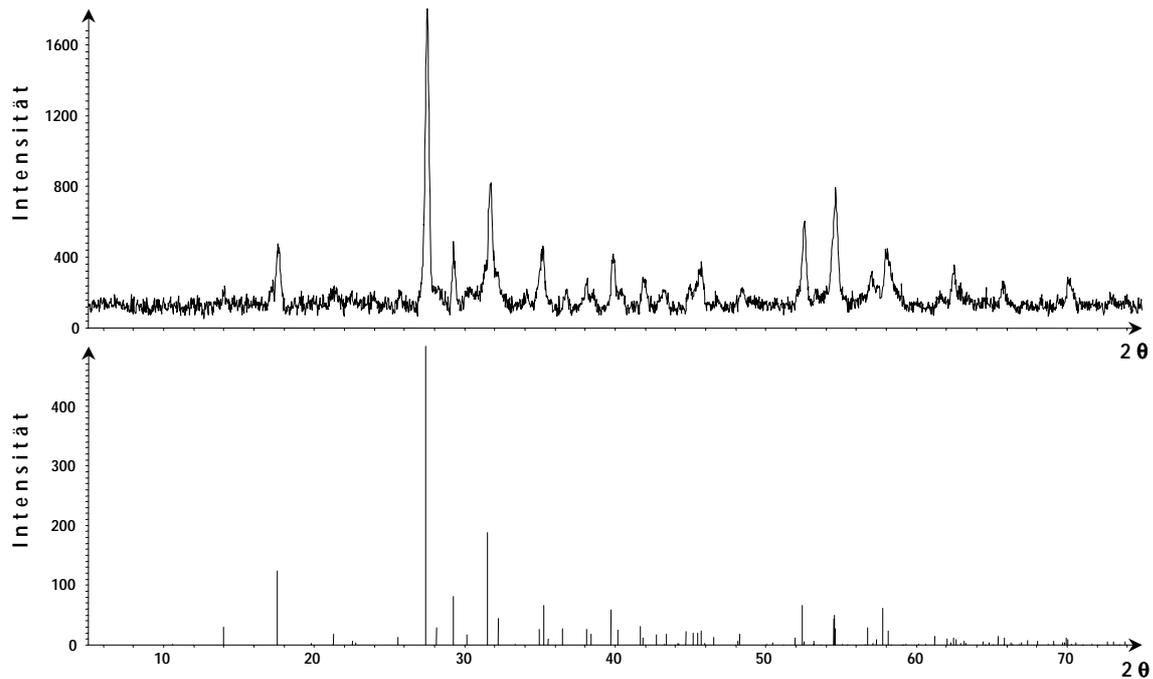


ABBILDUNG 4.47. Das Röntgenpulverdiagramm ($\text{CuK}\alpha_1$) der Probe $\text{KBa}_4\text{Bi}_3\text{O}$ (oben) verglichen mit dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm der Verbindung $\text{KBa}_4\text{Bi}_3\text{O}$ (unten).

Beide Verbindungen zersetzen sich an offener Luft innerhalb einiger Minuten zu grauen, nicht näher charakterisierten Pulvern, sind aber unter trockenem, schwerem Paraffinöl über mehrere Tage ohne merkliche Zersetzung zu handhaben.

Zur Strukturbestimmung geeignete Einkristalle wurden über Präzessionsaufnahmen ($\text{MoK}\alpha$) ausgewählt. Diese zeigten ein innenzentriertes Gitter der Laue-Klasse $4/mmm$ mit der zusätzlichen Interferenzbedingung: Reflexe $(0kl)$ nur vorhanden für $l = 2n$. Die Gitterparameter wurden aus den Winkelwerten von 54 ($\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$) bzw. 35 ($\text{KBa}_4\text{Bi}_3\text{O}$) Reflexen an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Siemens P4 ($\text{MoK}\alpha$, Graphitmonochromator) optimiert und zwei symmetrieunabhängige Segmente im Bereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ vermessen, über symmetrieäquivalente Reflexe gemittelt und die üblichen geometrischen Korrekturen durchgeführt. Die Absorption wurde über ψ -Scans ($\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$) bzw. DIFABS [152] ($\text{KBa}_4\text{Bi}_3\text{O}$) berücksichtigt. Die Strukturbestimmung von $\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ führte zunächst zu einem Modell, das einer Ordnungsvariante des

TABELLE 4.34. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturlösung von $\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ und $\text{KBa}_4\text{Bi}_3\text{O}$ (Standardabweichungen in Klammern).

Verbindung	$\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$	$\text{KBa}_4\text{Bi}_3\text{O}$
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	I4/mcm (Nr. 140)	
Gitterkonstanten [pm]	a	896,8(2)
	c	1666,4(3)
VEZ [10^6 pm^3]		1340,1(4)
Z	4	
Kristallabmessungen [mm]	0,04 x 0,1 x 0,15	0,09 x 0,09 x 0,09
d_x röntg. [g cm^{-3}]	4,985	6,104
μ (MoK α) [mm^{-1}]		51,067
Diffraktometer	Siemens P4 (MoK α -Strahlung, Graphit-monochromator)	
Abtastung	ω - Scan	
Meßbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$	$-12 \leq h \leq 1$	$-1 \leq h \leq 12$
	$-9 \leq k \leq 9$	$-1 \leq k \leq 12$
	$-1 \leq l \leq 23$	$-1 \leq l \leq 23$
Lösung der Struktur	Direkte Methoden (SHELXS-97 [147])	
Verfeinerung	Full Matrix Least Squares auf der Basis F^2 (SHELXL-97 [149])	
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Absorption	
Absorptionskorrektur	ψ -Scan: 12 hkl, 864 ψ -Scans	DIFABS[152]
verfeinerte Parameter	17	17
gemessene Reflexe	1213	1297
symmetrieunabhängige Reflexe	534	550
Reflexe F_o ($ F > 4\sigma F $)	498	504
R (int)	0,1577	0,0623
R (F) ($F_o > 4\sigma(F_o) / \text{alle } F_o$)	0,039 / 0,043	0,036 / 0,041
wR (F^2) ($F_o^2 > 4\sigma(F_o^2) / F_o^2$)	0,097 / 0,099	0,086 / 0,089
Goodness of Fit (F^2)	1,208	1,125
Max./min. Restelektronendichte [$e^- 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	1,47 / -3,39	2,86 / -4,92
Hinterlegungs-Nr. CSD [151]	410747	409487

Cr_3B_3 -Typs [168] mit geordneter Verteilung der Kationen entsprach ($R(F) = 0,055$, $wR(F^2) = 0,142$). Die Differenzfouriersynthese zeigte eine deutliche Restelektronendichte (max./min. = $16,69/-3,54 e \text{ \AA}^{-3}$) auf der kristallographischen Lage 4b. Bei Besetzung dieser Position mit Sauerstoff fielen die R-Werte auf $R(F) = 0,039$ und $wR(F^2) = 0,099$. Die Daten der Verbindung $\text{KBa}_4\text{Bi}_3\text{O}$ ließen sich ausgehend von den Strukturdaten für $\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ auf einen R-Wert von 0,036 verfeinern. In Tabelle 4.34. und 4.35. sind die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturverfeinerung von $\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ und $\text{KBa}_4\text{Bi}_3\text{O}$ zusammengefaßt.

TABELLE 4.35. Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [pm^2] von $\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ und $\text{KBa}_4\text{Bi}_3\text{O}$ (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
K 4c	0	0	0	165(10)	165(10)	450(30)	0	0	0
Ba 16l	0,15906(4)	0,65906(4)	0,15415(3)	193(2)	193(2)	121(3)	-7(1)	-7(1)	-17(2)
Sb1 8h	0,61610(6)	0,11610(6)	0	168(3)	168(3)	124(4)	0	0	-15(3)
Sb2 4a	0	0	0,25	175(3)	175(3)	197(6)	0	0	0
O 4b	0	0,5	0,25	170(30)	170(30)	250(70)	0	0	0
K 4c	0	0	0	18(15)	18(15)	393(38)	0	0	0
Ba 16l	0,15599(6)	0,65599(6)	0,15465(4)	28(3)	28(3)	14(3)	-3(2)	-3(2)	-16(2)
Bi1 8h	0,62273(5)	0,12273(5)	0	21(2)	21(2)	9(3)	0	0	-18(2)
Bi2 4a	0	0	0,25	8(3)	8(3)	79(4)	0	0	0
O 4b	0	0,5	0,25	22(48)	22(48)	0(68)	0	0	0

4. 6. 2. 2. Strukturbeschreibung

In den quaternären Verbindungen $\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ und $\text{KBa}_4\text{Bi}_3\text{O}$ stehen den Anionen neun Ladungen zur Verfügung. Die Kristallstruktur der isotypen Phasen ist charakterisiert durch eine Anionenteilstruktur, in der $[\text{Sb}_2]^{4-}/[\text{Bi}_2]^{4-}$ -Hanteln neben isolierten $\text{Sb}^{3-}/\text{Bi}^{3-}$ und O^{2-} -Ionen auftreten und eine geordnete Kationenteilstruktur bilden. Die Dimeren $[(\text{E}15)_2]^{4-}$ (Lage (E15)1) sind in Ebenen senkrecht $[001]$ alternierend in Richtung $[110]$ und $[\bar{1}\bar{1}0]$ ausgerichtet (Abbildung 4.48.). Die Bindungslänge von 289,8 pm für das $[\text{Sb}_2]^{4-}$ -Anion entspricht der in den Verbindungen Ba_5Sb_4 (Sb - Sb: 288,5 pm) [7] und $\text{K}_2\text{Ba}_3\text{Sb}_4$ (Sb - Sb: 285,6 pm und 289,9 pm, siehe Kapitel 4.5.4.). Im Bismutid wird ein Bi-Bi-Abstand von 311,3 pm beobachtet, der mit dem im Element von 307,1 pm [169] vergleichbar ist. Das Koordinationspolyeder um die Hantel wird aus je zwei zweifach überkappten trigonalen Prismen gebildet, die eine Vierecksfläche gemeinsam haben ($\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$: 6 Ba 354,7 pm bis 379,7 pm, 2 K 353,9 pm, $\text{KBa}_4\text{Bi}_3\text{O}$: 6 Ba 360,3 pm bis 381,0 pm, 2 K 355,8 pm). Die isolierten $\text{Sb}^{3-}/\text{Bi}^{3-}$ (Lage E(15)2) sitzen jeweils im Zentrum eines quadratischen Antiprismas von Ba (Sb-Ba: 368,1 pm, Bi-Ba: 374,1 pm), dessen Vierecksflächen mit K überkappt sind. Die O^{2-} -Anionen besetzen die tetraedrischen Lücken zwischen den Antiprismen (Abbildung 4.48.). Der Abstand Ba-O von 254,4 pm ($\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$) bzw. 253,7 pm ($\text{KBa}_4\text{Bi}_3\text{O}$) ist deutlich kürzer als die Summe der Ionenradien (274 pm für KZ [6])[160], ist jedoch vergleichbar mit den Daten der Kristallstruktur von $\text{Ba}_{10}\text{Ge}_7\text{O}_3$ [170], in der Sauerstoff verzerrt tetraedrisch von Ba im Abstand 257 pm (2x) und 279 pm (2x) koordiniert ist.

Die K-Atome zentrieren stark elongierte Sb/Bi-Oktaeder (4 x 353,9pm/355,8 pm und 2 x 414,8pm/416,6 pm); um die Ba spannen die Sb bzw. Bi eine verzerrte vierseitige

Pyramide auf, die durch ein O-Atom über der Basisfläche zum verzerrten Oktaeder vervollständigt wird. Die wichtigsten Abstände in den Strukturen von $\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ und $\text{KBa}_4\text{Bi}_3\text{O}$ sind in Tabelle 4.36. zusammengefaßt.

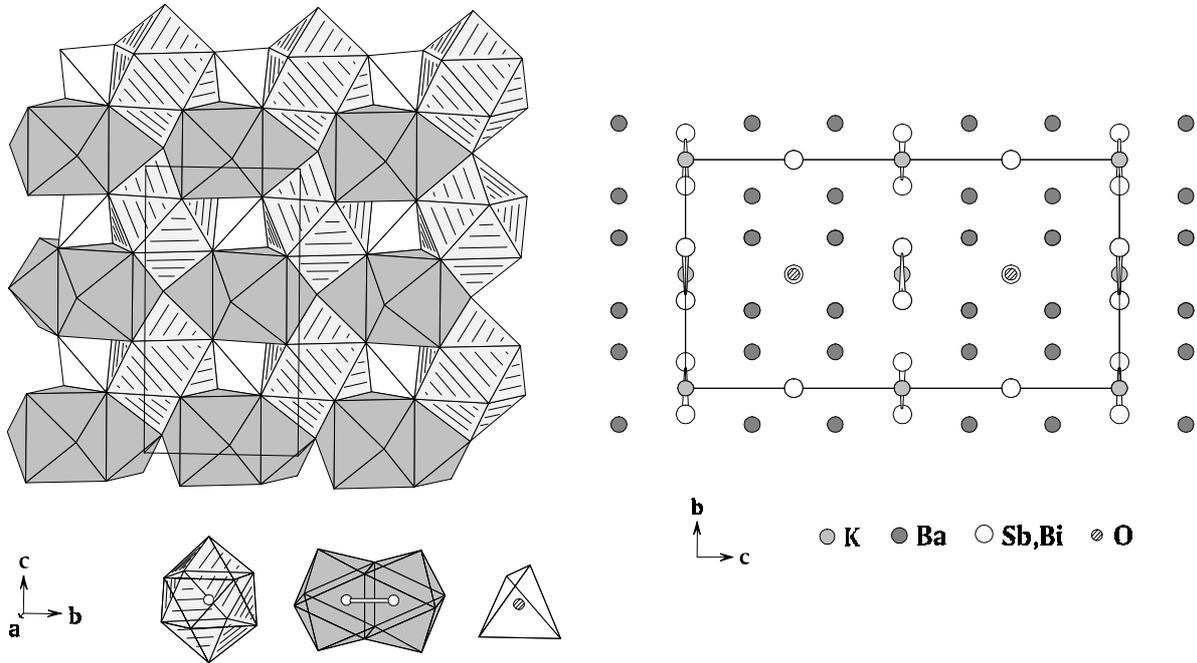


ABBILDUNG 4.48. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$, LINKS: Koordination der Anionen in Polyederdarstellung: $[\text{Sb}][\text{Ba}/\text{K}]_{10}$ (hellgrau), $[\text{Sb-Sb}][\text{Ba}/\text{K}]_{12}$ (dunkelgrau), OBa_4 (weiß), RECHTS: Projektion der Elementarzelle auf die b, c-Ebene.

TABELLE 4.36. Wichtige Abstände [pm] in der Kristallstruktur von $\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ und $\text{KBa}_4\text{Bi}_3\text{O}$ (Standardabweichungen in Klammern).

		$\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$	$\text{KBa}_4\text{Bi}_3\text{O}$	
K	- (E15)1	353,92(7)	355,77(7)	4x
	- (E15)2	414,84(4)	416,60(6)	2x
Ba	- O	254,36(6)	253,73(8)	
	- (E15)1	354,72(7)	360,25(8)	2x
	- (E15)2	368,12(6)	374,14(6)	2x
	- (E15)1	379,69(8)	381,0(1)	
(E15)1	- (E15)1	289,8(2)	311,3(1)	
	- K	353,92(7)	355,77(7)	2x
	- Ba	354,72(7)	360,25(8)	4x
	- Ba	379,69(8)	381,0(1)	2x
(E15)2	- Ba	368,12(6)	374,14(6)	8x
	- K	414,84(4)	416,60(6)	2x
O	- Ba	254,36(6)	253,72(8)	4x

4. 6. 3. Die Verbindung Ba₃As₂O

4. 6. 3. 1. Darstellung und Kristallstrukturbestimmung

Leistenförmige schwarzmetallisch glänzende Kristalle der Verbindung Ba₃As₂O konnten als Beiprodukt aus einer quaternären Probe mit einem Elementverhältnis: K : Ba : Sn : As = 4 : 2 : 1 : 4 isoliert werden, die bei 1023 K (Aufheizrate: 100 K/h, Haltezeit: 1 h, Abkühlrate: 10 K/h) unter Argon aufgeschmolzen wurde (siehe Kapitel 4.4.1.). Die Kristalle zersetzten sich an der Luft sofort zu einem grauen, nicht näher charakterisierten Pulver. Ein lichtmikroskopisch ausgewählter Kristall zeigte auf Weißenbergaufnahmen (CuK_α) die Reflexe eines primitiven Gitters tetragonaler Symmetrie. Die Gitterkonstanten wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer Philips PW1100 (STOE-Umbau, MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator) aus den Winkelwerten von 25 ausgesuchten Reflexen verfeinert und anschließend die Intensitäten der Reflexe eines Quadranten im Bereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$

TABELLE 4.37. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von Ba₃As₂O (Standardabweichungen in Klammern).

Kristallsystem	Ba ₃ As ₂ O
Raumgruppe	orthorhombisch
Gitterkonstanten [pm]	Pbam (Nr. 55)
	a 1164,0(1)
	b 1164,0(1)
	c 503,2(2)
VEZ [10 ⁶ pm ³]	681,7(3)
Z	4
Kristallabmessungen [mm]	0,05 x 0,08 x 0,12
d _x röntg. [g cm ⁻³]	5,630
μ (MoK _α) [mm ⁻¹]	
Diffraktometer	Philips PW1100 (Stoe-Umbau), MoK _α -Strahlung, Graphitmonochromator
Abtastung	ω / 2 θ - Scan
	-11 ≤ h ≤ 11
Meßbereich 5° ≤ 2 θ ≤ 60°	0 ≤ k ≤ 16
	0 ≤ l ≤ 7
Lösung der Struktur	Direkte Methoden (SHELXS-97 [147])
Verfeinerung	Full Matrix Least Squares auf der Basis F ² (SHELXL-97 [149])
Korrekturen	Lorentz, Polarisierung, Absorption (ψ-Scan: 44 hkl, 792 ψ-Scans)
verfeinerte Parameter	38
gemessene Reflexe	1103
symmetrieunabhängige Reflexe	587
Reflexe F _o (F > 4 σ F)	496
R (int)	0,017
R (F) (F _o > 4 σ (F _o) / alle F _o)	0,032 / 0,039
wR (F ²) (F _o ² > 4 σ (F _o ²) / alle F _o ²)	0,077 / 0,081
Goodness of Fit	1,032
Max. / min. Restelektronendichte [e ⁻ 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	0,83 / -2,08

vermessen. Die Interferenzbedingungen: Reflexe (0 k l) nur vorhanden für $k = 2n$ und (h 0 l) für $h = 2n$ sind mit keiner Raumgruppe im tetragonalen System vereinbar. Im orthorhombischen System führen sie zu den möglichen Raumgruppen Pbam und Pba2. In Pbam konnte die Struktur nach Berücksichtigung einer Verzwilligung mit einem gleich großen, in z invertierten und in x, y um 90° gedrehten Individuum (Matrix: $010\ 100\ 00\bar{1}$ mit einem Anteil von 47,9 %) bis zu einem R-Wert von 0,032 verfeinert werden. Die Absorption wurde mittels ψ -Scans korrigiert. Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung und -verfeinerung sind in Tabelle 4.37. und 4.38. wiedergegeben.

TABELLE 4.38. Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [pm^2] von $\text{Ba}_3\text{As}_2\text{O}$ (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ba1	4h 0,0125(2)	0,3217(2)	0,5	177(8)	86(8)	150(7)	0	0	21(4)
Ba2	4h 0,3207(2)	0,4972(8)	0,5	107(10)	192(9)	116(7)	0	0	-8(4)
Ba3	4g 0,2560(2)	0,2524(4)	0,0	130(10)	131(10)	131(4)	0	0	-14(7)
As1	4g 0,0072(4)	0,1056(3)	0,0	133(15)	80(13)	163(18)	0	0	2(6)
As2	4g 0,3934(3)	0,0057(5)	0,0	78(15)	162(16)	160(18)	0	0	12(6)
O	4h 0,238(2)	0,276(2)	0,5	200(73)	596(128)	141(61)	0	0	160(82)

4. 6. 3. 2. Strukturbeschreibung

Die Verbindung $\text{Ba}_3\text{As}_2\text{O}$ weist wie die Phasen $\text{KBa}_4(\text{E15})_3\text{O}$ (mit $\text{E15} = \text{Sb}, \text{Bi}$, siehe Kapitel 4.6.2.) dimere Anionen $[\text{As}_2]^{4-}$ neben O^{2-} -Ionen auf. Die isolierten Pnictid-Ionen fehlen. In der Struktur treten zwei As-Lagen auf, die nur untereinander Dimere ausbilden. Die Bindungslänge beträgt für die As1-As1-Hantel 246,5 pm und für die As2-As2-Einheit 248,5 pm. Diese Abstände liegen im Bereich der Summe der Kovalenzradien und sind etwas kürzer als die, die für entsprechende Einheiten in anderen binären Phasen wie Sr_4As_3 (251,9 pm und 255,2 pm) [100] oder SrAs (252 pm und 257 pm) [72] beobachtet werden. Analog zu den Hantel-Anionen in den zuvor beschriebenen Verbindungen ist jedes Atom der As_2 -Einheit verzerrt trigonal prismatisch von sechs Ba im Abstand von 345,5 pm bis 355,8 pm (As1) bzw. 348,1 pm bis 354,3 pm (As2) umgeben. Zwei weitere Kationen überkappen die Seitenflächen des Prismas in etwas kürzerem Abstand (As1 - Ba3: 335,9 pm und 336,2 pm, As2 - Ba3: 328,8 pm und 342,2 pm). Über die verbleibende Vierecksfläche erfolgt die Verknüpfung mit einer ebensolchen Einheit zum Dimeren.

In der Struktur liegen alle Dimeren in der a, b-Ebene. Die Hanteln As1-As1 sind in Richtung [010] nahezu senkrecht zu den von As2 gebildeten Einheiten ausgerichtet (Abbildung 4.49.). In derselben Ebene werden die As₂-Anionen separiert von Ba3-Atomen. Diese Schichten sind abwechselnd mit solchen gebildet von Barium und Sauerstoff deckungsgleich in c-Richtung gestapelt. Daraus resultiert für die As₂Ba₁₂-Polyeder in derselben Richtung eine Verknüpfung über die Basisflächen, so daß (As1)₂-Polyederstränge neben (As2)₂-Strängen liegen. Die oktaedrischen Zwischenräume sind vollständig mit Sauerstoff besetzt, wodurch ein dreidimensionales Netzwerk von eckenverknüpften OBa₆-Einheiten entsteht. Die O²⁻-Ionen sind in der a, b-Ebene auf eine Oktaederkante hin ausgelenkt, so daß sich für das Anion eine erste, kleinere Koordinationssphäre von vier Ba im Abstand 253,9 pm bis 275 pm ergibt. Die beiden zum Oktaeder vervollständigenden Kationen sind 331 pm und 338 pm entfernt. Eine ähnliche verzerrt tetraedrische Koordination wird für das Oxid-Ion in der Struktur von Ba₁₀Ge₇O₃ [170] beschrieben, das von Ba im Abstand 257 pm (2x) und 279 pm (2x) umgeben ist.

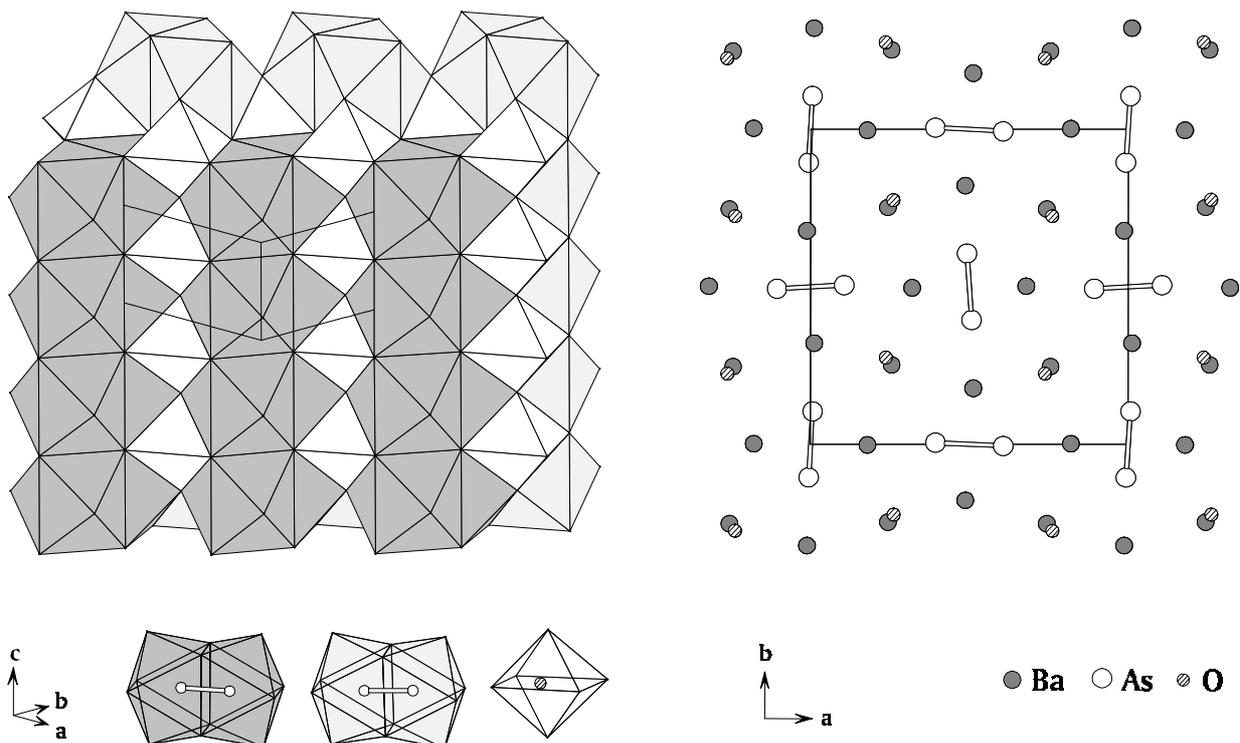


ABBILDUNG 4.49. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Ba₃As₂O LINKS: Koordination der Anionen in Polyederdarstellung, [As₂-As₂][Ba]₁₂ (hellgrau), [As₁-As₁][Ba]₁₂ (dunkelgrau), OBa₆-Oktaeder (weiß), RECHTS: Projektion der Elementarzelle mit Blickrichtung [001].

Für die Ba-Kationen der Positionen Ba1 und Ba2 ergibt sich eine trigonal prismatische Koordination durch As-Atome beider kristallographischer Lagen (345,5 pm bis 355,8 pm, Abbildung 4.50.). Diese Polyeder sind auf zwei Seitenflächen zusätzlich mit O-Atomen im Abstand von 268 pm und 338 pm überkappt. Über je zwei Dreiecksflächen dieser Überkappungen finden sich Ba3 im Abstand von Ba1-Ba3: 387,4 pm (2x) und 399,9 pm (2x) bzw. Ba2-Ba3: 387,5 pm (2x) und 399,5 pm (2x). Über der dritten Seitenfläche des trigonalen Prismas, die durch die sie begrenzenden As₂-Einheiten sehr schmal ist, sitzt ein weiteres Ba im Abstand von 416,1 pm (Ba1 - Ba1) bzw. 417,4 pm (Ba2 - Ba2). Die Atome der Lage Ba3 sind quadratisch planar von zwei As1 (335,9 pm und 336,2 pm) und zwei

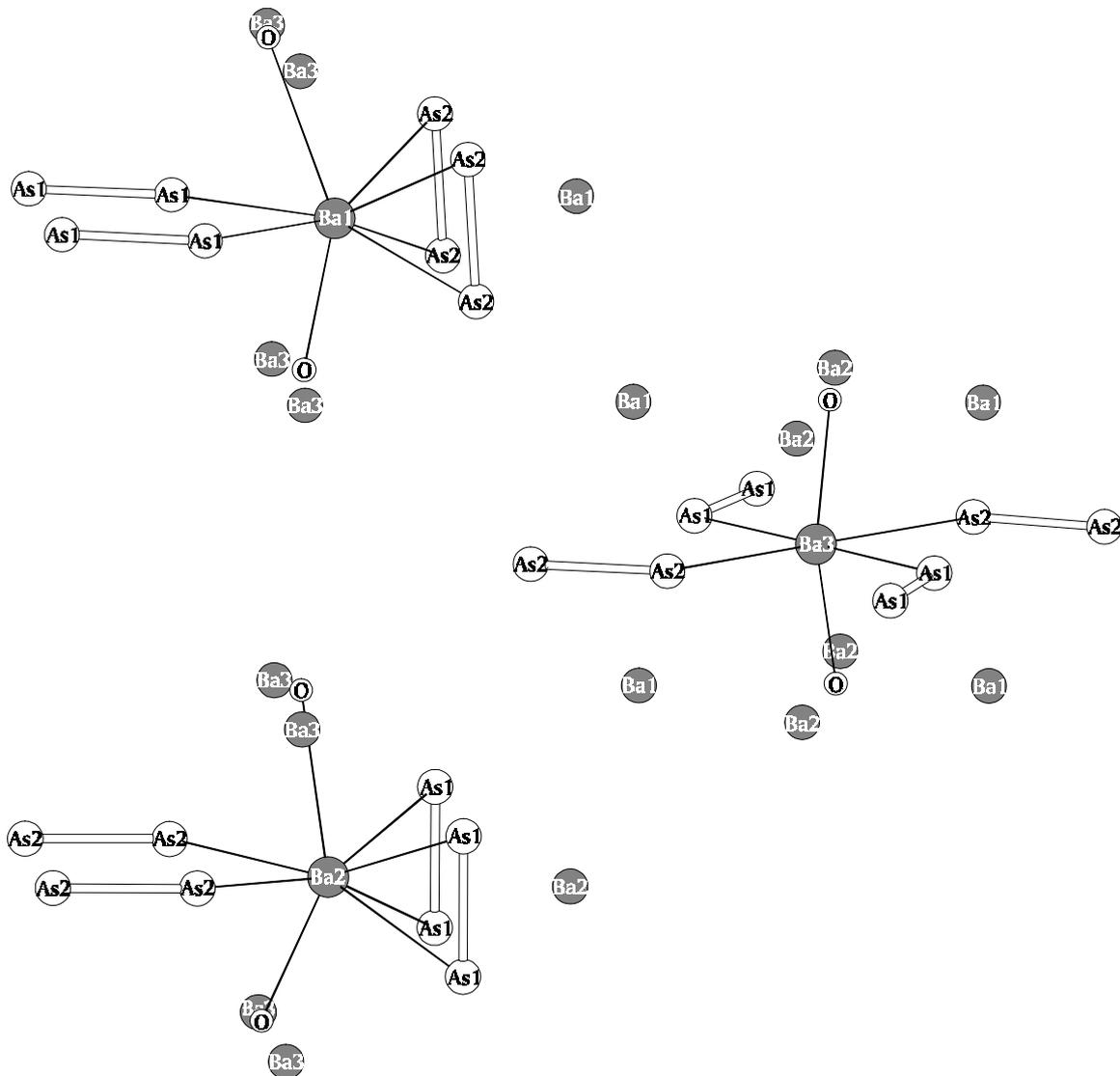


ABBILDUNG 4.50. Koordination der Kationen Ba1, Ba2 und Ba3, durchgezogene Linien bezeichnen koordinierende Abstände, zusätzlich sind Ba-Kationen der nächsten Sphäre berücksichtigt.

As2 (328,8 pm und 342,2 pm) umgeben, die untereinander keine Bindungen ausgebildet haben (Abbildung 4.50.). Das Kation befindet sich genau in der Mitte dieser Ebene. Zwei Sauerstoffatome im Abstand von 253,9 pm ergänzen die Ba-Sphäre zum verzerrten Oktaeder - der Winkel am Zentralatom O-Ba-O beträgt 164,7°. Über den Flächen dieses Oktaeders sitzen die nächsten Ba-Nachbarn (387,4 pm bis 399,9 pm), die für sich betrachtet einen Würfel bilden. Die wichtigsten Abstände und Winkel sind Tabelle 4.39. zu entnehmen.

TABELLE 4.39. Wichtige Abstände [pm] in der Kristallstruktur von Ba₃As₂O (Standardabweichungen in Klammern).

Ba1 - O	268(2)		Ba2 - O	275(3)		Ba3 - O	253,9(2)	2x
- O	338(3)		- O	331(3)		- As2	328,8(3)	
- As2	348,1(4)	2x	- As1	345,5(3)	2x	- As1	335,9(5)	
- As2	350,6(4)	2x	- As1	353,2(3)	2x	- As1	336,2(5)	
- As1	355,8(3)	2x	- As2	354,3(3)	2x	- As2	342,2(3)	
- Ba3	387,4(4)	2x	- Ba3	387,5(4)	2x	- Ba1	387,4(4)	2x
As1 - As1	246,5(6)		As2 - As2	248,5(7)		O - Ba3	253,9(2)	2x
- Ba3	335,9(5)		- Ba3	328,8(3)		- Ba1	268(2)	
- Ba3	336,2(5)		- Ba3	342,2(3)		- Ba2	275(3)	
- Ba2	345,5(3)	2x	- Ba1	348,1(4)	2x	- Ba2	331(3)	
- Ba2	353,2(3)	2x	- Ba1	350,6(4)	2x	- Ba1	338(3)	
- Ba1	355,8(3)	2x	- Ba2	354,3(3)	2x			

5. Diskussion der Ergebnisse

5. 1. Na[SnP] - das erste Phosphidostannat(II)

Die Verbindung Na[SnP] ist das erste Beispiel für ein Phosphidostannat(II). In der Anionenteilstruktur liegen Netze aus gewellten Sechsringen in Sesselkonformation vor, in denen Sn und P alternieren und beide Atomsorten dreibindig sind. Die Wellung der Netze entspricht der in den Strukturen von elementarem As, Sb oder Bi, zu denen $\overset{2-}{\text{[SnP]}}$ isoster ist (Abbildung 5.1.). Auch eine Hochdruckmodifikation des Phosphors [159] kristallisiert in der Struktur des grauen Arsens. Die Ladungsverteilung gemäß der Bindigkeiten führt zu einer negativen Formalladung am dreibindigen Sn und damit zu einem freien Elektronenpaar gemäß der Oxidationsstufe +2 am Sn. Eine solche Ladungsverteilung steht jedoch im Widerspruch zu den Elektronegativitäten von Sn und P, de facto ist sicher nicht von lokalisierten Ladungen auszugehen. Der Verband [SnP⁻] schließt sich vielmehr an die Strukturen der Sn(II)-Chalkogenide SnS [171] und SnSe [172] an, mit denen er ebenfalls über das Isosterieprinzip verbunden ist. Letztere sind isostrukturell zum schwarzen Phosphor (Abbildung 5.2.), dessen Struktur sich von der des grauen As nur durch die Art der Wellung unterscheidet. S bzw. Se wird somit "zugunsten" von Sn dreibindig.

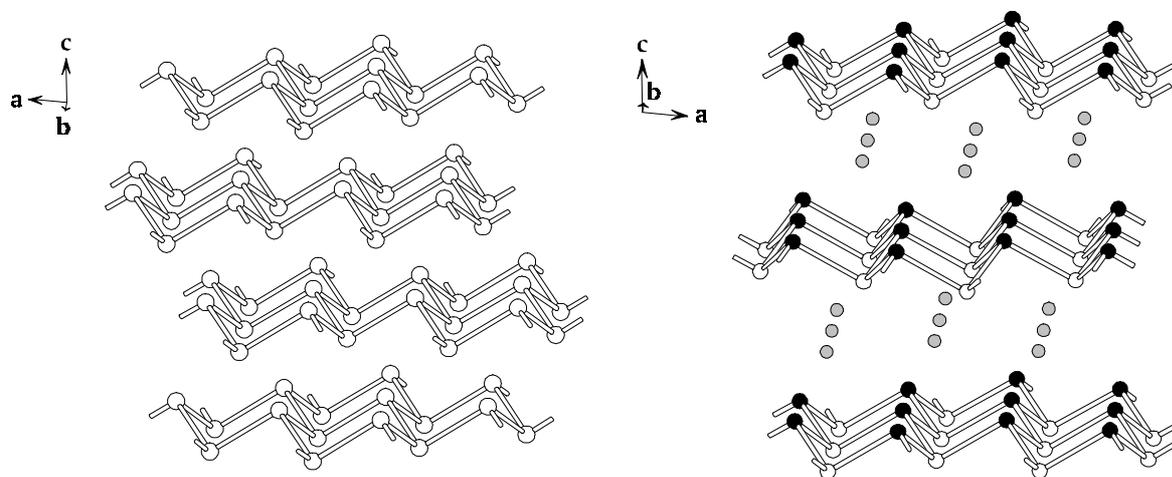


ABBILDUNG 5.1. Ausschnitt aus den Schichtstrukturen von LINKS: grauem Arsen und RECHTS: Na[SnP] (P/As-Atome weiß, Sn-Atome schwarz, Na-Atome grau).

Die zu SnS bzw. SnSe homologe Verbindung GeTe [173] weist wiederum einen Arsenanalogen Verband auf. Der Übergang von SnS zur Verbindung SnO führt dagegen zu einer völligen Umstrukturierung. Die O-Atome bilden ein planares Vierecknetz, die Sn-Atome befinden sich - entsprechend dem Muster eines Schachbretts - alternierend ober- und unterhalb der Netzmaschen und bilden die Spitzen quadratischer Pyramiden. Die

ungewöhnliche Koordinationsgeometrie wird auf die Wirksamkeit des freien Elektronenpaares zurückgeführt, isostrukturelle Pnictidostannat-Anionen wurden noch nicht beobachtet.

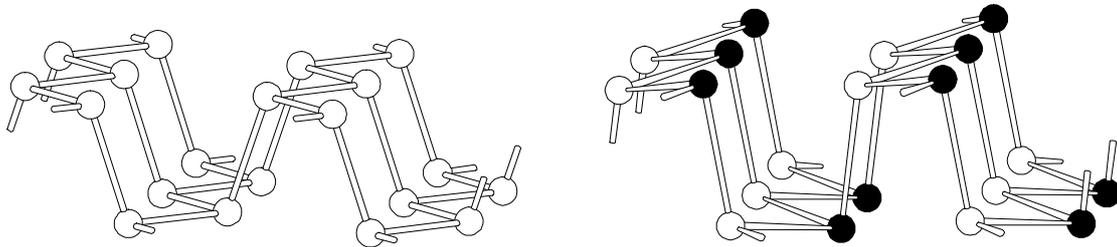


ABBILDUNG 5.2. Ausschnitt aus den Schichtstrukturen von LINKS: schwarzem Phosphor, RECHTS: der zum Anion $[\text{SnP}^-]$ isoelektronischen Verbindung SnS [171].

Zu ${}^2_{\infty}[\text{SnP}^-]$ homologe Verbände ${}^2_{\infty}[\text{SnAs}^-]$ und ${}^2_{\infty}[\text{SnSb}^-]$ sind aus den zu $\text{Na}[\text{SnP}]$ isotypen Kaliumverbindungen bzw. aus $\text{Na}_{0,3}\text{K}_{0,7}[\text{SnAs}]$ bekannt. Die Wellung der Schichten ist in allen Verbindungen mit Arsen-analogen Netzanionen weitgehend einheitlich. Da an Sn und E15 eine ψ -tetraedrische Koordination vorliegt, ist der Bindungswinkel deutlich kleiner als der Tetraederwinkel (Tabelle 5.1.). Diese Werte sind vergleichbar mit den Winkeln im grauen Arsen von 97° und grauen Antimon bzw. Bismut von $95,5^\circ$. Zum Vergleich besitzt die Hochdruckmodifikation von Phosphor, in der analoge Netze vorliegen, einen Bindungswinkel von $105,1^\circ$. Die Bindungslängen in den Netzen sind in allen Fällen gegenüber der Summe der kovalenten Radien merklich gedehnt, was wohl auf die negative Ladung zurückzuführen ist.

Aus der Verknüpfung der Atome im Netzanion resultiert für $\text{Na}[\text{SnP}]$ und seine Isotypen eine von Sn- und eine von E15-Atomen gebildete Seite, so daß die Kationen in den Schichtzwischenräumen eine trigonal antiprismatische Koordination von drei Sn und drei E15 erreichen. Diese asymmetrische Koordination hat offensichtlich nur eine sehr begrenzte Kombinationsmöglichkeit von Alkalimetallatomen mit netzbildenden Sn- und E15-Atomen. Neben $\text{Na}[\text{SnP}]$ bilden lediglich $\text{Na}_{0,3}\text{K}_{0,7}[\text{SnAs}]$ [28] $\text{K}[\text{SnAs}]$ -Typs [37/38] und $\text{K}[\text{SnSb}]$ [37/39] diesen Strukturtyp aus. Obwohl der kovalente Atomradius von Sn gerade 30 pm größer ist als der von P, weisen die Alkalimetallkationen in $\text{Na}[\text{SnP}]$ zu den Netzatomen Sn und P eine Abstandsdifferenz von 44,9 pm auf. Das Kation hat damit im Vergleich der Verbindungen vom $\text{K}[\text{SnAs}]$ -Typ die ausgeprägteste asymmetrische Koordination (Tabelle 5.1.). In $\text{K}[\text{SnSb}]$ wäre aufgrund der nahezu identischen kovalenten Radien eine symmetrische Umgebung für das Kation zu erwarten, die Abstandsdifferenz beträgt hier aber noch 10,7 pm.

TABELLE 5.1. Abstände [pm] und Winkel in den Verbindungen des K[SnAs]-Typs, zum Vergleich sind die Summen bzw. Differenzen der kovalenten und metallischen Radien mit aufgenommen.

	Na[SnP]	Na _{0,3} K _{0,7} [SnAs]	K[SnAs]	K[SnSb]	
Sn – E15 [pm]	259,3	271,1	271,0	288,3	(3x)
$\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{Sn}) + r_{\text{kov.}}(\text{E15})^{\text{a}}$ [pm]	250	261	261	281	
Bindungswinkel im Netz [°]	96,9	96,9	98,4	97,9	
E1 – E15 [pm]	296,8	317,9	330,1	354,5	(3x)
E1 – Sn [pm]	341,7	357,6	366,0	365,2	(3x)
Δ Abstände im E1-Polyeder	44,9	39,7	35,9	10,7	
$\Delta r_{\text{kov.}}(\text{Sn}) - r_{\text{kov.}}(\text{E15})^{\text{a}}$ [pm]	30	19	19	-1	

^a) Metallradius der Alkalimetallatome für KZ [6]

Das Kation Na⁺ in Na[SnP] auch nur zum Teil durch K⁺ zu substituieren, ist bisher nicht gelungen, ebenso konnten keine isotypen Verbindungen Na[SnAs] oder Na[SnSb] dargestellt werden. Die Struktur ist offenbar sehr empfindlich in bezug auf die Kationengröße, da die Netzmasche im Anion durch die starke kovalente Bindung wenig Dehnung zulässt.

Die Versuche in den Systemen Na-Sn-As und Na-Sn-Sb führen, wie in früheren Arbeiten gezeigt, hingegen zu Verbindungen der Zusammensetzung Na[Sn₂As₂] [35] und Na[Sn₂Sb₂] [28], in deren Strukturen die Arsen-analogen [SnAs⁻]- bzw. [SnSb⁻]-Schichten als Doppelschichtpakete auftreten, die von den Kationen getrennt werden. In diesen Doppelschichten weisen die Sn-Seiten aufeinander zu, so daß die Kationen nur von Pnictidionen koordiniert werden (Abbildung 5.3.). Offensichtlich ist die Toleranz der symmetrischen, nur von As bzw. Sb gebildeten Koordinationssphäre bezüglich der Kationengröße größer. Na kann hier zum Teil oder vollständig durch Erdalkalimetallatome substituiert werden, Strukturuntersuchungen wurden durchgeführt an Na_{0,3}Ca_{0,7}[Sn₂As₂], Na_{0,4}Sr_{0,6}[Sn₂As₂], Na_{0,6}Ba_{0,4}[Sn₂As₂], K_{0,3}Sr_{0,7}[Sn₂As₂] [35], Sr[Sn₂As₂] und Sr_{0,9}Ba_{0,1}[Sn₂As₂] [39]. Die Reihe der Verbindungen Na_{1-x}Sr_x[Sn₂As₂] (x = 0 bis 1, $\Delta x = 0,1$) ist lückenlos charakterisiert [28].

Die größere Variabilität hinsichtlich der Kationengröße bei "symmetrischer" Koordination findet eine weitere Bestätigung in den Strukturen von Na[SnSb₂] [28] und K[SnSb₂] [28]. In diesem Strukturtyp werden [Sn₂Sb₂]-Doppelschichten und reine Sb-Netze durch Kationenschichten separiert, es kommt aber wiederum zu einer Koordination der Alkalimetallionen ausschließlich durch E15-Teilchen (Abbildung 5.3.).

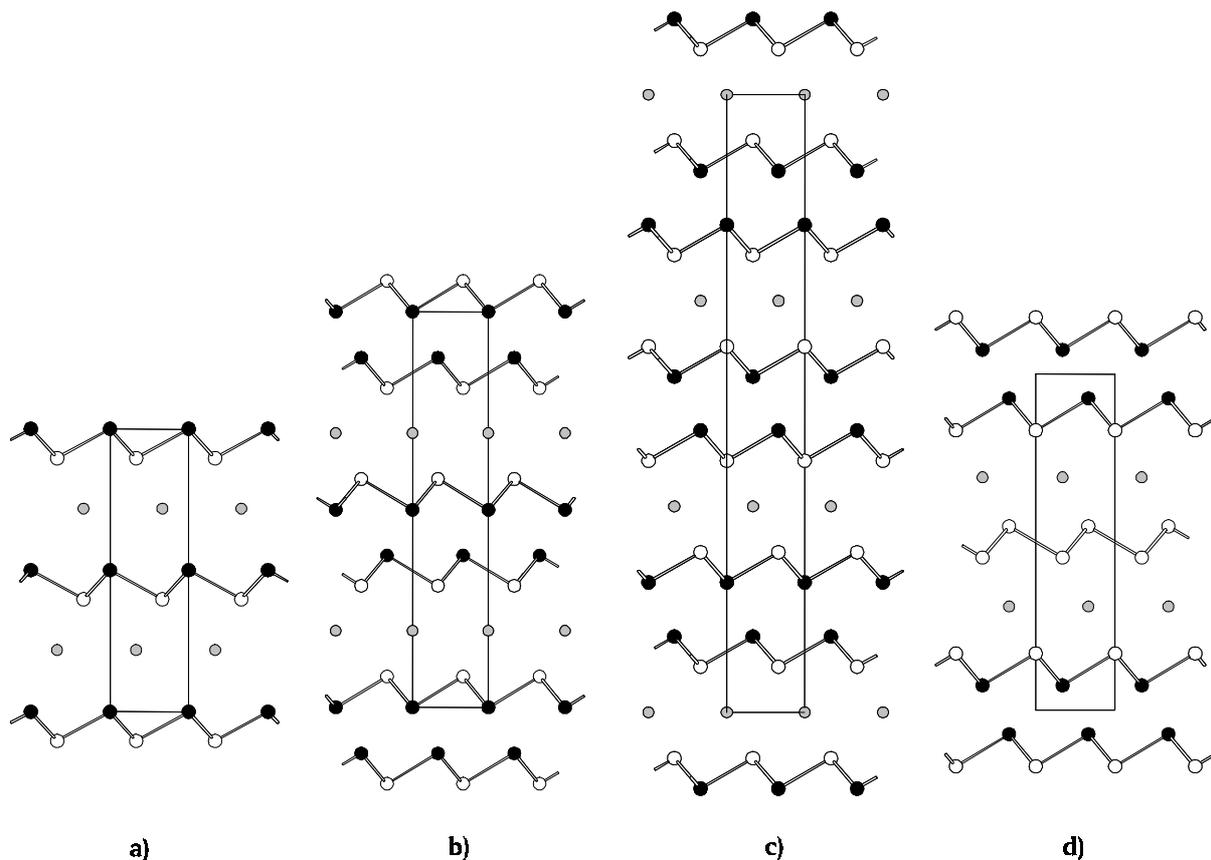


ABBILDUNG 5.3. Ausschnitt aus den Schichtstrukturen des a) $\text{K}[\text{SnAs}]$ -, b) $\text{Na}[\text{Sn}_2\text{Sb}_2]$ -, c) $\text{Na}[\text{Sn}_2\text{As}_2]$ - und d) $\text{Na}[\text{SnSb}_2]$ -Typs in der Projektion auf die b, c-Ebene (Sn schwarz, E15 weiß, E1 grau).

Ein wichtiger Diskussionspunkt bei den Verbindungen des $\text{Na}[\text{Sn}_2\text{As}_2]$ -Typs [35], in dem die Alkalimetall-Kationen teilweise oder vollständig durch Erdalkalimetall-Kationen substituiert werden können, ist die Frage des Ladungsausgleichs. $\text{Sr}[\text{Sn}_2\text{As}_2]$ folgt hinsichtlich der Bindigkeit und Ladung der Anionenteilstruktur und des Elektronenangebots der Kationen gemäß: $\text{Sr}^{2+} + 2 [\text{SnAs}^-]$ noch dem einfachen Konzept einer ionogenen Formulierung, die übrigen Verbindungen in diesem Strukturtyp weisen für eine einfache valenzmäßige Interpretation ein Elektronendefizit auf. Bandstrukturrechnungen an $\text{Sr}[\text{Sn}_2\text{As}_2]$ [39/174] belegen, daß nur Partialladungen auf die Doppelschichten übertragen werden, die über die Sn- und As-Atome delokalisiert sind, d. h. daß die valenzmäßige Interpretation mit einem vollständigen Elektronenübertrag nur noch formal zutrifft. Eine Möglichkeit zur Absättigung der Valenzen ergibt sich für die Vertreter dieses Strukturtyps durch zusätzliche Sn-Sn-Kontakte innerhalb der $[\text{Sn}_2\text{As}_2]$ -Doppelschichten bei einer Erweiterung der Koordinationszahl auf [3+3]. Solche zusätzlichen Wechselwirkungen treten bereits in den binären Verbindungen SnP_3 und Sn_4P_3 auf (Abbildung 5.4.). Basis-Strukturelement dieser

Verbindungen sind ebenfalls Arsen-analoge Sechsecknetze, in Sn_4P_3 [161] ist der Stöchiometrie entsprechend eine zusätzliche Sn-Ebene im Verhältnis $\text{Sn} : [\text{SnP}] = 1 : 3$ eingebaut. Diese Sn-Atome sind an ein [SnP]-Netz gebunden, so daß ein Verband [SnPSn] mit sechsfacher Koordination am P resultiert (Abbildung 5.4.). Die $[\text{Sn}_2\text{P}_2]$ -Doppelnetze bleiben erhalten. Die Bindungen in der [SnPSn]-Schicht (276,4 pm) sind gegenüber denen in den [SnP]-Netzen (265,6 pm) aufgeweitet. Beide Bindungslängen sind merklich größer als die Summe der kovalenten Radien von 250 pm [160]. Die Struktur läßt sich segmentieren in Einheiten der Schichtfolge [Sn - P - Sn - P - Sn - P - Sn]. Die Netze innerhalb eines solchen Segments sind 294,7 pm voneinander entfernt, die Abstände zwischen den Segmenten sind mit 324,3 pm zu groß für bindende Sn-Sn-Wechselwirkungen. Die Struktur von SnP_3 [154] weist wiederum Arsen-analoge Netze auf, die Netzpositionen sind entsprechend der Stöchiometrie geordnet mit Sn und P besetzt. Innerhalb des Netzes resultieren daraus für die Sn-Atome drei P-Nachbarn, für die P-Atome zwei P- und ein Sn-Nachbar. Das Netz ist daher deutlich stärker verzerrt als ein solches mit alternierend besetzten Positionen. Die Wechselwirkungen zwischen den Netzen führen auch hier zu Koordinationszahlen von [3+3] am Sn gegen P und [3+1] am P.

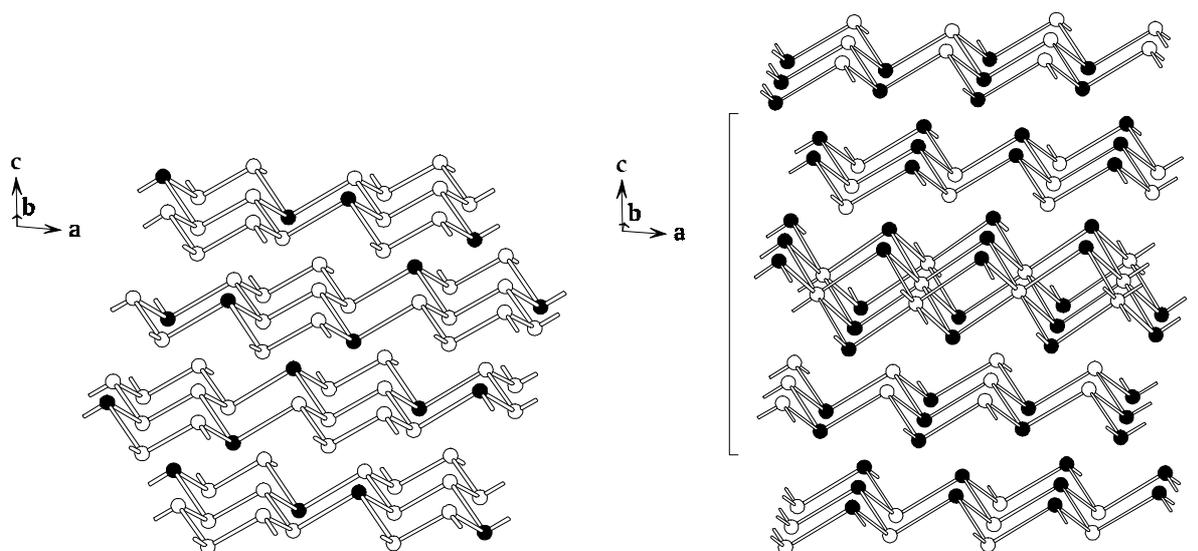


ABBILDUNG 5.4. Ausschnitt aus den Schichtstrukturen von LINKS: SnP_3 und RECHTS: Sn_4P_3 (P-Atome weiß, Sn-Atome schwarz), in Klammern: ein Segment [Sn - P - Sn - P - Sn - P - Sn].

Aus den Vertretern der bisher bekannten Alkalimetall-Verbindungen mit $[\text{Sn}(\text{E}15)]^-$ -Netzen (Tabelle 5.2.) läßt sich ableiten, daß der $\text{K}[\text{SnAs}]$ -Typ [37/38] realisiert wird in Elementkombinationen von kleinen Alkalimetallatomen mit kleinen Pnictogenatomen ($\text{Na}[\text{SnP}]$) bzw. mittelgroßen Alkalimetallatomen mit mittelgroßen bis großen Pnictogenatomen ($\text{K}[\text{SnAs}]$, $\text{K}[\text{SnSb}]$). Sind die Pnictogenatome im Vergleich zum Alkalimetallatom größer, werden Verbindungen abweichender Zusammensetzung mit

Doppelschichten gebildet ($\text{Na}[\text{Sn}_2\text{As}_2]$, $\text{Na}[\text{Sn}_2\text{Sb}_2]$). Die symmetrische Koordination der Kationen allein durch Pnictidionen toleriert offensichtlich größere Kationenunterschiede als die asymmetrische Umgebung durch Sn und E15 in den Verbindungen des $\text{K}[\text{SnAs}]$ -Typs.

TABELLE 5.2. Übersicht über Alkalimetallverbindungen mit As-analogen Schichten.

	P	As	Sb
Na	$\text{Na}[\text{SnP}]$		
		$\text{Na}[\text{Sn}_2\text{As}_2]$ [35]	$\text{Na}[\text{SnSb}_2]$ [28] $\text{Na}[\text{Sn}_2\text{Sb}_2]$ [28]
	$\text{Na}_{0,3}\text{K}_{0,7}[\text{SnAs}]$ [28]		
K		$\text{K}[\text{SnAs}]$ [37/38]	$\text{K}[\text{SnSb}]$ [37/39] $\text{K}[\text{SnSb}_2]$ [28]

Zu Arsen isostere und isostrukturelle Netze $\overset{2}{\infty}[\text{Si}^-]$ und $\overset{2}{\infty}[\text{Ge}^-]$ finden sich in den Strukturen der binären Verbindungen CaSi_2 [1/2] und CaGe_2 [175]. Hier ist analog den Verbindungen des $\text{K}[\text{SnAs}]$ -Typs eine nur geringe Substitution der Ca-Ionen durch ein größeres Kation möglich, auch der Austausch von Ge-Netzatomen durch Sn ist begrenzt. In den Strukturen der höheren Homologen der Erdalkalimetalle werden andere Anionenteilverbände aufgebaut. Die Verbindungen BaSi_2 [3], SrGe_2 und BaGe_2 [176] weisen isolierte zum P_4 -Tetraeder isostrukturelle Anionen auf, in SrSi_2 [4] wird ein Raumnetz dreibindiger Si-Atome beobachtet.

Zur Abgrenzung des Existenzbereichs von Strukturen mit Schichtanionen, die bei gegebener Netzmasche offensichtlich nur Kationen eines begrenzten Größenbereichs zulassen, ist in Abbildung 5.5. der Kationen-Metallradius (KZ [6]) gegen die Summe der kovalenten Netzatom-Radien aufgetragen. Dieses Strukturfelddiagramm macht deutlich, daß zur Ausbildung von Verbindungen mit Schichtverbänden (S) kleine Kationen mit kleinen bis mittelgroßen netzbildenden Atomen bzw. mittlere bis große Kationen mit größeren Netzatomen kombiniert werden müssen. Sind die Kationen im Vergleich zu der Summe der Anionenradien zu groß, werden davon abweichende Strukturen ausgebildet. An die Struktur von SrSi_2 mit Raumnetz-Anion (R) schließen sich für größere Kationen bzw. gleichermaßen größere Kationen wie Anionen Strukturen formelgleicher Verbindungen mit isolierten, P_4 -analogen Tetraederanionen (T) an. Die bislang nicht darstellbaren Verbindungen $\text{Na}[\text{SnAs}]$, $\text{Na}[\text{SnSb}]$ und $\text{K}[\text{SnP}]$ liegen außerhalb dieser Bereiche und sind mit X gekennzeichnet.

TABELLE 5.3. Übersicht zu Verbindungen der Stöchiometrie 1 : 2, OBEN: Verbindungen des K[SnAs]-Typs, UNTEN: Verbindungen des CaSi₂-, BaSi₂- und SrSi₂-Typs.

	P		As		Sb	
Na	Na[SnP]	S				
			Na _{0,3} K _{0,7} [SnAs]	S	[28]	
K			K[SnAs]	S	[37/38]	K[SnSb] S [37/39]

	Si		Ge		Sn	
Ca	CaSi ₂	S' [1/2]	CaGe ₂	S' [175]		
	Ca _{0,9} Sr _{0,1} Si ₂	S' [1]	Ca[Ge _{1,5} Sn _{0,5}]	S' [179]		
	Ca _{0,65} Sr _{0,35} Si ₂	S' [177]				
	Ca _{0,5} Sr _{0,5} Si ₂	S' [178]				
Sr	SrSi ₂	R [4]	SrGe ₂	T [176]		
Ba	BaSi ₂	T [3]	BaGe ₂	T [176]		

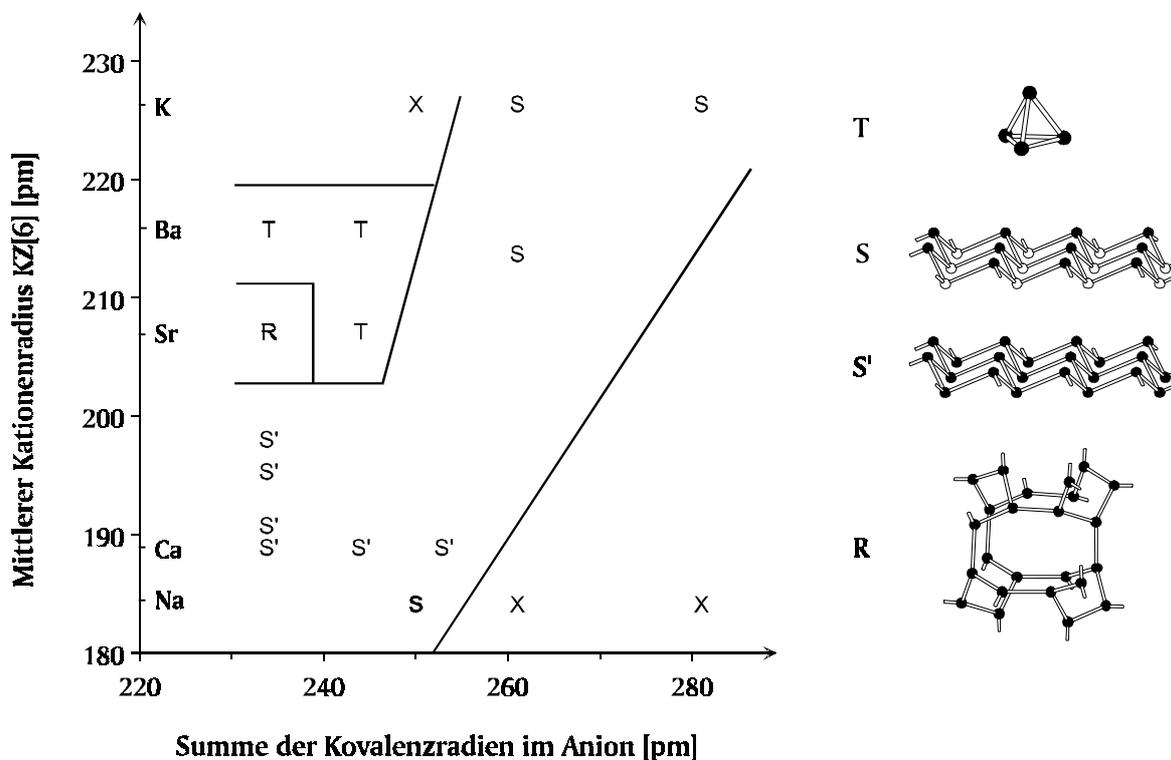


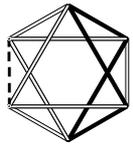
ABBILDUNG 5.5. Strukturfeldldiagramm für Verbindungen der Stöchiometrie 1 : 2, S: K[SnAs]-Typ, S': CaSi₂-Typ, T: BaSi₂-Typ, R: SrSi₂-Typ, mit X sind die nicht existierenden Verbindungen Na[SnAs], Na[SnSb] und K[SnP] gekennzeichnet.

5. 2. Phosphidostannate(III)

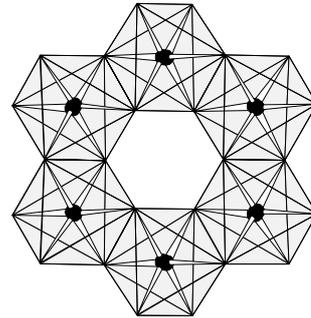
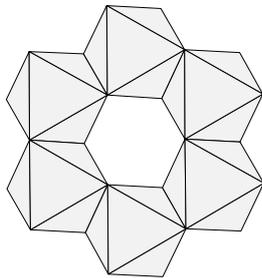
Pnictido-E14-Verbindungen der Oxidationsstufe +3 am E14 wurden bisher - abgesehen von den gemischtvalenten Phasen - ausschließlich unter den Erdalkalimetallverbindungen beobachtet. Das E14-Atom bildet eine homonucleare Bindung aus, und die resultierende E14-E14-Hantel wird verzerrt oktaedrisch von Pnictogenatomen umgeben. Die anionische Einheit $[(E14)_2(E15)_6]^{12-}$ ist damit isoster dem Si_2Cl_6 -Molekül. Solche isolierten Oktaederanionen $[Sn_2P_6]^{12-}$ liegen in $Ba_6[Sn_2P_6]$ [11] vor.

Eine Verknüpfung zu Oligomeren oder Kettenverbänden wäre über Ecken, Kanten und Flächen denkbar. Bisher wurden ausschließlich Einfachketten kantenverknüpfter Oktaeder beobachtet. Die Kondensation von Oktaedern über gemeinsame Kanten ist in drei Varianten möglich (Abbildung 5.6.). Die cis-Verknüpfung ist über sechs Kanten denkbar, für die Kreuzverknüpfung stehen vier Kanten zur Verfügung, die trans-Verknüpfung ist nur über eine Kante möglich. Für cis-verknüpfte Einheiten fehlen bisher Beispiele, die Kreuzverknüpfung führt zu Ketten mit einer Identitätsperiode von mindestens zwei oder als Alternative zu Ringen, die trans-Verknüpfung zu Einer-Einfachketten, Kombinationen der Verknüpfungsmuster sind ebenfalls denkbar.

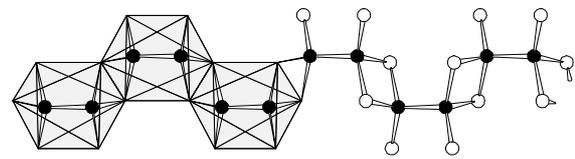
Solche Verknüpfungen der oktaedrischen Basis-Einheit $[(E14)_2(E15)_6]^{12-}$ über zwei Kanten, d. h. vier gemeinsame E15-Atome, in der das Oktaederzentrum durch die $(E14)_2$ -Gruppe ersetzt ist, führen zu einer Formel $[(E14)_2(E15)_4]^{6-}$ für den anionischen Teilverband. In der Reihe der Erdalkalimetall-Pnictidosilicate(III) und ihrer höheren Homologen sind verschiedene Vertreter dieser Zusammensetzung $(E2)_3[(E14)_2(E15)_4]$ bekannt, deren Kettenanionen aus der Kreuzverknüpfung der oktaedrischen Baugruppen zu Zweier-Einfachketten resultieren. Da dem Oktaederzentrum eine Hantel entspricht, kommt es durch unterschiedliche Orientierung dieser zu den verknüpfenden Kanten zu einer weiteren Auffächerung in Varianten. Da die Atome der Basiseinheit durch kovalente Wechselwirkungen verbunden sind, resultieren anionische Stränge mit unterschiedlichen Ringmaschen (Abbildung 5.6.). Sind die Dimeren parallel zueinander und zur Kette ausgerichtet, wie es für die Verbindungen des $Sr_3[Si_2As_4]$ -Typs zutrifft, ergeben sich $(E14)_2(E15)_2$ -Vierringe. Ebenfalls parallel zueinander, aber nicht in Kettenrichtung orientiert sind die Sn-Sn-Hanteln in $Ba_3[Sn_2P_4]$, im Anion alternieren Vier- und Sechsringe. In $Ca_3[Si_2As_4]$ sind die dimeren Einheiten verkippt zur Kettenachse und zueinander angeordnet, so daß Fünfringe entstehen. Zum Vergleich weist die Verbindung $Li[GeTe_2]$ [180] mit trans-Verknüpfung der Ge_2 -zentrierten Oktaeder zu Einer-Einfachketten aufgrund der zwei unterschiedlichen Orientierungen der Ge-Ge-Hanteln alternierende Fünf- und Sechsringe auf, so daß die Identität tatsächlich erst nach drei Oktaedern erreicht ist.



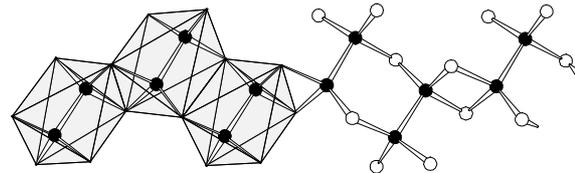
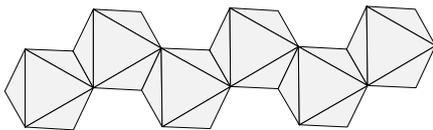
mögliche Positionen der Kanten in Kreuzverknüpfung



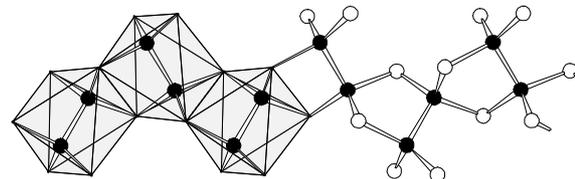
$\text{Sr}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$



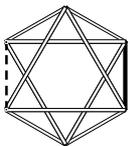
$\text{Sr}_3[\text{Si}_2\text{As}_4]$



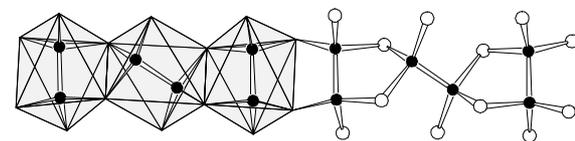
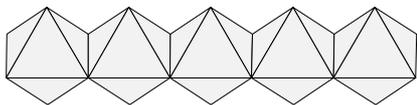
$\text{Ba}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$



$\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{As}_4]$



Position der Kanten in trans-Verknüpfung



$\text{Li}[\text{GeTe}_2]$

ABBILDUNG 5.6. Verknüpfung von Oktaedern über OBEN: Kreuz- und UNTEN: trans-Verknüpfung, die unterschiedliche Orientierung der Dimeren bedingt Vier-, Fünf- und Sechsringe in den Kettenverbänden.

Die Alternative zum Polymer, nämlich die Bildung eines Rings, also einer oligomeren Einheit, findet man erstmals in in dieser Arbeit synthetisierten und charakterisierten $\text{Sr}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ verwirklicht. Die Bildung von Ringanionen ist auch in anderen Verbindungsklassen selten, wie etwa der Vergleich der Vertreterzahlen von Ketten- und Ringsilicaten belegt. $\text{Sr}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ ist die erste Verbindung mit einem oligomeren Anion gebildet von sechs kantenverknüpften $[\text{Sn}_2\text{P}_6]$ -Oktaedereinheiten, die wie die formelgleichen Verbindungen mit Kettenanionen über Kanten in Kreuzposition verbunden sind, die Anbindung des vierten Oktaeders erfolgt im Gegensatz zu den Kettenanionen über eine andere kreuzständige Kante, so daß der Ring entsteht. Die parallel zueinander ausgerichteten Sn-Sn-Hanteln bilden durch diese Verknüpfung die Kanten eines Sn_4P_2 -Sechsrings in Sesselkonformation. Das resultierende Cyclo-Anion $[\text{Sn}_{12}\text{P}_{24}]^{36-}$ (Abbildung 5.7.) folgt bezüglich der Bindigkeiten der $(8 - N)$ -Regel, nach der den vierbindigen Sn keine Ladung, den zwölf zweibindigen P jeweils eine negative Ladung ($\Rightarrow 12$ Elektronen) und den zwölf einbindigen P jeweils zwei negative Ladungen ($\Rightarrow 24$ Elektronen) zukommen, die insgesamt 36 benötigten Elektronen werden von den zugehörigen achtzehn Sr-Kationen zur Verfügung gestellt.

Die Bindungslängen und -winkel im Ringanion von $\text{Sr}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ lassen sich vergleichen mit denen im Kettenanion der homologen Verbindung $\text{Ba}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ [12] (Tabelle 5.4.). Die Sn-Sn-Hanteln in $\text{Sr}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ sind etwas verkürzt gegenüber der Summe der kovalenten Radien von 280 pm und der Bindungslänge in $\text{Ba}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$. Dies gilt auch für die Bindungen zu den endocyclischen P-Atomen, die ebenfalls kürzer sind als 250 pm, die sich als Summe der Kovalenzradien ergeben, und die entsprechende Bindung in $\text{Ba}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$. Die Bindungen von Sn zu den exocyclischen P-Atomen sind erwartungsgemäß in beiden Phosphidostannaten länger, die der Sr-Verbindung liegen aber im Wert wieder etwas unterhalb denen der Ba-Verbindung. Hier spiegelt sich offensichtlich die Größe des Kations in den Bindungen innerhalb des kovalenten Anionenverband wider, die im Fall des Ba im Bereich der Summe der kovalenten Radien liegen. Für das kleinere Sr-Kation sind demgegenüber im gesamten Ring-Anion Verkürzungen der Bindungslängen zu beobachten. Dieser Befund erklärt, warum eine homologe Verbindung $\text{Ca}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ bisher nicht darzustellen war, hier ist das Kation offenbar zu klein, um P-Oktaeder benachbart zu Hantel-zentrierten Oktaedern zu besetzen.

TABELLE 5.4. Vergleich der Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in den Strukturen der Verbindungen $\text{Sr}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ und $\text{Ba}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ [12].

	$\text{Sr}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$	$\text{Ba}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$
Bindungslänge Sn - Sn	275,3 - 279,1	281,6
Bindungslänge Sn - P _{exocyclisch}	246,0 - 249,2	252,4
Bindungslänge Sn - P _{endocyclisch}	254,4 - 256,7	256,5
Winkel Sn - Sn - P _{endo}	104,4 - 112,1	104,0 - 120,9
Winkel Sn - Sn - P _{exo}	106,5 - 109,3	103,8 - 107,0
Winkel P _{endo} - Sn - P _{endo}	105,0 - 109,6	94,8 - 117,3
Winkel P _{endo} - Sn - P _{exo}	106,0 - 118,2	108,2 - 112,1
Winkel Sn - P - Sn	102,4 - 112,9	79,6 - 106,4

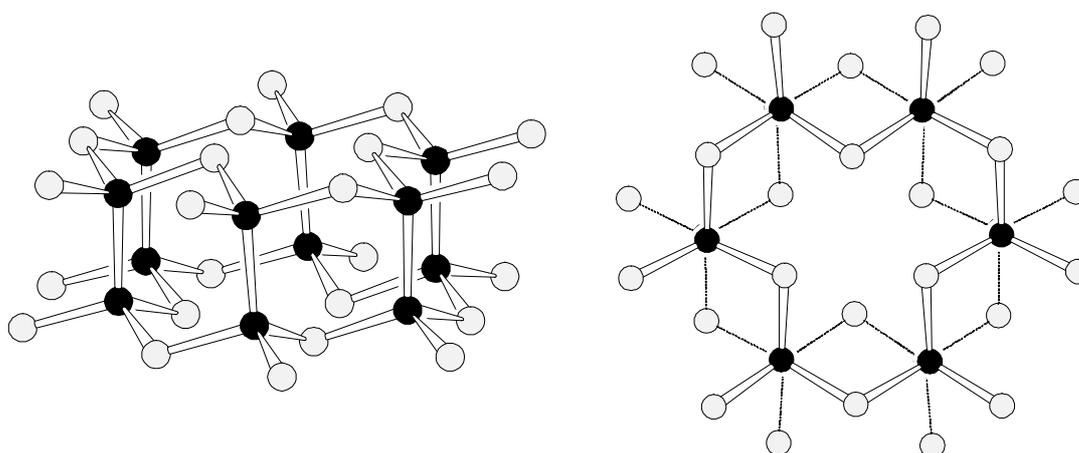


ABBILDUNG 5.7. Ring-Anion $[\text{Sn}_{12}\text{P}_{24}]^{36-}$ in der Kristallstruktur von $\text{Sr}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ in Kugel-Stab-Darstellung (Sn: schwarze Kreise, P: graue Kreise), LINKS: von der Seite, RECHTS: in der Aufsicht, durchgezogene Bindungen kennzeichnen obenliegenden, durchbrochene Bindungen den darunterliegenden Sn_6P_{12} -Ring.

Betont man die tetraedrische Koordination von Sn, so erinnert der Zwölfring des Anions an die $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ -Einheit in Beryll $\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{SiO}_3)_6$ [181] (Abbildung 5.8.). Die Kondensation von zwei solchen Tetraederringen führt zum Doppelsecherring $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]^{12-}$ im Milarit $\text{KCa}_2\text{Be}_2\text{Al}[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$ [182] (Abbildung 5.8.), dort sind die Tetraeder jedoch über gemeinsame Tetraederspitzen, also Brücken Si-O-Si verknüpft, im Anion $[\text{Sn}_{12}\text{P}_{24}]^{36-}$ sind direkte Bindungen Sn-Sn zwischen den Zentren ausgebildet, es fehlen die Tetraederspitzen.

Kleinere Doppelringe werden außer in Silicaten (Doppel-Dreiring in $[\text{Ni}(\text{en})_3][\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot 26 \text{H}_2\text{O}]$, Doppel-Vierring in Steacyt $[\text{K}_{1-x}(\text{Na}, \text{Ca})_{2-y}\text{Th}_{1-z}][\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ [183] auch in Siloxanen beobachtet, einen Doppel-Vierring findet man für das Molekül $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ [184] (Abbildung 5.8.), einen Doppel-Fünfring für $\text{H}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{15}$ [185]. Die entsprechende Einheit $\text{H}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{18}$ [185] bildet keinen Doppelring mehr aus, sondern ist zusätzlich verzweigt. Bei alternierender Substitution des Si durch E13 läßt sich die analoge Reihe weiter ausdehnen. Hier ist auch der Doppel-Sechsring $\text{Al}_{16}\text{P}_6\text{O}_{12}$ vom Aluminophosphonat $[\text{Bu}^t\text{PO}_3\text{AlMe}]_6$ [186] bekannt, die terminalen Bindungen werden durch Methyl- und tButyl-Reste abgesättigt.

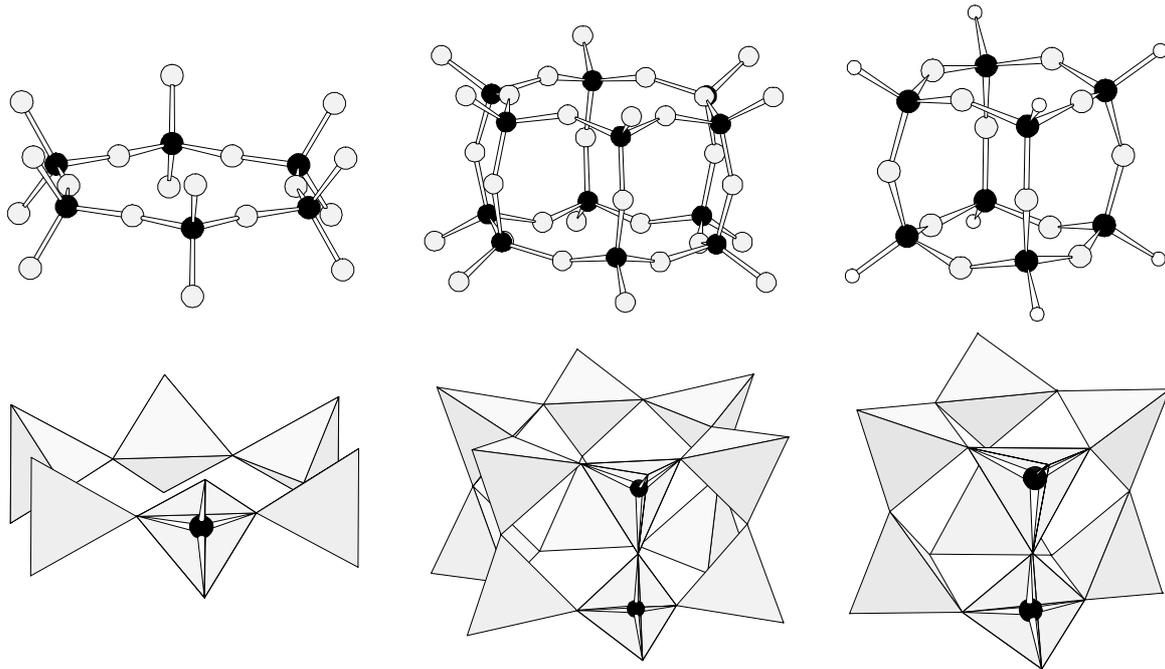


ABBILDUNG 5.8. Ringanionen auf der Basis von Tetraedereinheiten: LINKS: $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ in Beryll $\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{SiO}_3)_6$, MITTE: $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]^{12-}$ in Milarit $\text{KCa}_2\text{Be}_2\text{Al}[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$, RECHTS: Ringmolekül in $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (Si-Atome schwarz, O-Atome grau, H-Atome weiß).

Das Ringanion in $\text{Sr}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ umschließt eine mit Sr besetzte Oktaederlücke. Bezieht man sich auf diese Einheit $\text{Sr}[\text{Sn}_{12}\text{P}_{24}]^{34-}$ und auf die topologische Analogie der Polyederkondensation, so wird die Baugruppe z.B. Evans-Anderson-Anionen wie $\text{Te}[\text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ in $(\text{NH}_4)_6[\text{Te}(\text{Mo}_6\text{O}_{24})] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ [187] vergleichbar, in denen Übergangsmetall-zentrierte Oktaeder den Sechsring bilden (Abbildung 5.9.). In Silicaten der

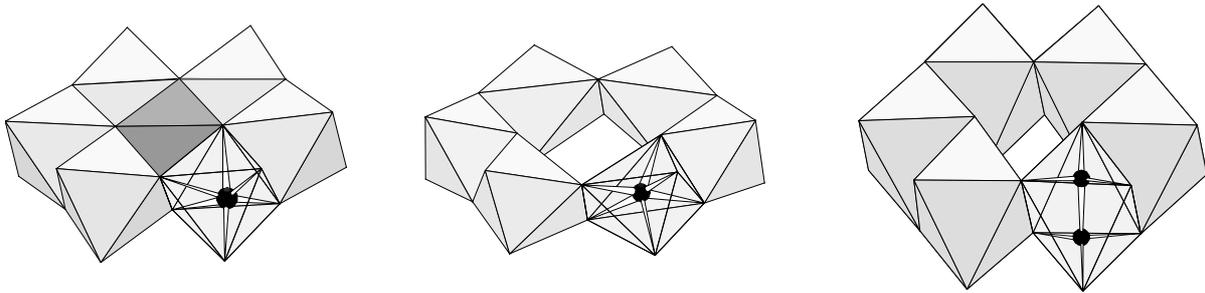


ABBILDUNG 5.9. Ringanionen auf der Basis von Oktaedereinheiten: LINKS: $\text{Te}[\text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ in $(\text{NH}_4)_6[\text{Te}(\text{Mo}_6\text{O}_{24})] \cdot \text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, MITTE: $[\text{M}_6\text{O}_{24}]$ in Mineralen der Eudialyt-Familie ($\text{M} = \text{Ca}/\text{Mn}$ bzw. $\text{Na}/\text{Ca}/\text{Ce}$), RECHTS: $[\text{Sn}_{12}\text{P}_{24}]^{36-}$ in $\text{Sr}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$.

Eudialyt-Familie bilden die Kationen-zentrierten Sauerstoffoktaeder ebensolche Ringe $[\text{M}_6\text{O}_{24}]$, in denen das mittlere Oktaeder jedoch frei bleibt (Abbildung 5.9.). Die Oktaederzentren sind hier statistisch von Ca und Mn bzw. Na, Ca und Ce besetzt [188].

Wie eingangs ausgeführt werden in der Reihe der Erdalkalimetall-Pnictidosilicate und ihrer höheren Homologen der Zusammensetzung $(\text{E}2)_3[(\text{E}14)_2(\text{E}15)_4]$ neben der neuen und bisher singulären Struktur von $\text{Sr}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ drei weitere Atomanordnungen, nämlich der $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{As}_4]$ -, der $\text{Sr}_3[\text{Si}_2\text{As}_4]$ - und der $\text{Ba}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ -Typ [47/52/12] ausgebildet. Letztere drei sind durch polymere Anionenteilstrukturen in Form eindimensional unendlicher Bänder charakterisiert. Außer über die allen Anionenteilverbänden gemeinsame Verknüpfung der oktaedrischen Baugruppen $(\text{E}14)_2(\text{E}15)_6$ über Oktaederkanten in Kreuzpositionen (Abbildung 5.5.) lassen sich alle vier Strukturen über die Packung der Pnictid-Ionen zusammenfassen. In allen Fällen liegen nämlich verzerrte kubisch dichteste Packungen der Pnictid-Ionen vor, in denen in geordneter Weise alle Oktaederlücken durch $(\text{E}2)^{2+}$ -Ionen und $(\text{E}14)_2$ -Hanteln belegt sind, so daß alle Strukturen letztendlich geordnete Besetzungsvarianten des NaCl-Typs darstellen (Abbildung 5.10. und 5.11.). Die Verzerrungen der dichtesten Anordnung sind allerdings aufgrund der kovalenten Wechselwirkungen innerhalb der E14-E15-Verbände und der unterschiedlichen Größe und Geometrie der Oktaederzentren (Erdalkalimetall-Ionen oder $(\text{E}14)_2$ -Gruppen) erheblich.

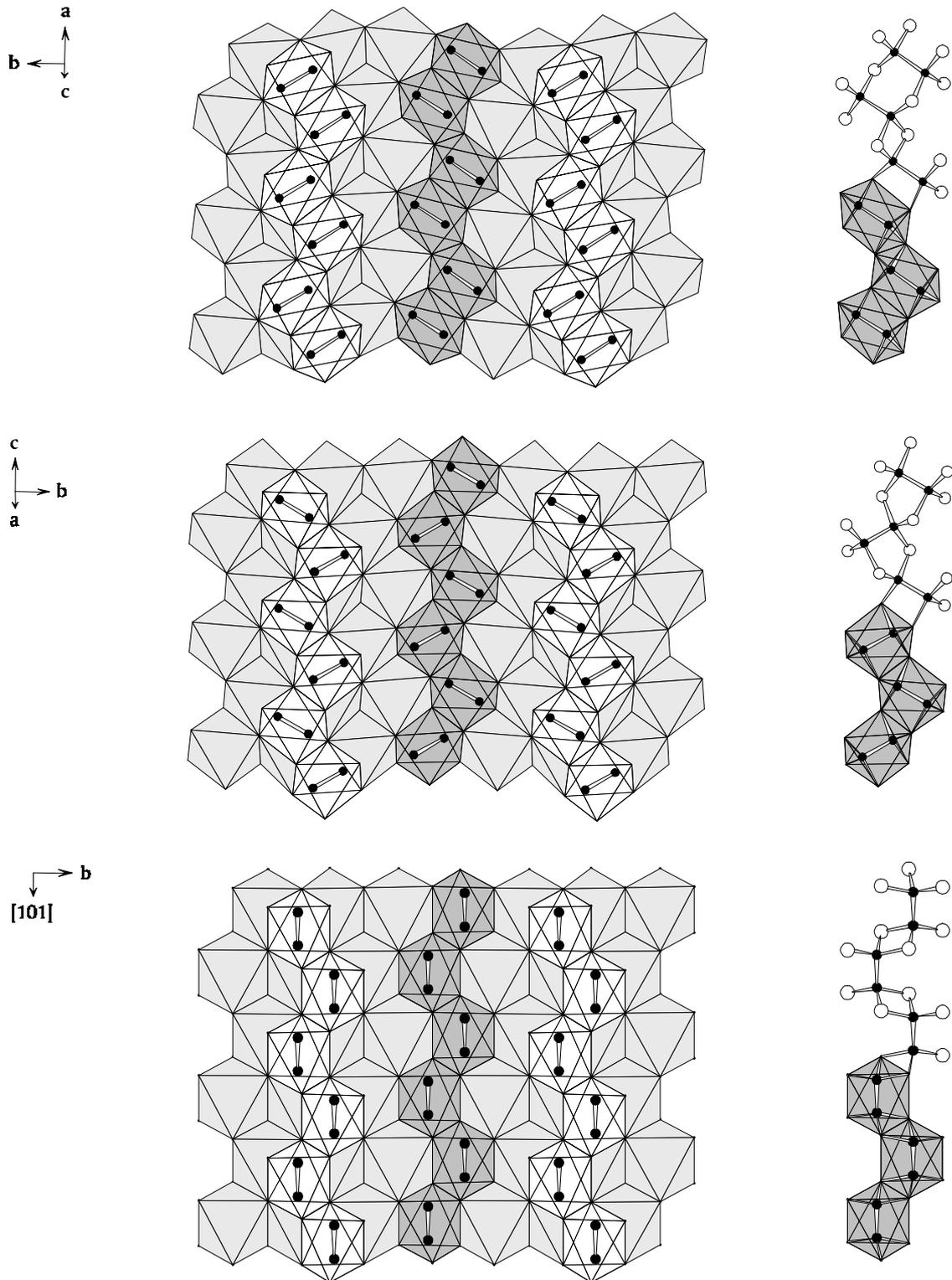


ABBILDUNG 5.10. Polyederdarstellung der Strukturen von $\text{Ba}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ (OBEN), $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{As}_4]$ (MITTE) und $\text{Sr}_3[\text{Si}_2\text{As}_4]$ (UNTEN) als Ausschnitte aus den kubisch dichtesten Packungen der E15-Atome mit den Positionen der Sn_2 -Hanteln in den Oktaederlücken einer Schicht (grau) und den E2-zentrierten Oktaedern derselben Schicht (hellgrau) sowie den $(\text{E14})_2$ -zentrierten Oktaedern der benachbarten Schicht (weiß). Zusätzlich sind die Bänder in einer kombinierten Polyeder- und Kugel-Stab-Darstellung wiedergegeben.

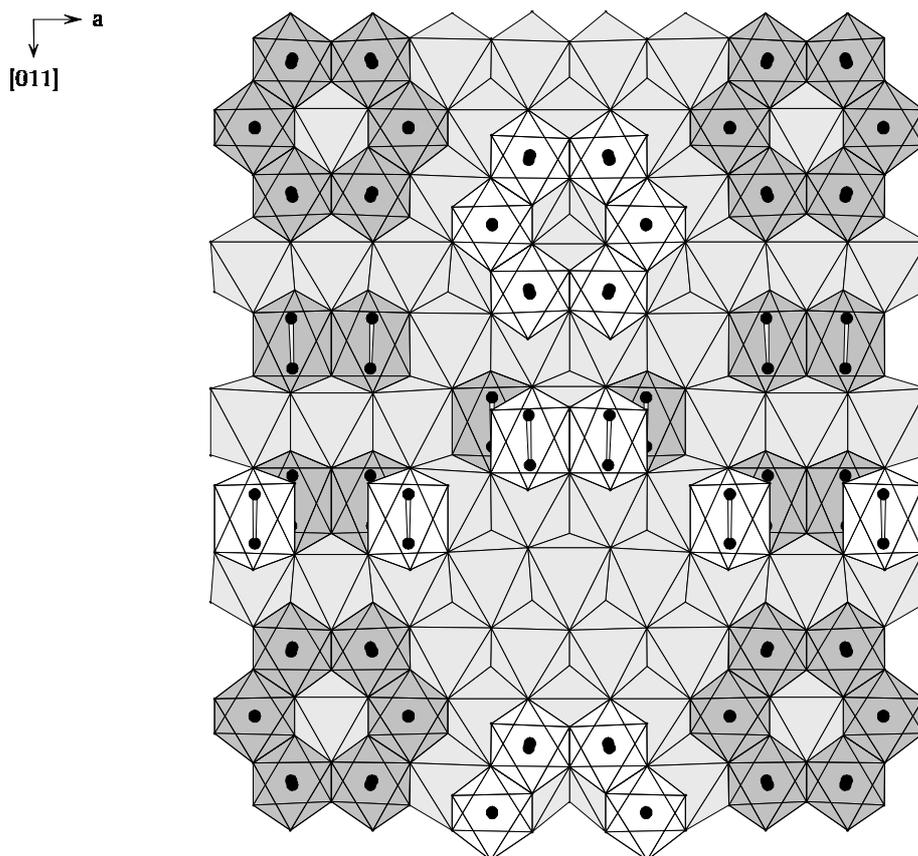


ABBILDUNG 5.11. Polyederdarstellung der Struktur von $\text{Sr}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ als Ausschnitt aus der kubisch dichtesten Packung von P-Atomen mit den Positionen der Sn_2 -Handeln in einer Oktaederschicht (grau) und den Sr-zentrierten Oktaedern derselben Schicht (hellgrau) sowie den Sn_2 -zentrierten Oktaedern der darüberliegenden Schicht (weiß).

In Tabelle 5.5. sind die bisher bekannten Verbindungen, die in diesen Strukturtypen kristallisieren, zusammengestellt. Polymorphien wurden bisher nicht beobachtet. Entscheidend für die Ausbildung eines dieser Strukturtypen ist das Verhältnis der Kationengröße zur Größe der $(\text{E}14)_2$ -Handel. Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 5.12. wiedergegeben, der Radius im Erdalkalimetall-zentrierten Oktaeder ergibt sich aus der Summe des Metallradius von E2 für die Koordinationszahl [6] und dem kovalenten Pnictogen-Radius. Um die Verzerrung innerhalb des anionischen Polyeders zu berücksichtigen, wird aus den Kovalenzradien der Elemente E14 und E15 der Abstand von der Handelmittle zum E15-Liganden berechnet, unter der Voraussetzung, daß am E14 ein ideales Tetraeder vorliegt.

Der $\text{Sr}_3[\text{Si}_2\text{As}_4]$ -Typ [52] wird gegenüber dem $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{As}_4]$ -Typ [47], der bisher die größte Vertreterzahl aufweist, offensichtlich bevorzugt, wenn kleinere Anionen mit größeren Kationen kombiniert werden. Auffällig für diese Verbindungen ist, daß die Radien für das

Anion in allen Fällen kleiner als die Kationen-Radien sind. Die Phosphidostannate, in denen innerhalb des Anions das größte Zentralatom mit den kleinsten Liganden koordiniert ist, zeichnen sich durch individuelle Strukturen für die beiden bisher bekannten Vertreter $\text{Sr}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ und $\text{Ba}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ [12] aus. In $\text{Ba}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ ist der berechnete Platzbedarf von Kationen und $\text{E}(14)_2$ -Hantel nahezu identisch, $\text{Sr}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ ist die einzige Verbindung, die ein größeres Anionen- als Kationenpolyeder aufweist

TABELLE 5.5. Übersicht zu den bisher bekannten Verbindungen $(\text{E}2)_3[(\text{E}14)_2(\text{E}15)_4]$ (zu Literaturangaben siehe Kapitel 2.2.).

	Si		Ge		Sn		
	P	As	P	As	P	As	
Ca	X				X	X	 $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{As}_4]$ -Typ
Sr						X	 $\text{Ba}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ -Typ
Ba			X	X			 $\text{Sr}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ -Typ

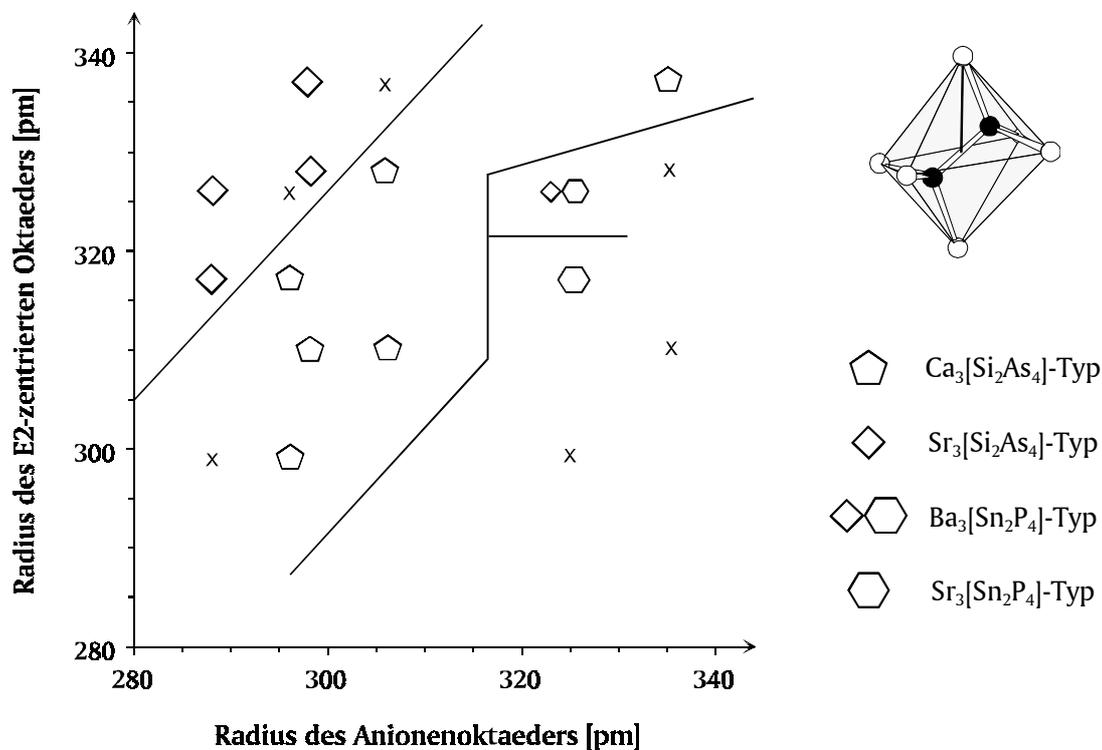


ABBILDUNG 5.12. Strukturfeld-Diagramm für Verbindungen Erdalkalimetall-Element(14)-Element(15) der Zusammensetzung $(\text{E}2)_3[(\text{E}14)_2(\text{E}15)_4]$ ($\text{E}2 = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{E}14 = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{E}15 = \text{P}, \text{As}$), mit X sind die bislang unbekannt Phasen gekennzeichnet (vgl. Tabelle 5.5.).

5.3. Pnictidostannate(IV)

5.3.1. Pnictidostannate(IV) mit isolierten Tetraederanionen

Isolierte Tetraederanionen $[(E14)(E15)_4]^{8-}$ mit vergleichsweise hoher Formalladung wurden zuerst in Strukturen von Erdalkalimetallverbindungen charakterisiert. Das Vertreterspektrum des $Ba_4[SiAs_4]$ -Typs [51] umfaßt Verbindungen der Erdalkalimetalle Ca, Sr oder Ba mit Anionen, die von Elementen der 14. und 15. Gruppe aus der dritten und/oder vierten Periode gebildet werden ($E14 = Si, Ge$; $E15 = P, As$). Der Austausch von Erdalkalimetall durch Alkalimetall als kationischem Verbindungspartner führt zu einer Verdopplung der Kationenzahl, d. h. zur Zusammensetzung $E1 : E14 : E15 = 8 : 1 : 4$, hier sind bisher nur Verbindungen mit großen Anionen aus schweren Homologen der 14. und 15. Gruppe bekannt, wie $Na_8[SnSb_4]$ [21]. Trägt man dem geometrischen Aspekt Rechnung, so sollte ein breiteres Vertreterspektrum bezüglich der Anionen bei einer mittleren Kationenzahl, gegeben durch Kombination von Alkali- und Erdalkalimetallen als Elektronendonoren, begünstigt werden. Verbindungen dieses Typs mit einer Stöchiometrie $E1 : E2 : E14 : E15 = 4 : 2 : 1 : 4$ sind bereits bei den Pnictidosilicaten ($E1 = Na$; $E2 = Ca, Sr$; $E15 = P, As$) [9] bekannt, eine größere Zahl von Beispielen findet sich in der Reihe der Europium-Verbindungen $Na_4Eu_2[(E14)(E15)_4]$ ($E14 = Si, Ge, Sn$; $E15 = P, As$) [9]. Alle Verbindungen kristallisieren im $Na_6[ZnO_4]$ -Typ [44], in dem dann eine der beiden Kationenlagen statistisch von E1 und E2 im Verhältnis 1 : 2 besetzt wird. Im Rahmen dieser Arbeit konnten einige Pnictidostannate $(E1)_4(E2)_2[Sn(E15)_4]$ ($E1 = Na, K$; $E2 = Ca, Sr, Ba$; $E15 = P, As, Sb, Bi$) dieses Strukturtyps dargestellt werden. Neben der Charakterisierung der Verbindungen $Na_4Ca_2[SnP_4]$, $K_4Ba_2[SnP_4]$, $K_4Ba_2[SnAs_4]$ und $K_4Ba_2[SnSb_4]$ gelang auch die Darstellung von $K_4Ba_2[SnBi_4]$, in der erstmals das Tetraederanion $[SnBi_4]^{8-}$ anhand von Einkristalldaten strukturell charakterisiert werden konnte. Die Verbindung $K_4Sr_2[SnAs_4]$ tritt in zwei Modifikationen auf, $K_4Sr_2[SnAs_4]$ -I kristallisiert entsprechend den anderen Verbindungen dieser Stöchiometrie im $Na_6[ZnO_4]$ -Typ, $K_4Sr_2[SnAs_4]$ -II stellt eine Überstrukturvariante dieses Strukturtyps mit geordneter Kationenverteilung dar.

Sieht man von den durch die kovalenten Bindungen und Radienunterschiede verursachten Verzerrungen ab, so läßt sich die Struktur der Verbindungen zurückführen auf eine hexagonal dichteste Pnictidionen-Packung, in der die Sn-Atome 1/8 der Zentren gleichsinnig ausgerichteter Tetraeder ($1/4 t_+$) einnehmen. Drei Alkalimetall-Kationen je Formeleinheit besetzen weitere 3/8 der Tetraederlücken ($3/4 t_+$), und die Kationen E1 und E2 der im Verhältnis 1 : 2 gemischt besetzten Lage füllen 3/4 der Oktaederlücken (Abbildung 5.13.). Diese gemischt besetzte Position wird in der Überstrukturvariante $K_4Sr_2[SnAs_4]$ -II in eine geordnete Verteilung aufgelöst. In der Zelle mit verdreifachter Basisfläche besetzen die

Sr-Kationen dann geordnet die Oktaederlücken in der Art, daß Sechsringe entstehen, die innerhalb der a, b-Ebene durch K-zentrierte Oktaeder separiert werden und entlang c zu Säulen kondensiert sind (Abbildung 5.13.).

Im Gegensatz zu den Verbindungen vom $\text{Na}_4\text{Ca}_2[\text{SiP}_4]$ - und $\text{K}_4\text{Sr}_2[\text{SnAs}_4]$ -Typ basieren die Strukturen von $\text{Na}_8[\text{SnSb}_4]$ [21] und $\text{Ba}_4[\text{SiAs}_4]$ [51] auf verzerrten kubisch dichtesten

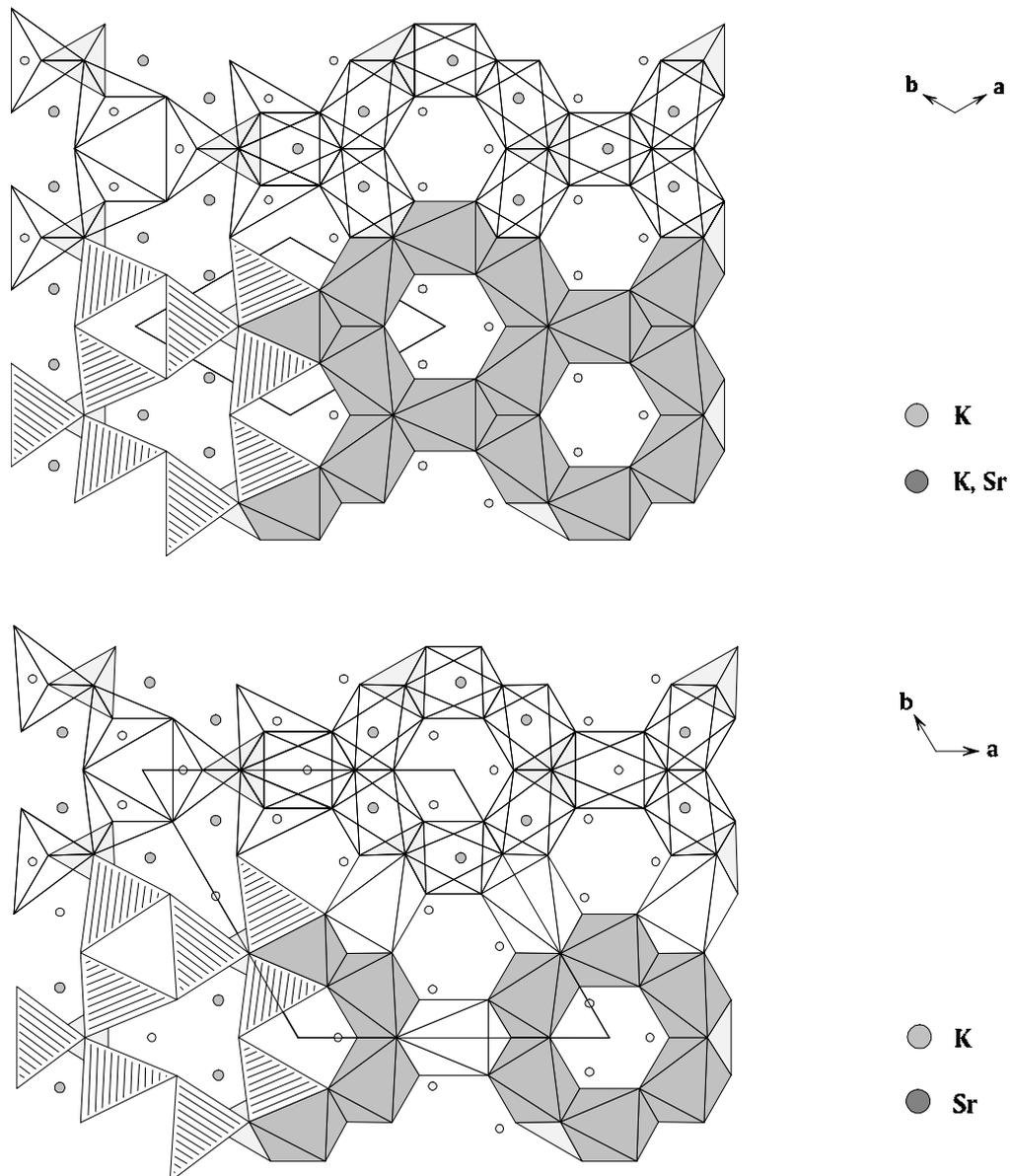


ABBILDUNG 5.13. Lückenbesetzung der hexagonal dichtesten Pnictidatom-Packung für OBEN: $\text{K}_4\text{Sr}_2[\text{SnAs}_4]$ -I und UNTEN: $\text{K}_4\text{Sr}_2[\text{SnAs}_4]$ -II, $\text{Sn}(\text{E15})_4$ -Tetraeder (hellgrau), LINKS: Tetraederbesetzung mit Na (schraffiert), RECHTS: Oktaederbesetzung mit K (weiß) und K/Sr bzw. Sr (dunkelgrau).

Kugelpackungen der Pnictidionen. In $Ba_4[SiAs_4]$ wird $1/4$ der Tetraederlücken ($t_+ : t_- = 1 : 3$) ausschließlich von E14 eingenommen, die Erdalkalimetallkationen besetzen alle Oktaederlücken. Im $Na_8[SnSb_4]$ -Typ werden je packungsbildendem Atom vier weitere Lücken benötigt. Das kleinere Kation füllt hier die Tetraederlücken der kubisch dichtesten Packung fast vollständig auf ($1/8$ Sn, $6/8$ Na) und besetzt zusätzlich nur die Hälfte der Oktaederlücken (Abbildung 5.14.). Während im $Ba_4[SiAs_4]$ - und $Na_4Ca_2[SiP_4]$ -Typ die

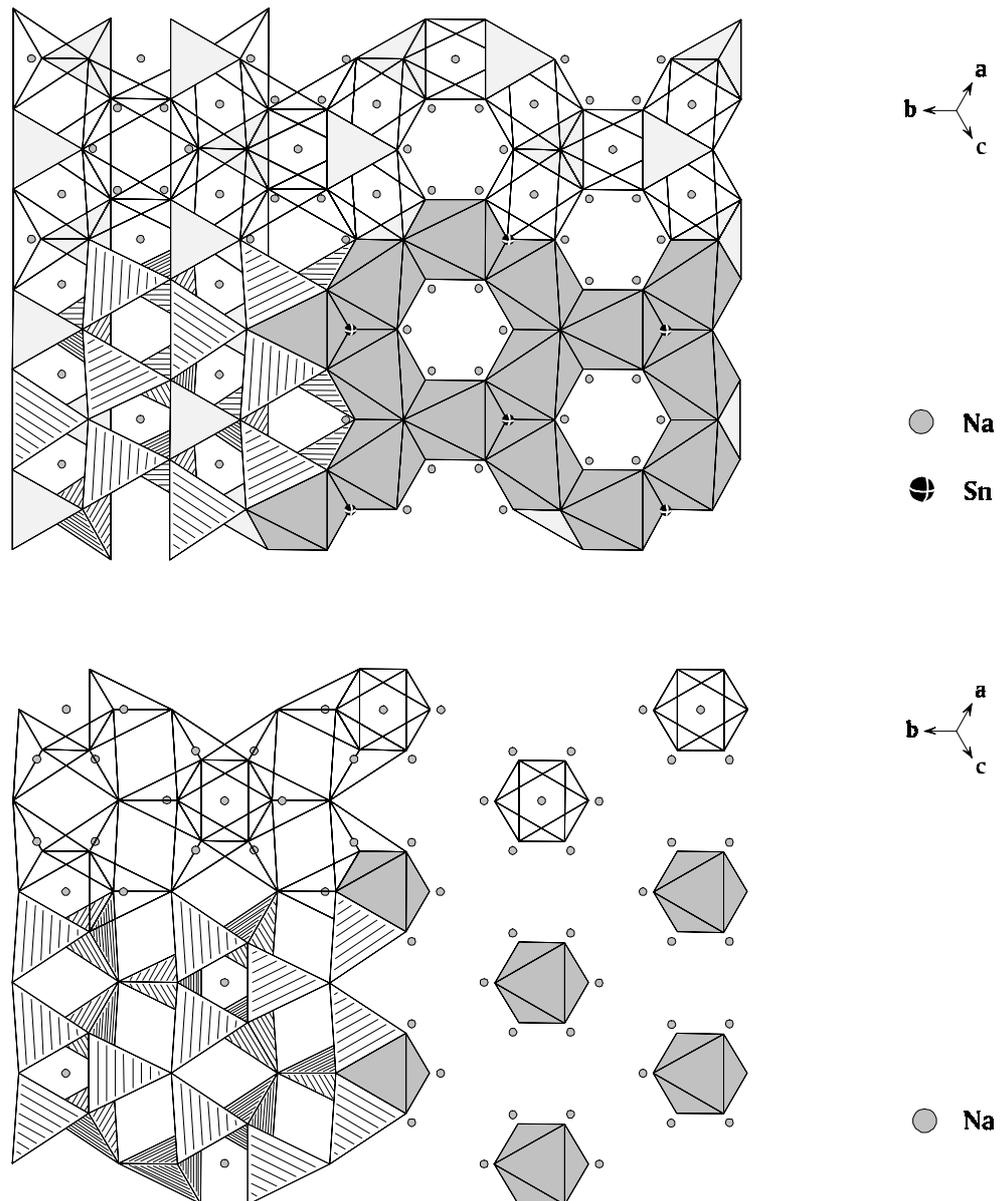


ABBILDUNG 5.14. Lückenbesetzung der hexagonal dichtesten Pnictidatom-Packung für $Na_8[SnSb_4]$ (OBEN: Zwischenschicht a, UNTEN: Zwischenschicht b), $Sn(E15)_4$ -Tetraeder (hellgrau), LINKS: Tetraederbesetzung mit Na (schraffiert) RECHTS: Oktaederbesetzung mit Na (dunkelgrau).

Lückenbesetzung in jeder Zwischenschicht gleich ist, ist das in diesem Strukturtyp nicht mehr der Fall. Hier liegen zwei unterschiedliche Besetzungsmuster vor. In Schichtzwischenraum a werden 3/4 der Tetraederlücken mit Na und das verbleibende Viertel mit Sn besetzt, zusätzlich kommt es zur Auffüllung von 3/4 der Oktaederlücken durch Na (Abbildung 5.14.). Der nächste Schichtzwischenraum b wird nur mit Alkalimetallkationen aufgefüllt, und zwar werden wiederum 3/4 der Tetraederlücken, aber nur 1/4 der Oktaederzentren besetzt (Abbildung 5.14.). Diese Besetzungsmuster folgen alternierend und gegeneinander versetzt aufeinander, so daß die Identität nach sechs Schichten erreicht wird.

In Tabelle 5.6. sind alle bisher bekannten Verbindungen $(E1)_4(E2)_2[(E14)(E15)_4]$ aufgeführt, die im Na_6ZnO_4 -Typ [44] kristallisieren. Der Packungseffekt wird besonders deutlich in den begrenzten Kombinationsmöglichkeiten für die Kationenbildner. Verbindungen kleiner Anionen $[SiP_4]^{8-}$ und $[SnP_4]^{8-}$ werden mit kleinen Kationen Na und Ca bzw. Sr realisiert.

TABELLE 5.6. Die bisher bekannten Verbindungen in den Strukturtypen $Na_8[SnSb_4]$, $Na_4Ca_2[SiP_4]$ und $Ba_4[SiAs_4]$, mit Kreuz gekennzeichnet die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen.

		Na ₈ [SnSb ₄]-Typ			Na ₄ Ca ₂ [SiP ₄]-Typ				Ba ₄ [SiAs ₄]-Typ		
		Na	K	Rb	Na/Ca	Na/Sr	K/Sr	K/Ba	Ca	Sr	Ba
Si	P				[9]	[9]			[45]	[45]	[45]
	As				[9]	[9]			[46]	[51]	[51]
Ge	P									[45]	[45]
	As									[51]	[51]
Sn	P				+			+			
	As		[28]				+	+			
	Sb	[21]	[20]	[28]				+			
	Bi							+			

Größere Anionen $[SnAs_4]^{8-}$ und $[SnSb_4]^{8-}$ erfordern die Kombination mit K und Sr bzw. Ba. Alle Versuche in der Kombination von Na mit Sr und K mit Ca schlugen bislang fehl. Offensichtlich sind auch die Größenverhältnisse der Kationen zueinander von entscheidender Bedeutung für die Ausbildung dieses Strukturtyps, in den bisher charakterisierten Vertretern ist das Erdalkalimetallion immer etwas größer als das Alkalimetallion. Die einzige Ausnahme bildet $K_4Sr_2[SnAs_4]$, hier wird aber unter vergleichbaren Bedingungen bereits die geordnete Überstruktur ausgebildet. In dieser beansprucht K eine größere Oktaederlücke als Sr.

Beim Vergleich der Lückenbesetzung verschiedener Verbindungen mit dichtesten Packungen wird deutlich, daß die Verbindungen des $\text{Na}_4\text{Ca}_2[\text{SiP}_4]$ - und $\text{Na}_8[\text{SnSb}_4]$ -Typs [9/21] schon recht dicht aufgefüllt sind. Alle Oktaeder- und Tetraederlücken sind in der Struktur von Li_3Bi [163] besetzt. Eine solche vollständige Besetzung ist möglich, wenn wie hier die Radienunterschiede relativ groß und der ionogene Charakter gering ist; denn es kommt in diesem Fall in der Koordinationssphäre der "Kationen" zu kurzen Abständen zwischen gleichnamigen Atomen.

In Tabelle 5.7. sind die hier diskutierten Strukturen durch weitere Typen mit ortho-Anionen sowie einige Vertreter aus der Reihe der intermetallischen Verbindungen ergänzt. Die Periodizität der Anordnungen ist dabei vernachlässigt, so daß es in den Besetzungen zu Bruchteilen kommen kann, die aber keiner statistischen Verteilung entsprechen, sondern aus der Mittelung über mehrere Schichtzwischenräume resultieren.

TABELLE 5.7. Lückenbesetzung in Strukturen mit ortho-Anionen sowie einiger intermetallischer Verbindungen mit hexagonal bzw. kubisch dichtester Packung.

Strukturtyp	Zwischen- schicht				Literatur
$\text{Na}_4\text{Ca}_2[\text{SiP}_4]$	hcp	Na Ca Ca	Si	Na Na Na	[2]
$\text{Na}_6[\text{ZnO}_4]$	hcp	Na Na Na	Zn	Na Na Na	[44]
$\text{Na}_5[\text{InTe}_4]$	hcp	Na Na	$\frac{1}{2}$ In $\frac{1}{2}$ Na Na	$\frac{1}{2}$ In $\frac{1}{2}$ Na Na	[189]
$\text{Mg}_5[\text{Al}_2\text{Se}_8]$	hcp	Mg Mg $\frac{1}{2}$ Mg	$\frac{1}{2}$ Al	$\frac{1}{2}$ Al	[190]
$\text{Ba}_4[\text{SiAs}_4]$	ccp	Ba Ba Ba Ba	$\frac{3}{4}$ Si	$\frac{1}{4}$ Si	[51]
$\text{Na}_8[\text{SnSb}_4]$	a	Na Na Na	Sn Na Na Na	Sn Na Na Na	[21]
	b	Na	Na Na Na	Na Na Na	
$\alpha\text{-Mg}_2[\text{SiO}_4]$	a	Mg	Si	Si	[183]
	b	Mg Mg Mg			
LiMnAs			Mn Mn Li Li	Mn Mn Li Li	[191]
Li_2CuSn	ccp	Li Li Li Li	Cu Cu Li Li	Cu Cu Li Li	[192]
Li_3Bi	ccp	Li Li Li Li	Li Li Li Li	Li Li Li Li	[163]

5.3.2. Pnictidostannate(IV) mit oligomeren Tetraederanionen

Ausgehend von den Verbindungen mit isolierten Tetraederanionen führt ein sinkender Alkali- oder Erdalkalimetallpnictid-Anteil zur Kondensation dieser Einheiten über Kanten zu Dimeren und sowohl über Kanten als auch über Ecken zu Tetraederketten. Dimere Einheiten sind in den Alkalimetallverbindungen vom $\text{Na}_5[\text{SiP}_3]$ -Typ [13] zu beobachten, in die sich der neue Vertreter $\text{K}_5[\text{SnAs}_3]$ reiht. In der stark verzerrten hexagonal dichtesten E15-Packung besetzen die E14 $1/6$ der Tetraederlücken und die Kationen alle Oktaederlücken sowie $1/3$ der Tetraederlücken, so daß die Hälfte der Tetraederlücken frei bleibt (Abbildung 5.15.).

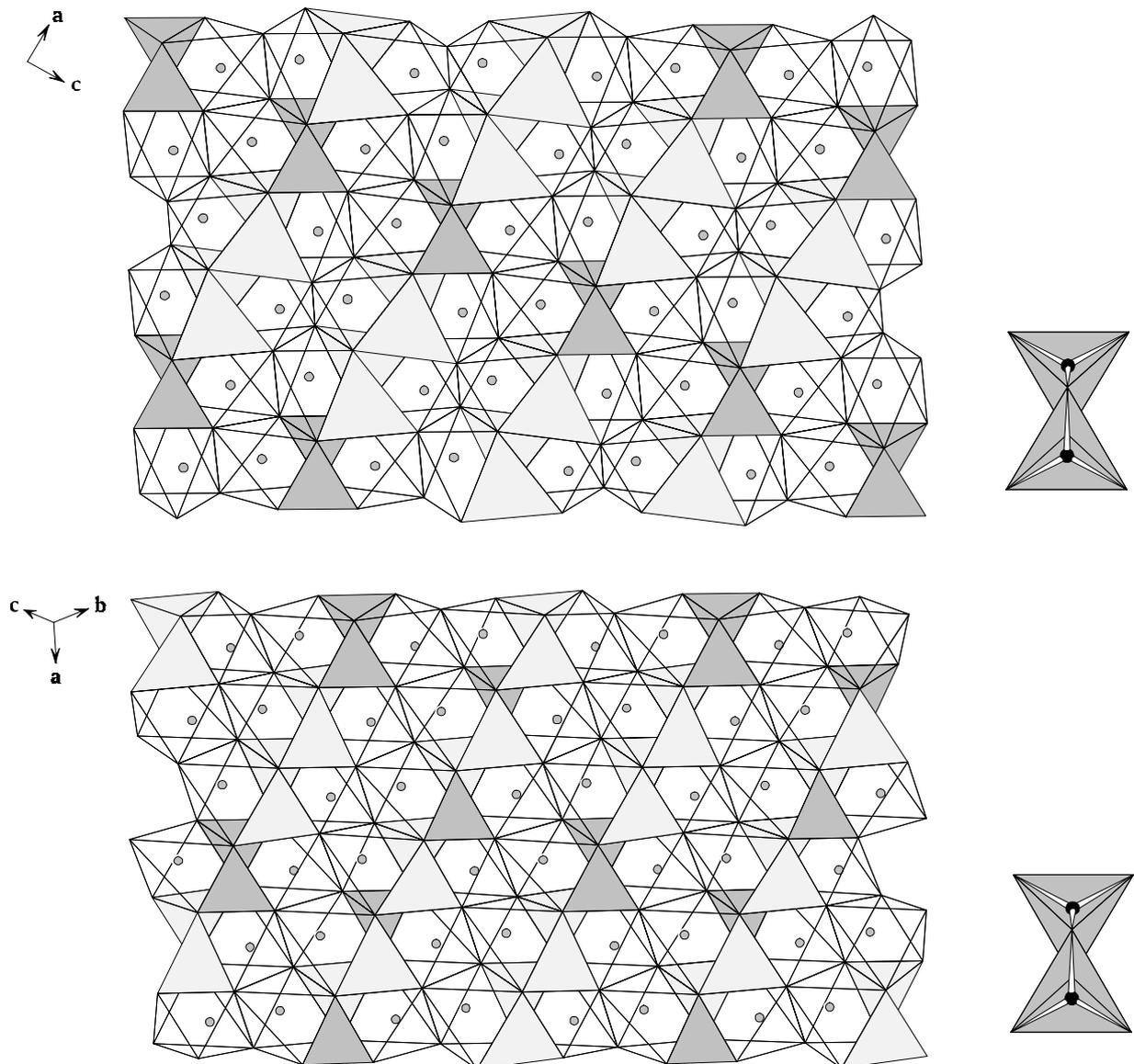


ABBILDUNG 5.15. Ausschnitt aus OBEN: der hexagonal dichtesten As-Packung von $\text{K}_5[\text{SnAs}_3]$ und UNTEN: der kubisch dichtesten P-Packung von $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnP}_3]$. Sn in Tetraederlücken (hellgrau), Na/K in Tetraederlücken (dunkelgrau), K (graue Kreise) in Oktaederlücken (offen).

Werden zwei Alkalimetalle eingesetzt, nehmen sie die Lücken in Abhängigkeit von ihrer Größe ein. In den Verbindungen vom $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnAs}_3]$ -Typ [19], dessen bisher einziger Vertreter um die beiden Verbindungen $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnP}_3]$ und $\text{Na}_2\text{Cs}_3[\text{SnP}_3]$ erweitert werden konnte, besetzen die kleineren Kationen die Tetraederlücken und die K- bzw. Cs-Kationen die Oktaederlücken (Abbildung 5.15.) der kubisch dichtesten Pnictidionen-Packung. Diese Ordnung führt insgesamt zu geringeren Verzerrungen als im $\text{Na}_5[\text{SiP}_3]$ -Typ [13].

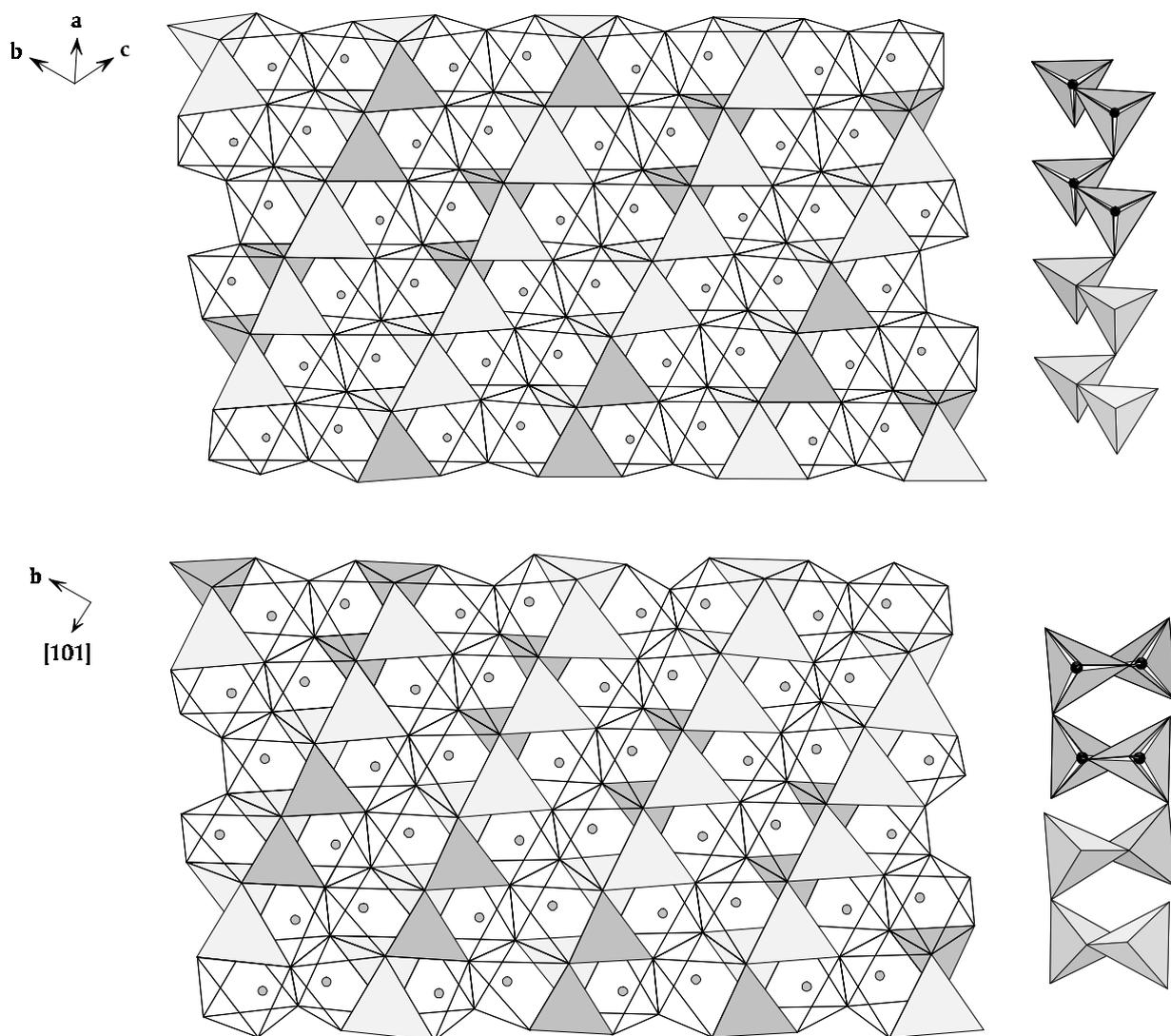


ABBILDUNG 5.16. Ausschnitt aus OBEN: der kubisch dichtesten Bi-Packung von $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnBi}_3]$ und UNTEN: der hexagonal dichtesten Sb-Packung von $\text{Na}_5[\text{SnSb}_3]$. Sn in Tetraederlücken (hellgrau), Na in Tetraederlücken (dunkelgrau), Na/K (graue Kreise) in Oktaederlücken (offen).

Beim Vergleich der verwandten Strukturtypen $\text{Na}_5[\text{SiP}_3]$ [13] und $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnAs}_3]$ [19] fällt auf, daß die Tetraederbesetzung in einer Zwischenschicht dichtest gepackter Pnictogenatome sich dadurch unterscheidet, daß im Fall der ternären Phase alle dimeren Anionen in einer Zwischenschicht liegen, dies im Fall der quaternären Verbindung aber nur für die Hälfte der Doppeltetraeder gilt. Jeder zweite Tetraederstrang gebildet von Na- und Sn-besetzten Tetraedern ist senkrecht zur Ebene verschoben, so daß in diesem Strang $[\text{SnAs}_4]$ -Tetraeder vorliegen, die alternierend mit einem $[\text{SnAs}_4]$ -Tetraeder in der benachbarten Zwischenschicht oberhalb bzw. unterhalb verknüpft sind.

Das Zusammenwirken von Raumbedarf der komplexen Anionen und Größe der Kationen wird im strukturellen Vergleich der bisher bekannten Alkalimetall-Pnictidostannate(IV) der Zusammensetzung 5 : 1 : 3 deutlich. Dimere Einheiten treten offensichtlich bevorzugt bei kleinen Kationen wie Na^+ und kleinen bis mittelgroßen Anionen ($[\text{SiP}_3]^{5-}$ bis $[\text{SnAs}_3]^{5-}$) bzw.

TABELLE 5.8. Übersicht zu den bisher bekannten Verbindungen $(\text{E}1)_5(\text{E}14)(\text{E}15)_3$ (zu Literaturangaben siehe Kapitel 2.1.).

	P		As		Sb		Bi
Na	$\text{Na}_5[\text{SiP}_3]$	D	$\text{Na}_5[\text{SiAs}_3]$	D			
	$\text{Na}_5[\text{GeP}_3]$	D	$\text{Na}_5[\text{GeAs}_3]$	D			
	$\text{Na}_5[\text{SnP}_3]$	D	$\text{Na}_5[\text{SnAs}_3]$	D	$\text{Na}_5[\text{SnSb}_3]$	K_4	
	$\text{Na}_3\text{K}_2[\text{SiP}_3]$	C'					
			$\text{Na}_4\text{K}[\text{GeAs}_3]$	C'			
	$\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnP}_3]$	D'	$\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnAs}_3]$	D'	$\text{Na}_4\text{K}[\text{SnSb}_3]$	D	$\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnBi}_3]$ K_2
	$\text{Na}_2\text{Cs}_3[\text{SnP}_3]$	D'					
K			$\text{K}_5[\text{SnAs}_3]$	D	$\text{K}_5[\text{SnSb}_3]$	D	$\text{K}_5[\text{SnBi}_3]$ D
			$\text{Rb}_5[\text{SiAs}_3]$	C			
Rb	$\text{Rb}_5[\text{GeP}_3]$	C					
			$\text{Rb}_6[\text{SnAs}_3]\text{O}_{0.5}$	C''	$\text{Rb}_6[\text{SnSb}_3]\text{O}_{0.5}$	C''	$\text{Rb}_6[\text{SnBi}_3]\text{O}_{0.5}$ C''
	$\text{Cs}_5[\text{SiP}_3]$	C	$\text{Cs}_5[\text{SiAs}_3]$	C			
Cs	$\text{Cs}_5[\text{GeP}_3]$	C	$\text{Cs}_5[\text{GeAs}_3]$	C			
			$\text{Cs}_6[\text{SnAs}_3]\text{O}_{0.5}$	C''	$\text{Cs}_6[\text{SnSb}_3]\text{O}_{0.5}$	C''	$\text{Cs}_6[\text{SnBi}_3]\text{O}_{0.5}$ C''
D, D'	- kantenverknüpfte $[(\text{E}14)_2(\text{E}15)_6]^{10-}$ -Doppeltetraeder				(Na ₅ [SiP ₃]-, Na ₂ K ₃ [SnAs ₃]-Typ)		
K ₂ , K ₄	- $[(\text{E}14)(\text{E}15)_3]^{5-}$ -Ketten eckenverknüpfter Tetraeder				(Na ₅ [SnSb ₃]-, Na ₂ K ₃ [SnBi ₃]-Typ)		
C, C'	- Carbonat - isostrukturelle $[(\text{E}14)(\text{E}15)_3]^{5-}$ -Anionen				(Cs ₅ [SiP ₃]-, Na ₂ K ₃ [SiP ₃]-Typ)		
C''	- Carbonat - isostrukturelle $[(\text{E}14)(\text{E}15)_3]^{5-}$ -Anionen				(Cs ₆ [SnAs ₃]O _{0.5} -Typ)		

bei größeren wie K^+ und den größeren Anionen ($[SnSb_3]^{5-}$ und $[SnBi_3]^{5-}$) auf, während die Ausbildung von Tetraederketten begünstigt ist, wenn große tetraedrische Baugruppen durch relativ kleine Kationen koordiniert werden. Der Packungsanspruch sehr großer Kationen wie Rb^+ und Cs^+ führt schließlich zu einer völligen Umstrukturierung des Anionenteilverbandes, in dem nun isolierte Carbonat-analoge $[M(E15)_3]^{5-}$ -Anionen vorliegen. Die trigonal prismatische Koordination der anionischen Baugruppen führt bei diesen großen Kationen offensichtlich zu einer so günstigen Packung, daß diese auch noch bei zunehmendem Raumbedarf der Anionen beibehalten wird. Packungsprobleme werden offenbar dadurch aufgelöst, daß in den Strukturen der Verbindungsreihe $(E1)_6[Sn(E15)_3]O_{0,5}$ [32] mit $E1 = Rb, Cs$ und $E15 = As, Sb, Bi$ die Kationenpolyeder zwar beibehalten werden, diese aber durch den Einbau zusätzlicher Kationen voneinander separiert werden, deren Ladung durch zusätzliche Oxidationen ausgeglichen wird. In Abbildung 5.17. sind diese Zusammenhänge in einem Strukturfelddiagramm zusammengefaßt.

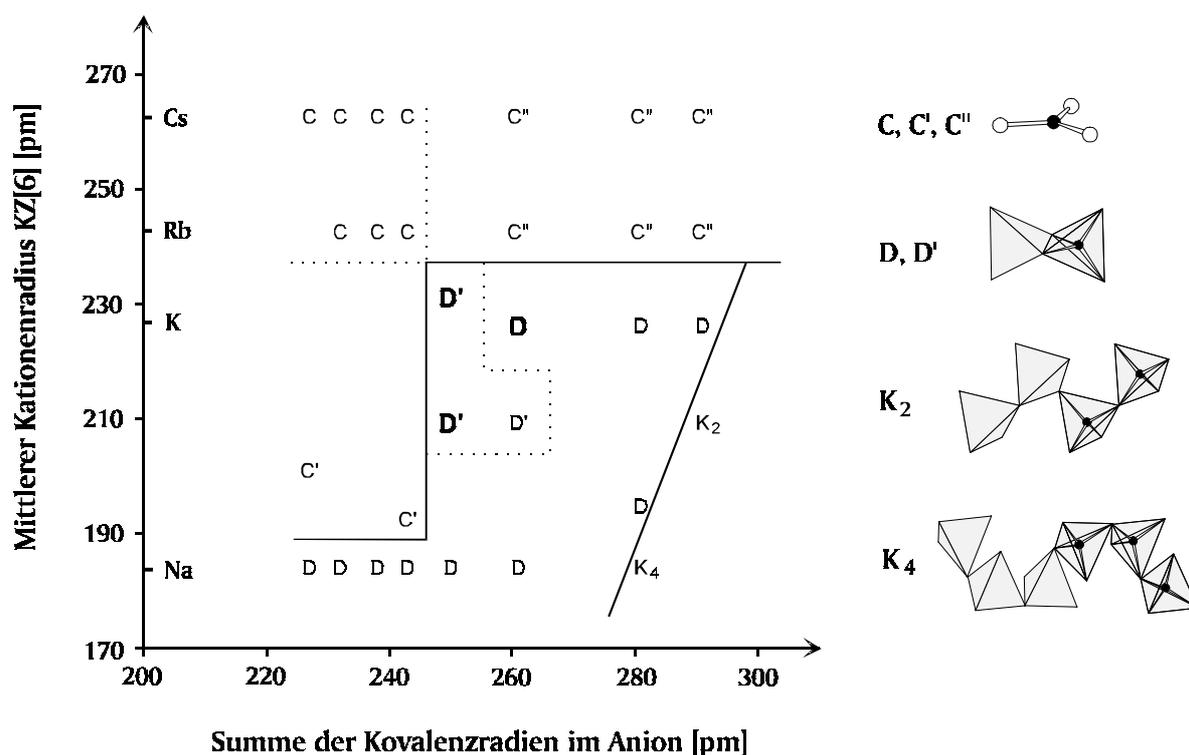


ABBILDUNG 5.17. Strukturfeld-Diagramm für Verbindungen Alkalimetall-Element(14)-Element(15) der Zusammensetzung $(E1)_5[(E14)(E15)_3]$ ($E1 = Na, K, Rb, Cs$; $E14 = Si, Ge, Sn$ und $E15 = P, As, Sb, Bi$) (strukturell verwandte Verbindungen mit analogen Baumotiven, aber abweichender Zusammensetzung sind mit aufgenommen).

Die Dimere kantenverknüpfter Tetraeder wie auch die Tetraederketten lassen sich in isostere Reihen einfügen, für die im Falle der Dimeren - Al_2Cl_6 - $[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ - $[\text{Ge}_2\text{S}_6]^{4-}$ - $[\text{Ga}_2\text{S}_6]^{6-}$ - $[\text{Sn}_2\text{P}_6]^{10-}$ - $[\text{Ga}_2\text{Sb}_6]^{12-}$ - und im Falle der Ketten - SO_3 - $[\text{PO}_3]^-$ - $[\text{SiO}_3]^{2-}$ - $[\text{GaO}_3]^{3-}$ - $[\text{ZnS}_3]^{4-}$ - $[\text{SnBi}_3]^{5-}$ - $[\text{GaAs}_3]^{6-}$ - als typische Glieder zitiert werden können. Der Verband ${}^\infty[\text{SnBi}_3]^{5-}$ ist das einzige Beispiel für eine Zweiereinfachkette bei Pnictidostannaten(IV). In $\text{Na}_5[\text{SnSb}_3]$ [20] sind Vierereinfachketten ausgebildet, Beispiele für Dreiereinfachketten fehlen für diese Verbindungsklasse bisher. Das Strukturmotiv der Einereinfachkette hingegen, das in der Kristallchemie der Silicate nicht beobachtet wird, findet sich in den Strukturen der analogen einander isotypen Erdalkalimetallverbindungen $\text{Sr}_5[\text{Sn}_2\text{P}_6]$ [53], $\text{Ca}_5[\text{Sn}_2\text{As}_6]$ [49] und $\text{Sr}_5[\text{Sn}_2\text{As}_6]$ [54].

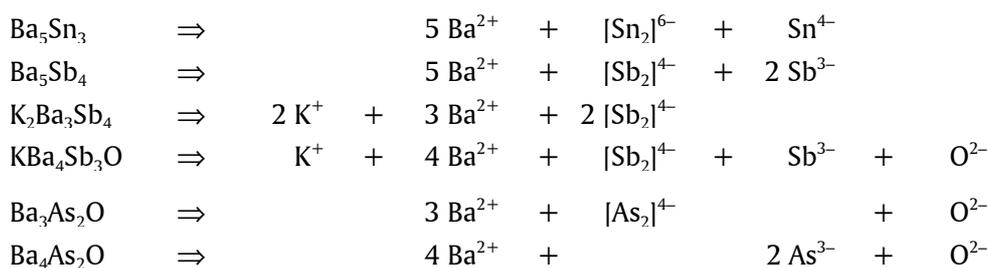
5. 4. Pnictidoxide und strukturell verwandte Pnictide

Gemeinsames Strukturelement der Verbindungen $K_2Ba_3Sb_4$, KBa_4Sb_3O/KBa_4Bi_3O und Ba_3As_2O sowie SrP und $Sr_{11}Bi_{10}$ sind Hantelanionen gebildet von Pnictogenatomen. Unter diesen fällt zunächst SrP durch seine einfache Stöchiometrie und Struktur auf. Die Verbindung kristallisiert im Na_2O_2 -Typ [6] und gehört durch den Isosteriebezug zwischen den Anionenbildnern - Cl_2 - $[O_2]^{2-}$ - $[P_2]^{4-}$ - zu den klassischen Zintl-Phasen. Die Reihe der zu SrP isostrukturellen Vertreter beschränkt sich auf CaP , $CaAs$ und $SrAs$, die Verbindungen der höheren Homologen sowohl der Erdalkalimetalle wie der Pnictogene konnten nicht erhalten werden, an ihre Stelle treten im Bereich der Zusammensetzung E2 : E15 nahe 1 : 1 Phasen anderer Stöchiometrie, wie z. B. die Verbindungen vom $Ca_{11}Sb_{10}$ -Typ, in denen solche dinuclearen Baugruppen neben anderen Anionen auftreten und insgesamt eine relativ komplexe Anionenteilstruktur resultiert (siehe unten).

Ein wesentlicher struktureller Aspekt liegt offensichtlich im Koordinationsbedürfnis der größeren Hanteleinheiten wie z. B. $[Sb_2]^{4-}$, dies zeigt die Analyse der Struktur von Ba_5Sb_4 [7], die diese Baugruppen neben isolierten Sb^{3-} -Ionen aufweist. Im Vergleich zur $[P_2]^{4-}$ -Hantel, die in der Struktur von SrP von neun Sr-Ionen umhüllt wird, beansprucht die $[Sb_2]^{4-}$ -Gruppe ein Kationenpolyeder von zwölf Atomen, das der höhere Erdalkalimetall-Gehalt auch zuläßt. Das bedeutet umgekehrt, daß Packungsproblemen und Koordinationsansprüchen durch den Einbau zusätzlicher Anionen Rechnung getragen wird oder bei gleichbleibender Teilchenzahl die Ladung des Kationenteilverbands verringert werden muß. Diese Zusammenhänge lassen sich verdeutlichen und illustrieren an den Strukturen der hier charakterisierten Verbindungen $K_2Ba_3Sb_4$, KBa_4Sb_3O/KBa_4Bi_3O und Ba_3As_2O , die unter sich eine eng verwandte Familie bilden und sich darüber hinaus über gemeinsame Bauverbände an Strukturen bekannter Verbindungen anschließen.

5. 4. 1. Pnictidoxide und Pnictide mit dimeren Anionen $[(E15)_2]^{4-}$

Die Strukturen von $K_2Ba_3Sb_4$, KBa_4Sb_3O/KBa_4Bi_3O und Ba_3As_2O folgen bezüglich der Bindigkeiten in den Anionenteilstrukturen einer ionogenen Formulierung. Dies gilt auch für die der in der Literatur beschriebenen binären Phasen Ba_5Sb_4 [7] und Ba_5Sn_3 [166], die aufgrund ihrer strukturellen Verwandtschaft in die Diskussion miteinbezogen werden.



Im Hantelanion, das in jeder dieser neuen Strukturen auftritt, besitzt jedes Phictogenatom eine trigonal prismatische Kationenkoordination. Zusätzlich sind alle Seitenflächen überkappt, eine von dem gleichnamigen Bindungspartner, die übrigen von weiteren Kationen, die dimere Einheit wird also von zwölf Kationen koordiniert - sie ist in Abbildung 5.18. als Polyeder dargestellt -, das gleiche gilt für $[\text{Sn}_2]^{6-}$ in Ba_5Sn_3 und wie oben bereits ausgeführt $[\text{Sb}_2]^{4-}$ in Ba_5Sb_4 , während die isolierten Anionen der 14., 15. oder 16. Gruppe unterschiedliche Koordinationszahlen aufweisen.

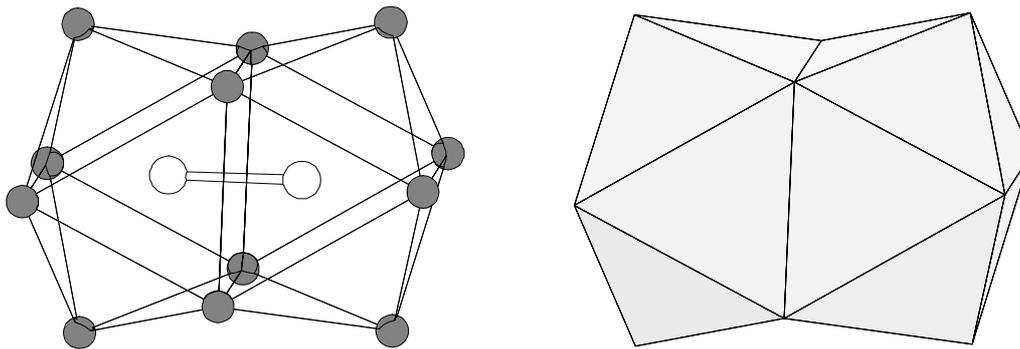


ABBILDUNG 5.18. Koordinationspolyeder der Hantelanionen in den Strukturen von Ba_5Sn_3 , Ba_5Sb_4 , $\text{K}_2\text{Ba}_3\text{Sb}_4$, $\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ und $\text{Ba}_3\text{As}_2\text{O}$. Jedes Atom der dimeren Einheit ist in Form eines trigonalen Prismas von Kationen umgeben, das auf allen Seitenflächen überkappt ist. Insgesamt ergibt sich für das Anion eine Sphäre von zwölf Kationen.

Substituiert man in Ba_5Sb_4 zwei Ba- durch zwei K-Ionen, so ist das bezüglich der Geometrie des Kationenteilverbands tolerabel, da die Radienunterschiede gering sind, es bedeutet jedoch, daß dem Anionenteilverband dann anstelle von zehn nur noch acht Ladungen zur Verfügung stehen. Die beiden Sb^{3-} -Ionen, die in der Struktur von Ba_5Sb_4 isoliert vorliegen, können den Ladungsverlust ausgleichen, indem sie dinucleare Einheiten $[\text{Sb}_2]^{4-}$ bilden, so daß in der Struktur von $\text{K}_2\text{Ba}_3\text{Sb}_4$ nur noch $[\text{Sb}_2]^{4-}$ -Hanteln als anionische Baugruppen vorliegen. Dies ist unter geringen Verschiebungen im Strukturverband möglich, die sich auch an einer stärker orthorhombischen Verzerrung der Zellbasis von $\text{K}_2\text{Ba}_3\text{Sb}_4$ gegenüber der nahezu tetragonalen Basis von Ba_5Sb_4 festmachen (Tabelle 5.9.) lassen. In Abbildung 5.19. sind die beiden Strukturen in Polyederdarstellung und in Projektionen, aus denen sich die engen strukturellen Bezüge ablesen lassen, wiedergegeben.

In den hinsichtlich des Kationen-Anionenverhältnisses zu $K_2Ba_3Sb_4$ formelgleichen quaternären Verbindungen KBa_4Sb_3O und KBa_4Bi_3O stehen den Anionen neun Ladungen zur Verfügung; in der Anionenteilstruktur finden sich $[Sb_2]^{4-}/[Bi_2]^{4-}$ -Hanteln neben isolierten Sb^{3-}/Bi^{3-} und O^{2-} -Ionen. Die Struktur von $KBa_4(E15)_3O$ ($E15 = Sb, Bi$) entspricht einem aufgefüllten Cr_5B_3 -Typ [168], in dem zusätzlich Tetraederlücken besetzt werden. In der Klasse der Zintl-Phasen kristallisieren eine Reihe von Verbindungen M_5X_3 der Erdalkalimetalle ($M = Ca, Sr, Ba$) mit den Elementen der vierten Hauptgruppe ($X = Si, Ge, Sn, Pb$) wie z. B. Ba_5Sn_3 [166] im Cr_5B_3 -Typ, die Anionenteilstruktur wird dann durch je ein Dimer $[Sn_2]^{6-}$ und ein isoliertes Sn^{4-} repräsentiert (Abbildung 5.20.). Die Einheit $[KBa_4Sb_3]^{2+}/[KBa_4Bi_3]^{2+}$ ist zu Ba_5Sn_3 nicht nur isoster, sondern im strengen Sinne isostrukturell, der Ladungsausgleich erfolgt durch die zusätzlichen O^{2-} in den Tetraederlücken.

Die isolierten Pnictidanionen Sb^{3-} bzw. Bi^{3-} in der Struktur von KBa_4Sb_3O/KBa_4Bi_3O sind - analog den Sn^{4-} in Ba_5Sn_3 - quadratisch antiprismatisch von Kationen umgeben. Im Gegensatz dazu zentriert das Sb^{3-} -Ion in Ba_5Sb_4 [7] ein verzerrtes trigonales Prisma mit Überkappung auf einer Seite. Beim Übergang von Ba_5Sb_4 zu KBa_4Sb_3O kommt es also zu einer stärkeren Umstrukturierung, die aber nicht die Segmente des Polyederverbands um die dinuclearen Einheiten betrifft, sondern nur deren Stapelung, und dadurch zu unterschiedlichen Koordinationen um die dazwischen liegenden isolierten Einheiten führt (siehe unten).

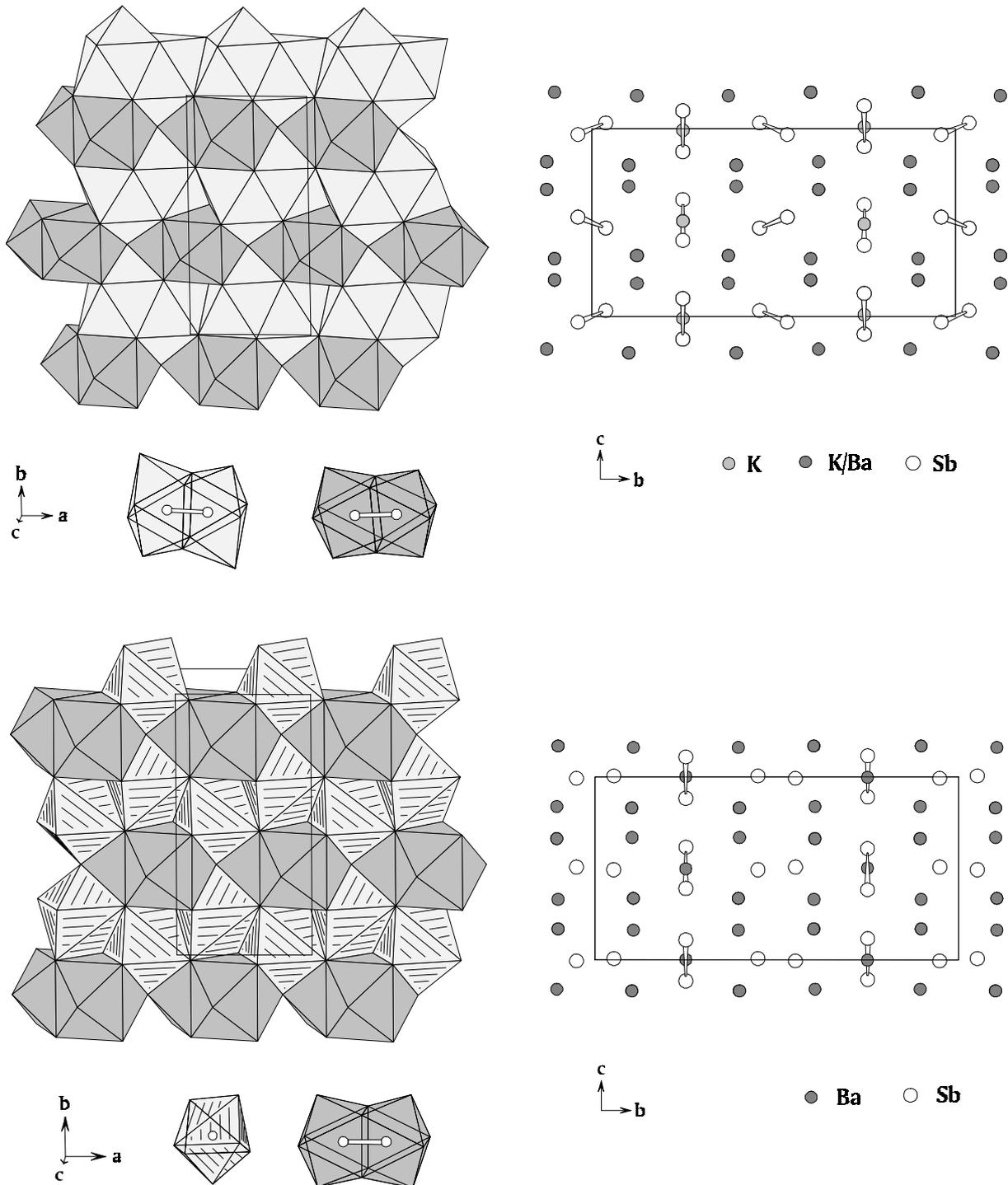


ABBILDUNG 5.19. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $K_2Ba_3Sb_4$ (OBEN) und Ba_5Sb_4 (UNTEN)

- LINKS: Koordination der Anionen in Polyederdarstellung
 OBEN: $[Sb1-Sb1][K/Ba]_{12}$ (hellgrau), $[Sb2-Sb3][K/Ba]_{12}$ (dunkelgrau)
 UNTEN: $SbBa_7$ (hellgrau), $[Sb-Sb]Ba_{12}$ (dunkelgrau)
 RECHTS: Projektion der Elementarzelle auf die b , c -Ebene

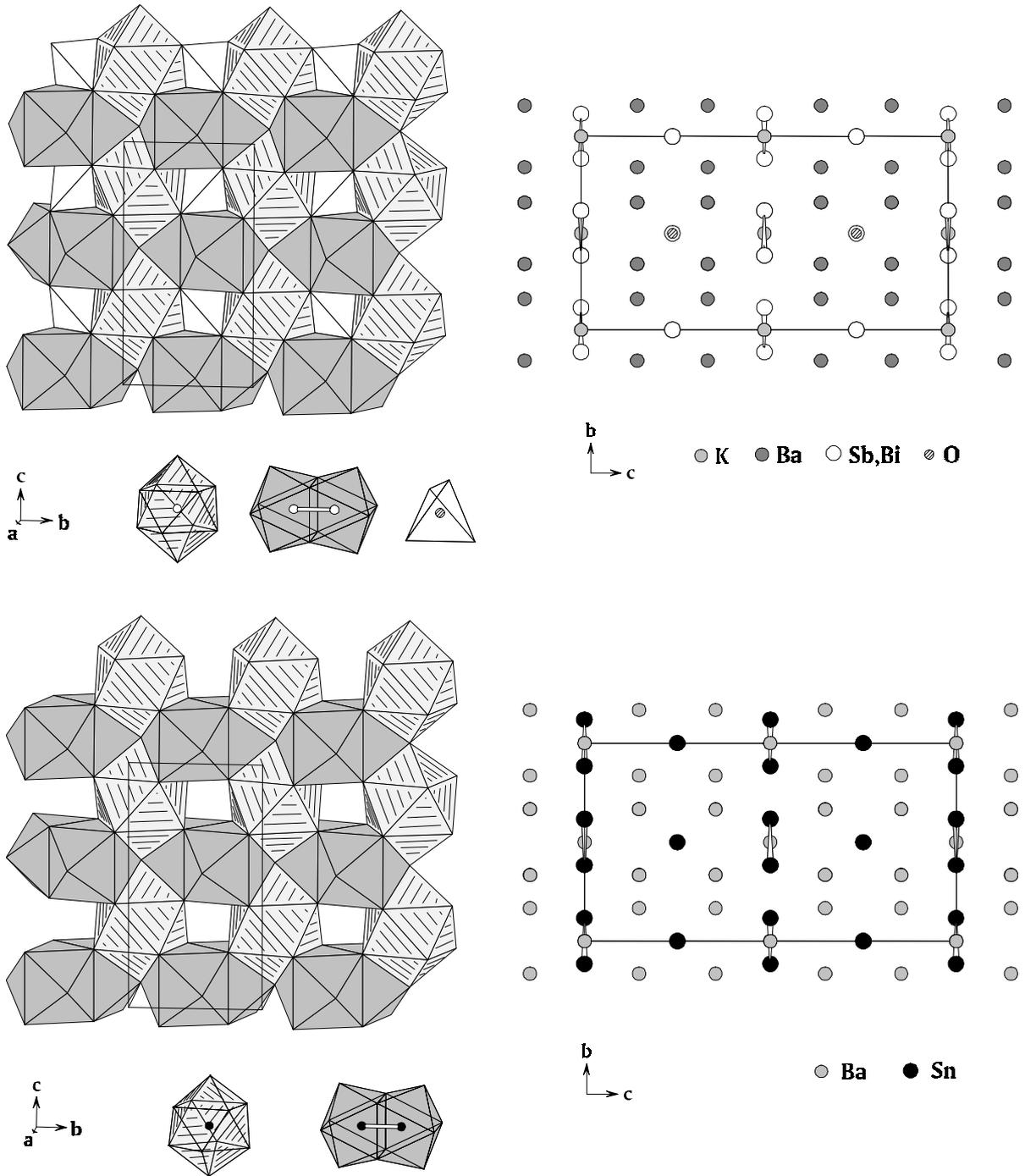


ABBILDUNG 5.20. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ (OBEN) und Ba_5Sn_3 (UNTEN)

LINKS: Koordination der Anionen in Polyederdarstellung

OBEN: $[\text{Sb}][\text{Ba}/\text{K}]_{10}$ (hellgrau), $[\text{Sb-Sb}][\text{Ba}/\text{K}]_{12}$ (dunkelgrau), OBa_4 (weiß)

UNTEN: SnBa_{10} (hellgrau), $[\text{Sn-Sn}]\text{Ba}_{12}$ (dunkelgrau)

RECHTS: Projektion der Elementarzelle auf die b , c -Ebene

In der Struktur von $\text{Ba}_3\text{As}_2\text{O}$ verbleiben nach Abzug von zwei Elektronen für das O-Atom noch vier für die Pnictogen-Atome, es kommt wiederum zur Ausbildung von Hanteln neben einem isolierten Anion, hier dem, verglichen mit dem Pnictid-Anion, kleineren O^{2-} . Die O^{2-} -Ionen sind verzerrt oktaedrisch koordiniert und diese O^{2-} -zentrierten Kationenpolyeder sowohl in der a, b-Ebene wie entlang c über Ecken miteinander verknüpft.

$\text{Ba}_3\text{As}_2\text{O}$ lässt sich strukturell direkt zu $\text{Ba}_4\text{As}_2\text{O}$ [93] in Beziehung setzen, in dessen Kristallstruktur bei acht zur Verfügung stehenden Elektronen ausschließlich isolierte Anionen - zwei As^{3-} und O^{2-} - vorliegen. Hier sind Oktaeder um die Oxidionen OBa_6 nur innerhalb der a, b-Ebene untereinander über Ecken zu Schichten verbunden. Die Schichten sind entlang c auf Lücke gesetzt und durch zwei Ebenen isolierter As^{3-} getrennt, die eine einseitig überkappte quadratisch antiprismatische Koordination erreichen. Beim Übergang zur Struktur der Ba-ärmeren Phase $\text{Ba}_3\text{As}_2\text{O}$ (Abbildung 5.21.) werden die Schichten OBa_4 auf identische Position gerückt und über die freien Ecken zu einem dreidimensionalen Verband OBa_3 kondensiert. Dadurch verringert sich der Raum für die As-Atome, die zu Hanteln zusammentreten und durch Ausrichtung in der a, b-Ebene die quadratischen Maschen des Oktaedernetzwerks zu Rauten verzerren. Zugleich kommt es zu einer Verrückung der O^{2-} aus den Oktaederzentren. Für die dimeren Einheiten resultiert ein rhombisch prismatisches Koordinationspolyeder gebildet von zwölf Ba-Kationen.

Ein Verband dreidimensional verknüpfter O-zentrierter Erdalkalimetall-Oktaeder wird auch in der Struktur von Sr_3SnO [193] beobachtet. Hier werden die verbleibenden Lücken von Sn^{4-} -Ionen besetzt, die Verzerrungen aufgrund der Hantelanionen bleiben damit aus, die Sn^{4-} -Ionen besitzen eine Sr-Koordination in Form eines Kuboktaeders, die Struktur entspricht dem anti-Perowskit-Typ.

Die Struktur von $\text{Ba}_3\text{As}_2\text{O}$ ist zwar noch metrisch gleichachsig in der a, b-Ebene, jedoch nicht mehr tetragonal, die Verschiebungen der Atome in der a, b-Ebene sind merklich. Auch in der Reihe der Verbindungen $(\text{E}2)_4(\text{E}15)_2\text{O}$ ($\text{E}2 = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{E}15 = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$), die fast ausnahmslos tetragonal im anti- K_2NiF_4 -Typ [61] kristallisieren, ist in der Struktur von $\text{Ba}_4\text{P}_2\text{O}$ [93], eine orthorhombische Verzerrung zu beobachten (Tabelle 5.9.); es wird der anti- La_2CuO_4 -Typ [194] ausgebildet. Die Ursache scheint hier in der Kombination von Elementen mit stark differierenden Atomradien zu liegen. Auch in der Reihe der Erdalkalimetall-Silicide und ihrer höheren Homologen $(\text{E}2)_5(\text{E}14)_3$, die mehrheitlich im Cr_3B_3 -Typ kristallisieren, treten bei Sr_5Si_3 (RG I4cm) [195] und Ba_5Si_3 (RG P4/ncc) [196] Verzerrungsvarianten auf.

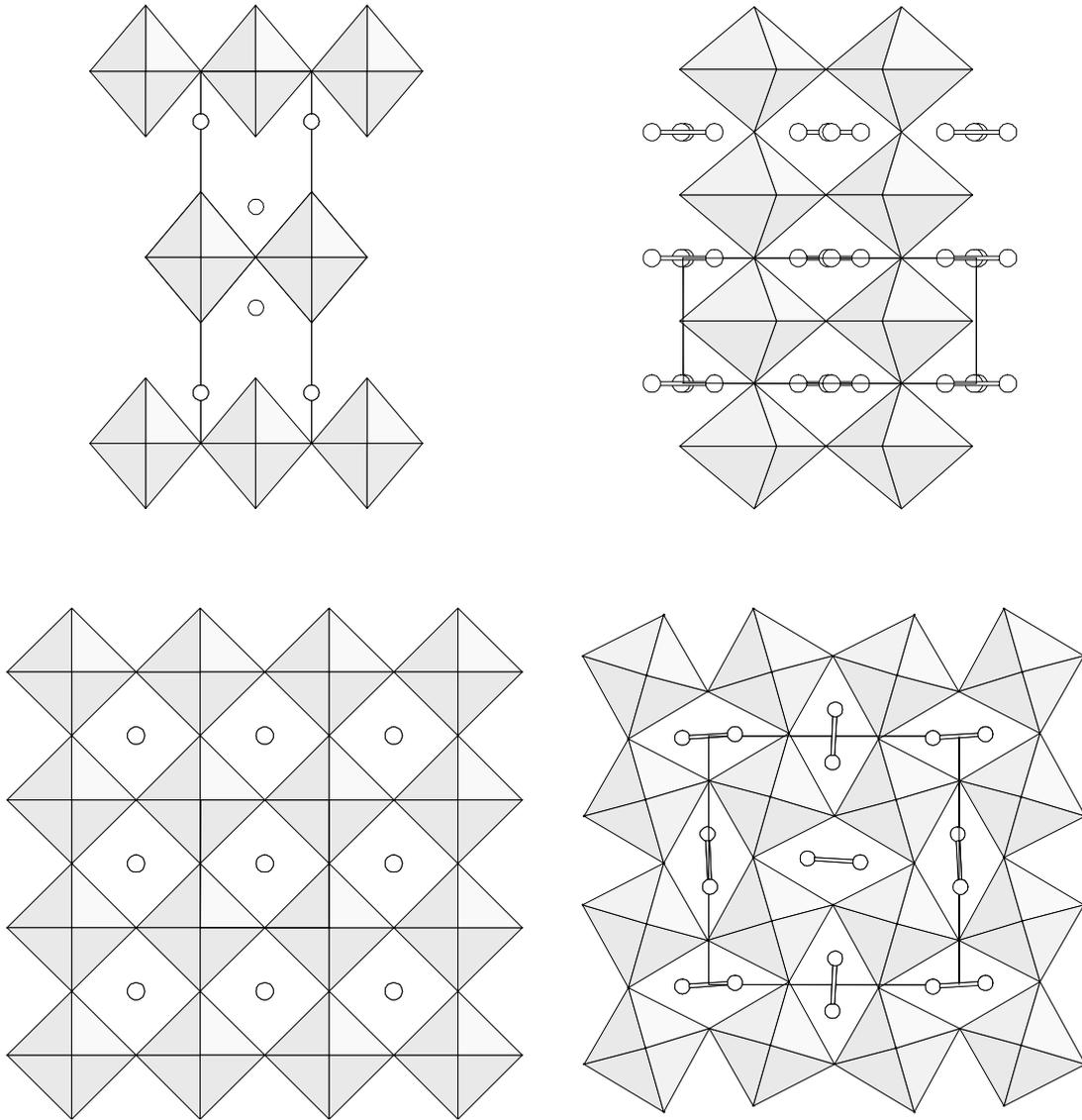


ABBILDUNG 5.21. Verknüpfung der Sauerstoff-zentrierten Ba-Oktaeder in den Strukturen von LINKS: $\text{Ba}_4\text{As}_2\text{O}$ und RECHTS: $\text{Ba}_3\text{As}_2\text{O}$, Blickrichtung entlang OBEN: $[010]$, UNTEN: $[001]$, As-Atome weiß.

Gemeinsames Bauelement der hier vorgestellten Strukturen von $K_2Ba_3Sb_4$, $KBa_4(E15)_3O$ ($E15 = Sb, Bi$) und Ba_3As_2O und der zum Vergleich herangezogenen Strukturen von Ba_5Sb_4 und Ba_5Sn_3 ist - von Verzerrungen abgesehen - das Segment, das die in den Ebenen a, c ($K_2Ba_3Sb_4$, Ba_5Sb_4) bzw. a, b (KBa_4Sb_3O , KBa_4Bi_3O , Ba_3As_2O , Ba_5Sn_3) liegenden Hanteln mit ihren koordinierenden Kationen bilden. Dies ist in den Abbildungen 5.22. und 5.23. verdeutlicht, die diese Segmente und ihre Stapelung als Projektionen wiedergeben, auch

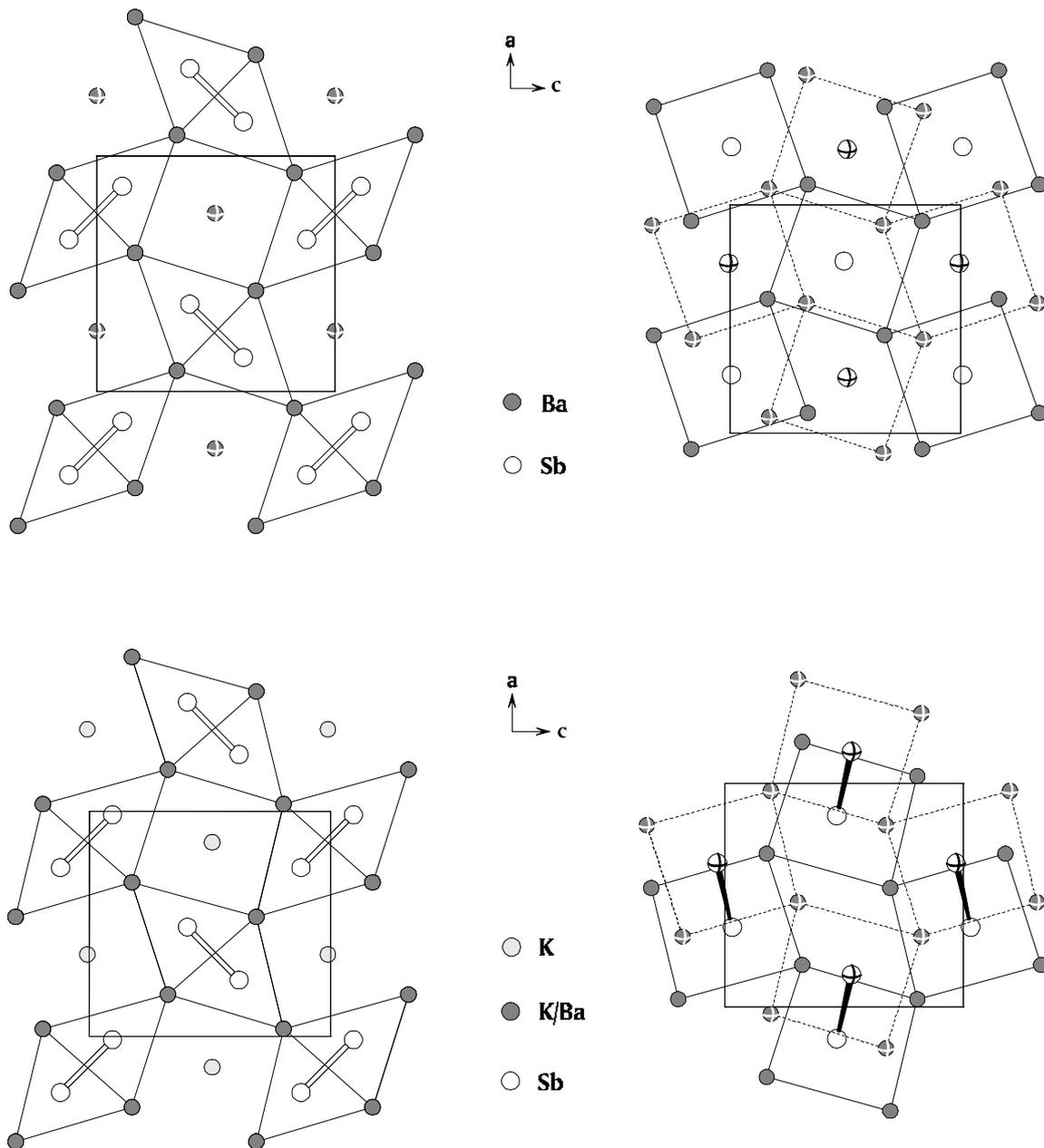


ABBILDUNG 5.22. Projektionen der Elementarzellen von Ba_5Sb_4 (OBEN) und $K_2Ba_3Sb_4$ (UNTEN) auf die Basisflächen für den Ausschnitt: LINKS: $y = 0,1$ bis $0,4$; RECHTS: $y = 0,38$ bis $0,63$ (mit Kreuz markiert die Atome der benachbarten Ebene).

der Vergleich von Gittermetrik und Symmetrie (Tabelle 5.9.) spiegelt die engen Beziehungen wider. In der Struktur von $\text{Ba}_3\text{As}_2\text{O}$ wird die Identität nach einem Schichtpaket erreicht, da diese identisch gestapelt sind. Jede der anderen Strukturen enthält zwei solcher Segmente, die im Falle von $\text{K}_2\text{Ba}_3\text{Sb}_4$ bzw. Ba_5Sb_4 durch die zweizählige Schraubenachse durch den Ursprung, im Falle von $\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ bzw. Ba_5Sn_3 durch die Innenzentrierung ineinander überführt werden. Die Segmente werden durch

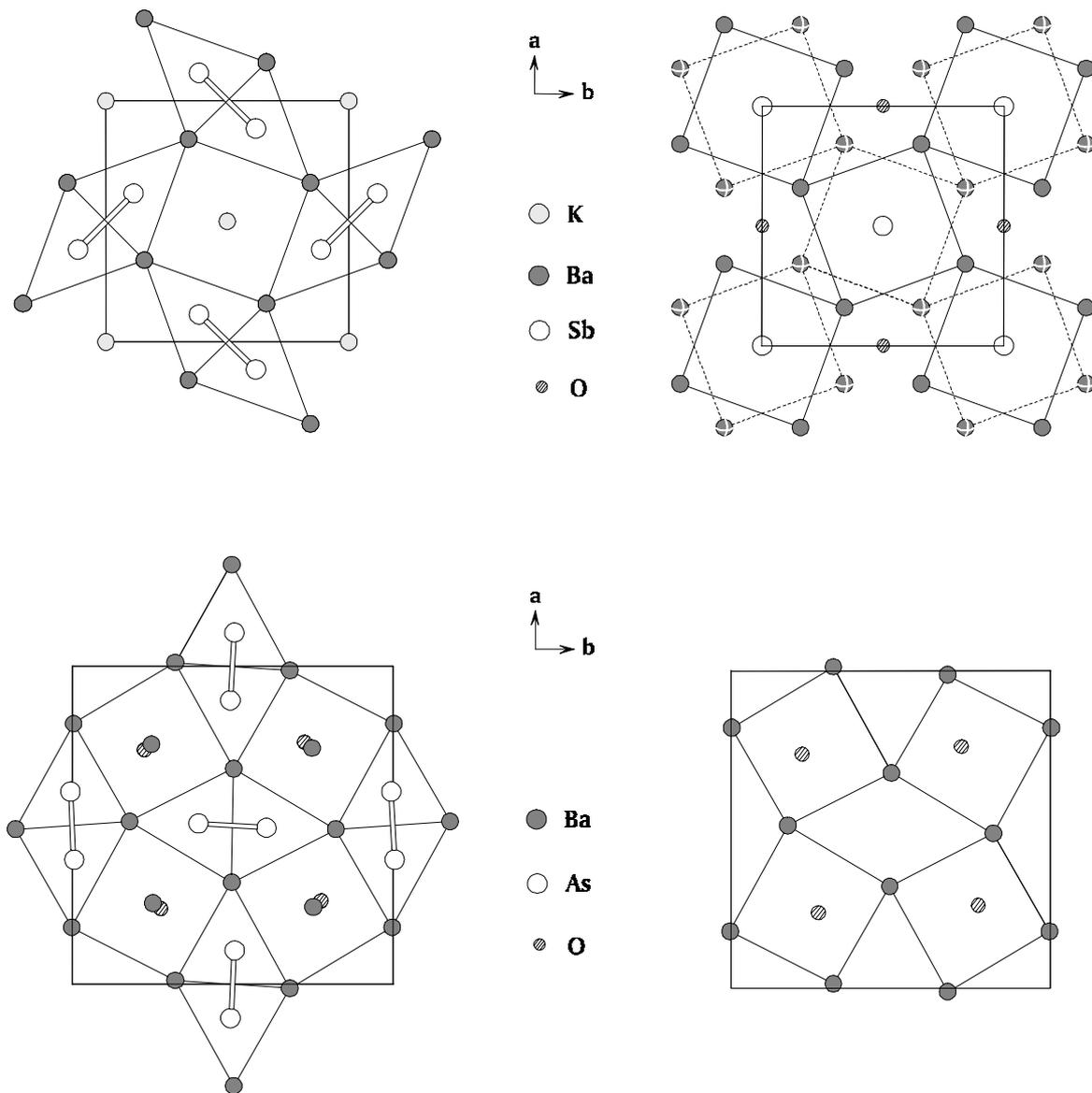


ABBILDUNG 5.23. Projektionen der Elementarzellen von $\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ (OBEN) und $\text{Ba}_3\text{As}_2\text{O}$ (UNTEN) auf die Basisflächen für den Ausschnitt (mit Kreuz markiert die Atome der benachbarten Ebene):

OBEN: $\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$	LINKS: $z = -0,16$ bis $0,16$,	RECHTS: $z = 0,14$ bis $0,35$
UNTEN: $\text{Ba}_3\text{As}_2\text{O}$	LINKS: $z = -0,5$ bis $0,5$,	RECHTS: $z = 0,5$

Anionenschichten oder -ebenen verklammert, die dinucleare Einheiten oder isolierte Anionen enthalten. In Abbildung 5.22. und 5.23. rechts sind diese Anionenschichten mit den Kationen aus den benachbarten Segmenten dargestellt. Die Kation-Anion-Abstände sind in allen Koordinationen vergleichbar, so daß kein Schichtcharakter im Sinne unterschiedlicher Wechselwirkung resultiert.

Für das O^{2-} -Ion ergibt sich in der Struktur von KBa_4Sb_3O/KBa_4Bi_3O aufgrund seiner Position in der Zwischenschicht eine tetraedrische Ba-Koordination. Diese Zwischenschicht fehlt in Ba_3As_2O , das O^{2-} -Ion besetzt hier das Zentrum der Ba-Quadrate parallel der a, b-Ebene, die in Ba_5Sb_4 , $K_2Ba_3Sb_4$ und KBa_4Sb_3O/KBa_4Bi_3O frei bleiben. Das Oxidion ist allerdings in der a, b-Ebene aus dem Oktaederzentrum herausgerückt, so daß sich eine [4+2]-Koordination ergibt.

TABELLE 5.9. Gegenüberstellung der Gitterkonstanten der Strukturen von KBa_4Sb_3O , KBa_4Bi_3O , $K_2Ba_3Sb_4$ und Ba_3As_2O , im Vergleich mit den Daten für Ba_5Sn_3 , Ba_5Sb_4 , Ba_4As_2O und Ba_4P_2O (die Parameter von Ba_3As_2O und Ba_4As_2O sind in der Aufstellung den anderen angepaßt).

	KBa_4Sb_3O	KBa_4Bi_3O	Ba_5Sn_3	$K_2Ba_3Sb_4$	Ba_5Sb_4	Ba_3As_2O	Ba_4As_2O	Ba_4P_2O
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal	tetragonal	orthorh.	orthorh.	orthorh.	tetragonal	orthorh.
Raumgruppe	I4/mcm	I4/mcm	I4/mcm	Pnma	Pnma	Pbam	I4/mmm	Abma
a	882,4	896,8	902,0	870,5	901,2	$\sqrt{2} \cdot 823,1$	$724,8 / \sqrt{2}$	733,5
b				1770,2	1782,3	$\sqrt{2} \cdot 823,1$		716,4
c	1659,4	1666,4	1678,0	923,6	904,1	503,2	1733,6	1673,2

Erdalkalimetallverbindungen der Stöchiometrie 1 : 1 sind, wie eingangs bereits ausgeführt, für die höheren Homologen Sb und Bi unbekannt. Nahe dieser Stöchiometrie liegen die Verbindungen $\text{Ca}_{11}\text{Sb}_{10}$, $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$, $\text{Sr}_{11}\text{Sb}_{10}$ und $\text{Sr}_{11}\text{Bi}_{10}$, von denen die ersten drei bereits strukturell geklärt waren [86/104]. Die Struktur der letzteren wurde jetzt an Einkristalldaten bestimmt, die vier Vertreter bilden eine isotype Reihe. Im Gegensatz zu den Phasen vom Na_2O_2 -Typ [6], die in ihrer Struktur ausschließlich dimere Anionen $(\text{E15})_2$ aufweisen, werden in der Struktur von $\text{Sr}_{11}\text{Bi}_{10}$ neben Hanteln $[\text{Bi}_2]^{4-}$ und isolierten Anionen Bi^{3-} auch quadratisch planare Einheiten $[\text{Bi}_4]^{4-}$ beobachtet, die in der Struktur im Verhältnis $[\text{Bi}_4]^{4-} : [\text{Bi}_2]^{4-} : \text{Bi}^{3-} = 1 : 4 : 8$ vorliegen. Die Pnictidionen weisen auch hier größere Koordinationszahlen von acht bzw. neun Atomen auf, zu denen bei den isolierten $(\text{E15})^{3-}$ -Ionen nur Kationen, bei den oligomeren Anionen Kationen und gleichnamige Teilchen beitragen. Mit abnehmender Kationen- und steigender Anionengröße In der Reihe $\text{Sr}_{11}\text{Sb}_{10}$ - $\text{Ca}_{11}\text{Sb}_{10}$ - $\text{Sr}_{11}\text{Bi}_{10}$ - $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$ ist für diese Verbindungen eine Annäherung der Vierring- und Hantel-Anionen zu beobachten. Die Abstände zwischen diesen Anionen separieren im Fall der Antimonide deutlich voneinander, während sich in den Strukturen der Bismutide die Abstände stärker aneinander angleichen (Tabelle 5.10.). In $\text{Sr}_{11}\text{Bi}_{10}$ sind die Pnictid-Teilchen benachbarter oligomerer Anionen durchschnittlich 28,1 pm weiter entfernt als die Bindungspartner, in $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$ beträgt diese Differenz nur noch 16,5 pm.

TABELLE 5.10. Übersicht der Atomabstände in den Verbindungen des $\text{Ca}_{11}\text{Sb}_{10}$ -Typs

	$\text{Ca}_{11}\text{Sb}_{10}$	$\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$	$\text{Sr}_{11}\text{Sb}_{10}$	$\text{Sr}_{11}\text{Bi}_{10}$
Bindungslänge $(\text{E15})_4^{4-}$ [pm]	300	320	296,8	322,5
Bindungslänge $(\text{E15})_2^{4-}$ [pm]	295	315	293,9	323,2
mittlere Bindungslänge [pm]	297,5	317,5	295,4	322,9
Abstand $(\text{E15})_3 - (\text{E15})_5$ [pm]	336	334	360,3	351
Δ (Abstand $(\text{E15})_3 - (\text{E15})_5 -$ mittl. Bindungsl.) [pm]	38,5	16,5	64,9	28,1

Bi-Vierringe werden auch in der Verbindung $(\text{K-crypt})_2\text{Bi}_4$ [197] beobachtet, dem Anion werden hier gemäß $[\text{Bi}_4]^{2-}$ zwei Ladungen zugeordnet, die Unterschiede in den Bindungsabständen im Vergleich des $[\text{Bi}_4]^{4-}$ -Ions mit 320 pm in $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$ und 322,5 pm in $\text{Sr}_{11}\text{Bi}_{10}$ zu denen im $[\text{Bi}_4]^{2-}$ -Ion mit 293,6 pm und 294,1 pm sind merklich. Verursacht sind sie dadurch, daß die zusätzlichen Elektronen in $[\text{Bi}_4]^{4-}$ antibindende Orbitale besetzen, so daß die Bindungsordnung von 1,25 in $[\text{Bi}_4]^{4-}$ auf 1,0 in $[\text{Bi}_4]^{2-}$ reduziert wird. Isolierte Ringanionen in Form planarer Sechsringe sind in den Strukturen von $(\text{E1})_4(\text{E15})_6$ ($\text{E1} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{E15} = \text{P}, \text{As}$) [198/199/200] nachgewiesen worden.

5. 4. 2. Pnictidoxide mit trimeren Anionen $[\text{As}_3]^{5-}$

Zwischen den zu Cl_2 isosteren Hantelanionen $[(\text{E}15)_2]^{4-}$ und zu Se oder Te isosteren Kettenanionen $[(\text{E}15)]_x^-$, wie sie z. B. in den Strukturen von LiAs oder CaSb_2 auftreten, liegen Kettenstücke unterschiedlicher Länge und Ladung, die in den Strukturen binärer Erdalkalimetall-Pnictide nachgewiesen wurden. Die Beispiele reichen von $[\text{P}_4]^{6-}$ oder $[\text{As}_4]^{6-}$ über $[\text{Sb}_6]^{8-}$ bis $[\text{As}_8]^{10-}$, in der Struktur von Ca_2As_3 liegen sogar zwei Kettenfragmente $[\text{As}_4]^{6-}$ und $[\text{As}_8]^{10-}$ nebeneinander vor, alle Fragmente sind jedoch geradzahlig hinsichtlich der Gliederzahl. Die Kombination von Alkali- und Erdalkalimetallen als Elektronendonoren kann aufgrund der erweiterten Variationsmöglichkeit in Ladungs- und Teilchenzahl die Bildung neuer anionischer Fragmente begünstigen. Ein erstes Beispiel wurde von H. G. v. Schnering et al. mit $\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{P}_3)_3\text{O}$ [132] beschrieben, in der Struktur liegen $[\text{P}_3]^{5-}$ -Fragmente vor. In dieser Arbeit wurden in den Strukturen von $\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ und $\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ erstmals analoge Fragmente des höheren Homologen As charakterisiert.

Die Strukturen von $\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ und $\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ sind wie die von $\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{P}_3)_3\text{O}$ [132] in Übereinstimmung mit einer ionogenen Formulierung. Die Kationen liefern zusammen 17 Elektronen, die zunächst zur Ausbildung von isolierten Oxidionen O^{2-} führen. Die verbleibenden 15 Elektronen verteilen sich auf neun As bzw. P-Atome in der Weise, daß drei gewinkelte $[\text{As}_3]^{5-}$ - bzw. $[\text{P}_3]^{5-}$ -Anionen entstehen.

Diese trimeren Einheiten sind isoster dem Molekül Cl_2O . Der Strukturvergleich der Phosphorverbindungen $\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{P}_3)_3\text{O}$ und $\text{Na}_3\text{Eu}_7(\text{P}_3)_3\text{O}$ [132] zeigt, daß trotz der geringen Größenunterschiede in den Kationen kleine Differenzen in den Bindungslängen im Anion auftreten. Diese betragen für die Sr-Verbindung 224,0 pm und für die Eu-Verbindung 222,1 pm. Der hinsichtlich der Radienunterschiede viel gravierendere Austausch sowohl von Na als auch von Sr in $\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ gegen K und Ba in $\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ sollte sich daher an den Bindungslängen innerhalb des $[\text{As}_3]^{5-}$ -Anions deutlich bemerkbar machen. Dies ist jedoch überraschenderweise nicht der Fall, die Bindungen sind mit 246,4 pm in beiden Verbindungen gleich lang. Der Übergang zu den größeren Kationen macht sich nur an einer leichten Aufweitung des Bindungswinkels fest, der in der Struktur von $\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ $112,3^\circ$ und der von $\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ $113,0^\circ$ beträgt. Erwartungsgemäß sind diese Winkel kleiner als

die am Anion $[P_3]^{5-}$ beobachteten von $114,0^\circ$ in $Na_3Sr_7(P_3)_3O$ und $114,2^\circ$ in $Na_3Eu_7(P_3)_3O$. Zum Vergleich liegen die Winkel am Sauerstoff in den Kristallstrukturen von Cl_2O bei $111,3^\circ$ [201] und in Br_2O bei $114,1^\circ$ [202]. Tabelle 5.11. gibt darüber hinaus Vergleichswerte für Bindungslängen in dimeren und Bindungslängen und -winkel in viergliedrigen Fragmenten.

TABELLE 5.11. Bindungslängen und -winkel in zwei-, drei- und viergliedrigen As-Anionen.

Verbindung	Anion	As-As-Bindung [pm]	As-As-Winkel [°]	Literatur
CaAs	$[As_2]^{4-}$	250 / 256		[203]
SrAs	$[As_2]^{4-}$	252 / 257		[72]
Sr_4As_3	$[As_2]^{4-} / As^{3-}$	251,9 / 255,2		[100]
Ba_3As_2O	$[As_2]^{4-}$	246,5 / 248,4		
$Na_3Sr_7(As_3)_3O$	$[As_3]^{5-}$	246,4	112,3	
$K_3Ba_7(As_3)_3O$	$[As_3]^{5-}$	246,4	113,0	
Sr_3As_4	$[As_4]^{6-}$	248,3 / 254,8	116,3	[101]
Ca_2As_3	$[As_4]^{6-} / [As_8]^{10-}$	249,6 / 252,6	110,3	[81]

5. 5. Pnictide und Stannide

5. 5. 1. Das Phosphid Ba_5P_9

Die Strukturen der Elemente(15) P, As, Sb und Bi weisen Schichtstrukturen auf, in denen Sechsecknetze dreibindiger E15-Atome durch Van der Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Das Element Phosphor bildet weitere kristalline Modifikationen, wie den weißen Phosphor mit P_4 -Tetraedern oder den Hittorfschen (violetten) Phosphor, in dem die P-Atome Fünfeckröhren bilden, die in Ebenen parallel zueinander angeordnet und nur mit über Kreuz liegenden Röhren benachbarter Schichten verknüpft sind. In vielen binären Verbindungen mit E1 und E2 werden Teilverbände dieses Gerüsts beobachtet. Diese weisen bei hohem P-Gehalt oft noch Clustercharakter auf, Beispiele sind Na_3P_7 [204] und K_3P_{11} [205]. Unter den Phosphiden der Alkali- und Erdalkalimetalle ist das bisher längste unverzweigte Kettenanion das $[P_4]^{6-}$ in Ba_3P_4 und Sr_3P_4 [95]. Zum Vergleich ist für die Arsenide das $[As_8]^{10-}$ bekannt, das neben $[As_4]^{6-}$ -Ionen in Ca_2As_3 [81] vorliegt, längste Antimon-Einheit ist $[Sb_6]^{8-}$ in Sr_2Sb_3 [105]. Auch unter den Phosphanen sind unverzweigte Einheiten nur bis P_5H_7 bekannt [206], über diese Kettenlänge hinaus ist die Bildung von Verzweigungen bzw. Cyclen bevorzugt.

Die schon länger bekannte Verbindung $BaP_{1,82}$ [112] wurde aus thermodynamischen Untersuchungen im System Ba - P abgeleitet. Aus dem großen Schmelzbereich und der Zähigkeit der Schmelze wurde schon ein hoher Polymerisationsgrad vermutet. Die Röntgenpulverdiagramme der nun endlich auch strukturell charakterisierten Verbindung Ba_5P_9 stimmen mit denen der früheren Untersuchungen überein. Als Anion liegt hier eine P_9 -Kette vor, die sich aus dem P-Verband des Hittorfschen Phosphors ableiten lässt (Abbildung 5.24. und 5.25.).

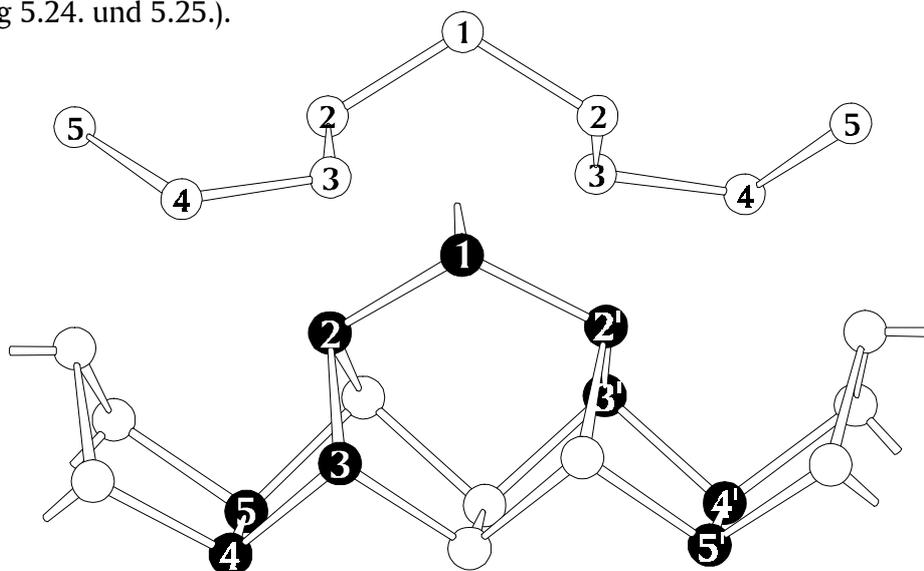


ABBILDUNG 5.24. Vergleich des $[P_9]^{10-}$ -Anions in der Verbindung Ba_5P_9 (oben) mit dem P-Gerüst im Hittorfschen Phosphor (unten). Der dem $[P_9]^{10-}$ entsprechende Ausschnitt ist hervorgehoben.

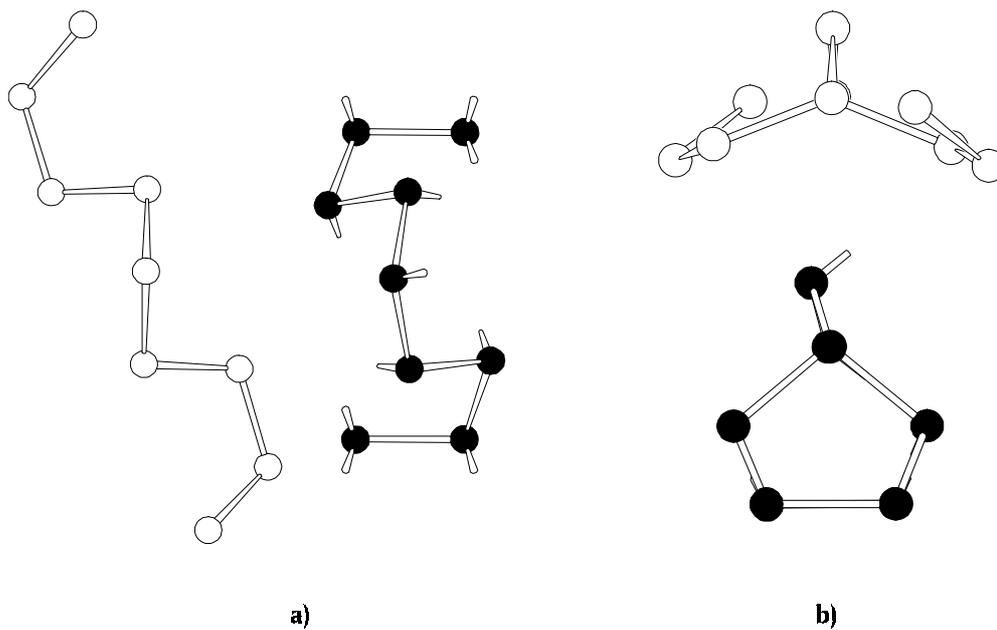


ABBILDUNG 5.25. Vergleich des $[P_9]^{10-}$ -Anions in der Verbindung Ba_5P_9 (weiß) mit dem entsprechenden Ausschnitt des Gerüsts im Hittorfschen Phosphor (schwarz) a) in der Aufsicht und b) in der Sicht entlang des Strangs.

Die Bindungslängen und -winkel der Verbindung Ba_5P_9 sind nur begrenzt mit denen im entsprechenden Ausschnitt des Hittorfschen Phosphors vergleichbar (Tabelle 5.12.). Während letzterer eine höhere Vernetzung aufweist, in der jedes P-Atom mit drei weiteren verbunden ist, sind die Atome des Kettenfragments in Ba_5P_9 zwei- bzw. einbindig. Die Bindungslängen stimmen gut überein, der Abstand P4 - P5 ist im violetten Phosphor deutlich länger als die Summe der kovalenten Radien, in Ba_5P_9 ist ausgehend vom mittleren Atom P1 in Richtung auf das terminale Atom P5 für die P - P-Bindungen eine Verkürzung zu beobachten. Dies ist in Übereinstimmung mit Bindungslängen in anderen Anionen, die unverzweigte Ausschnitte einer Kette darstellen. In Ba_3P_4 [95] weist das $[P_4]^{6-}$ -Anion Bindungslängen von 232,4 pm und 222,9 pm auf, die kürzere zum terminalen Atom. Im gleichartigen Anion $[P_4]^{6-}$ in der Tieftemperatur-Modifikation des CeP_2 [95] beträgt die Bindungslänge zwischen zweibindigen P-Atomen 225,6 pm und zum terminalen P-Atom 222,1 pm. Ein längeres P-Kettenstück wird für die Verbindung LaP_2 [207] beobachtet, in der neben $[P_3]^{5-}$ Anionen $[P_5]^{7-}$ vorliegen. Die Bindungslängen reichen hier von 231,5 pm und 221,6 pm der zentralen Bindungen bis 221,7 pm und 219,8 pm zu den terminalen Atomen. Entscheidenden Einfluß besonders auf die Bindungswinkel und die Gesamtkonstitution des Anions $[P_9]^{10-}$ hat die Kationenkoordination der einzelnen P-Atome. Diese Deformation macht sich besonders an den relativ frei beweglichen terminalen Atomen bemerkbar.

TABELLE 5.12. Bindungslängen und -winkel im P_9 -Anion und dem entsprechenden Ausschnitt des Hittorfschen Phosphors (Abbildung 5.24.).

	Bindungslängen [pm]			Bindungswinkel [°]	
	Ba_5P_9	P (Hittorf)		Ba_5P_9	P (Hittorf)
P1 - P2	221,0	219,9; 220,6	P1	115,7	115,9
P2 - P3	219,2	219,2; 221,0	P2, P2'	101,1	97,8; 110,5
P3 - P4	217,9	219,6; 219,9	P3, P3'	108,5	97,3; 97,5
P4 - P5	217,2	227,3; 227,2	P4, P4'	114,1	104,9; 104,6

Dem Anion stehen in der Verbindung Ba_5P_9 von den Kationen 10 Elektronen zur Verfügung. Da in der unverzweigten P_9 -Einheit den zweibindigen P formal jeweils eine Ladung und den einbindigen je zwei Ladungen zuzuordnen sind, ergibt sich für das Anion nach der Bindigkeit eine Ladung von $11-$, für eine ausgeglichene Bilanz fehlt also eine Ladung. Ein Anion $[P_9]^{10-}$ sollte ein Radikalanion sein. Beispiel für ein Radikalanion ist das Anion $[(E15)_4]^{5-}$ der Verbindung K_5Sb_4 [208].

5. 5. 2. Das Stannid $Na_3K_5Sn_{25}$

Die Struktur der Verbindung $Na_3K_5Sn_{25}$ geht auf den $Ba_6In_4Ge_{21}$ -Typ [209/210] zurück, in dem In- und Ge-Atome ein dreidimensionales Gerüst aus Pentagondodekaedern aufbauen, dessen Lücken von Erdalkalimetall-Atomen eingenommen werden. Dieser erste Vertreter des Strukturtyps wurde erst 1988 beschrieben, weitere Beispiele finden sich im System K - Sn bzw. K - Sn - Bi, wobei Strukturanalysen verschiedener Arbeitsgruppen im Falle des Kaliumstannids zu unterschiedlichen K-Gehalten führten (Tabelle 5.13.).

Ein wesentliches Problem bei der Strukturaufklärung dieser Phase liegt darin, aus den Reguli Einkristalle hinlänglicher Größe zu isolieren, um ausreichend verlässliche Intensitätsdaten zu gewinnen. Aus Röntgenpulverdiagrammen der durch thermische Umsetzung der Elemente erhaltenen Produkte geht hervor, daß bei Ansätzen in einem weiten Bereich der Zusammensetzung (K : Sn = 4 : 25 / 5 : 25 / 6 : 25 / 8 : 25 / 11,1 : 25 / 22 : 25) überwiegend Produkte schlechter Kristallinität entstehen, die teilweise nur mit sehr schwacher Intensität Linien des Clathrattyps aufweisen [42]. Corbett et al. erhielten einen Kristall der binären Verbindung $K_{7,4}Sn_{25}$ nur nach langem Tempern [34] und leiteten eine Phasenbreite von $K_{6,25+x}Sn_{25}$ ($0 \leq x \leq 6$) ab. Die Gitterkonstante variiert in Abhängigkeit vom Kaliumgehalt von 1622,8 pm bis 1646,1 pm [34]. Auch K_6Sn_{25} [42] konnte nur in relativ schlechter Kristallqualität aus einem Gemisch isoliert werden. $K_6Sn_{23}Bi_2$ [42] hingegen ist ausgehend von Gemischen der Elemente in stöchiometrischen Anteilen phasenrein darstellbar.

TABELLE 5.13. Übersicht zu Verbindungen abgeleitet vom $Ba_6In_4Ge_{21}$ -Typ [209/210].

Verbindung	Raumgruppe	a [pm]	Literatur
$Ba_6In_4Ge_{21}$	$P4_132$	1473,9	[209/210]
K_6Sn_{25}	$P4_332$	1620,2	[42]
$K_6Sn_{23}Bi_2$	$P4_332$	1630,0	[42]
$K_{7,4}Sn_{25}$	$P4_132$	1629,4	[34]
$Na_3K_5Sn_{25}$	$P4_132$	1637,2	

Gemeinsames Baugerüst dieser Verbindungen sind von drei- und vierbindigen E14-Atomen - diese können in geringem Umfang durch E13 oder E15 substituiert sein - gebildete Pentagondodekaeder, die über jeweils drei Flächen mit gleichartigen Polyedern zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden sind. Von den 25 gerüstbildenden Atomen sind 17 vierbindig und acht dreibindig. Die vierbindigen E14 sind formal als neutral anzusehen, jedes dreibindige E14 trägt eine negative Ladung, daraus ergibt sich als repräsentative Formeleinheit ein Anion $[(E14)_{25}]^{8-}$. Zur Erreichung der Neutralität ergibt sich für Alkalimetall-Verbindungen eine Stöchiometrie $(E1)_8(E14)_{25}$, die für den neuen Vertreter $Na_3K_5Sn_{25}$ gegeben ist. Zwei der dreibindigen Positionen können mit E15 substituiert werden. Dabei entsteht ein Gerüst $[Sn_{23}Bi_2]^{6-}$, das durch sechs K-Kationen elektrisch neutral wird. In $Ba_6In_4Ge_{21}$ nehmen die In-Atome vier der 17 vierbindigen Positionen ein, das resultierende Anion $[In_4Ge_{21}]^{12-}$ trägt die doppelte Ladung, die hier durch die gleiche Anzahl Erdalkalimetallkationen ausgeglichen wird. Die Verbindungen $K_{7,4}Sn_{25}$ und K_6Sn_{25} weisen demnach ein Kationendefizit auf, die Phasenbreite der Verbindung ist noch nicht vollständig geklärt. Bisher liegt die untere Grenze für die Zahl der Kationen je Formeleinheit bei sechs. Der weitere Austausch von Sn durch Bi oder In könnte dadurch limitiert sein, daß die Kationen ähnlich den Gasmolekülen in den Gashydraten vom Typ $G_8(H_2O)_{46}$ ($G =$ Gastmolekül) eine entscheidende gerüstbildende Funktion besitzen.

Im Zentrum jedes die Struktur aufbauenden Pentagondodekaeders befindet sich ein Kation. Daraus ergibt sich für das allen Verbindungen gemeinsame Gerüst die Formel A_2B_{25} . Die übrigen Kationen, die sich auf zwei kristallographische Lagen verteilen, befinden sich in den Zwischenräumen (Abbildung 5.26.). Im Fall aller bisher beschriebenen Verbindungen nehmen die Kationen einer dieser Lagen die spezielle Position 4a bzw. 4b ein - das ist ein Kation je Formeleinheit -, um die sich ein Kubus von dreibindigen Sn-Atomen beschreiben läßt, die nicht untereinander verbunden sind. Die K-Kationen in den Verbindungen K_6Sn_{25} und $K_{7,4}Sn_{25}$ weisen an dieser Position große Auslenkungsparameter auf.

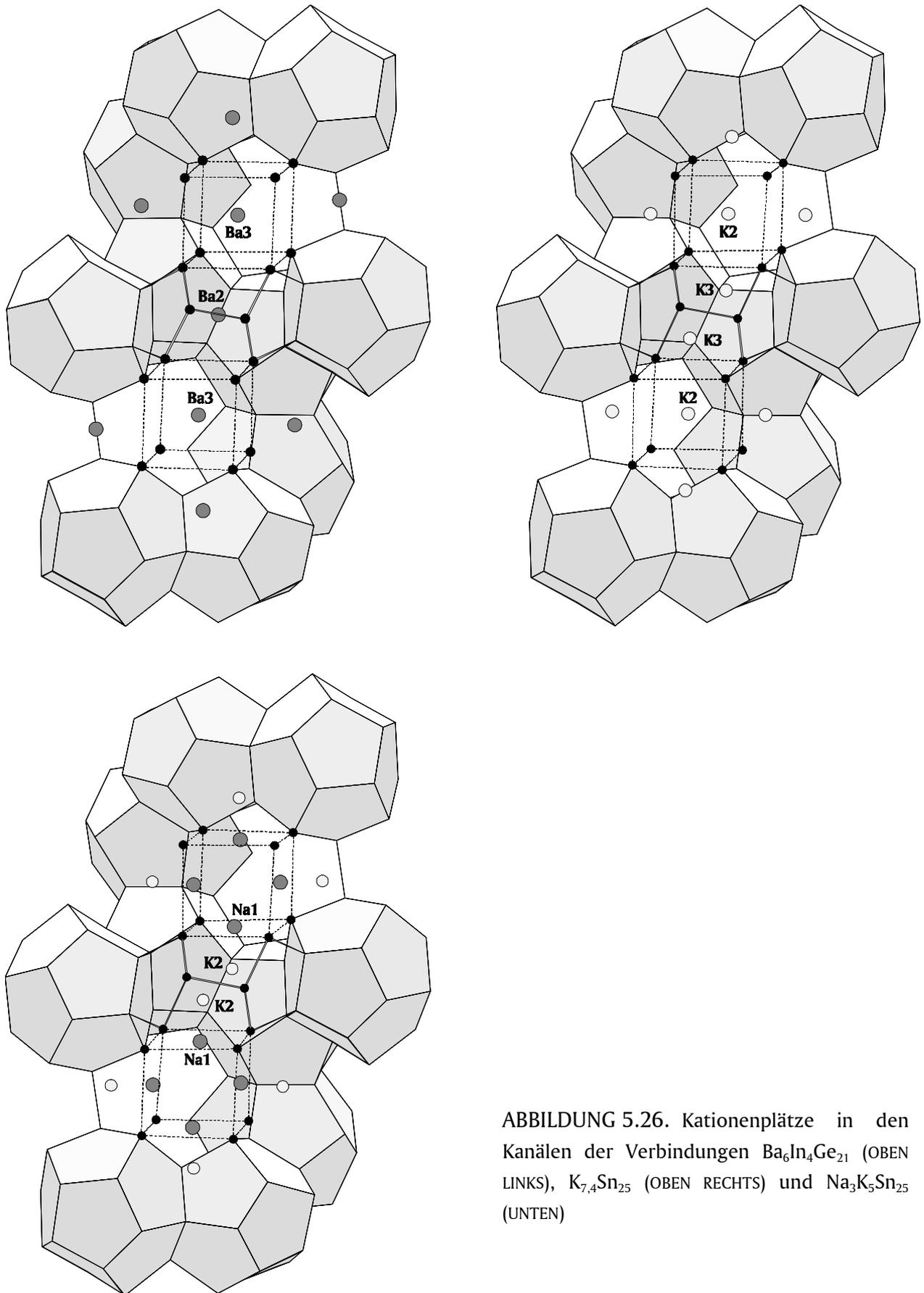


ABBILDUNG 5.26. Kationenplätze in den Kanälen der Verbindungen $\text{Ba}_6\text{In}_4\text{Ge}_{21}$ (OBEN LINKS), $\text{K}_{7.4}\text{Sn}_{25}$ (OBEN RECHTS) und $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Sn}_{25}$ (UNTEN)

Unter den Verbindungen mit insgesamt sechs Kationen $\text{Ba}_6\text{In}_4\text{Ge}_{21}$, K_6Sn_{25} und $\text{K}_6\text{Sn}_{23}\text{Bi}_2$ wird die dritte Kationenposition (drei weitere Kationen je Formel) übereinstimmend in dem Kanalabschnitt zwischen zwei solchen Kuben gefunden. Sind wie in $\text{K}_{7,4}\text{Sn}_{25}$ weitere Kationen unterzubringen, müssen diese sich dieselbe Lücke teilen. Für diese Verbindung wurden im Kanal zwei Kationenplätze gefunden, für die sich eine Teilbesetzung mit dem Faktor 0,73 ergibt. Trotz der Unterbesetzung in dieser Position sind damit kurze Kontakte der K-Atome von 292 pm nicht zu vermeiden.

Im Gegensatz zu den bisher bekannten Verbindungen vom $\text{Ba}_6\text{In}_4\text{Ge}_{21}$ -Typ gibt es in der Verbindung $\text{Na}_3\text{K}_5\text{Sn}_{25}$ keinen Hinweis für die Besetzung des oben beschriebenen Kubuszentrums. Statt dessen besetzt das vergleichsweise kleine Na statistisch die Hälfte der Seitenflächen dieses Kubus' - entsprechend drei Kationen statt eines je Formeleinheit. Zum Erreichen der Ladungsneutralität sind lediglich noch drei weitere K je Formeleinheit unterzubringen. Erwarten könnte man eine Kanalbesetzung entsprechend der in den Verbindungen der Stöchiometrie 6 : 25. Doch die K-Atome nehmen ähnliche Kanalplätze ein wie die Kationen in $\text{K}_{7,4}\text{Sn}_{25}$. Aus der Verfeinerung der Struktur ergibt sich für jeden Platz statistisch eine Besetzung nur zur Hälfte, so daß kurze Kontakte vermieden werden. In allen Verbindungen weisen die Kationen dieser Lücke große Auslenkungsparameter parallel zur Kanalrichtung auf, die auf thermischen Effekten beruhen oder aber aus der nicht eindeutigen Positionierung der Atome resultieren können.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Strukturen der Alkali- und Erdalkalimetall-Pnictidostannate weisen in der Mehrzahl zu Silicaten bzw. Thiosilicaten isostrukturelle und isoelektronische Anionenteilstrukturen auf und lassen sich daher aus einem ionogenen Ansatz gegeben durch eine Kationenteilstruktur stark elektropositiver Elemente und eine gemeinsame Anionenteilstruktur der Elemente der 14. und 15. Gruppe interpretieren. Die Bindigkeiten in den komplexen Element(14)-Element(15)-Anionen und die Formalladungen ergeben sich auf der Grundlage des Zintl-Konzepts und entsprechen mehrheitlich einer Übertragung der Elektronen der elektropositiven Alkali- oder Erdalkalimetalle auf die elektronegativen Pnictogenatome, während die Sn-Atome über kovalente Bindungen mit polarem Anteil abgesättigt werden und tetraedrische Koordination erreichen. Die Anionen der Pnictidostannate(IV) lassen sich damit zu denen der Chalcogenidosilicate(IV) durch eine isoelektronische Substitution von $(E16)^{2-}$ durch $(E15)^{3-}$ und Substitution von Si durch das höhere Homologe Sn in Beziehung setzen, dies gilt trotz abnehmender Elektronegativitätsdifferenz zwischen Sn und den Elementen der 15. Gruppe bis zum Bi. Es wurde bisher in polymeren Anionen auch mit dem kleinsten Liganden P keine Koordinationszahl-Erweiterung wie bei den Oxostannaten(IV) beobachtet.

Phosphidostannate(III) weisen Baugruppen $[\text{Sn}_2\text{P}_6]^{12-}$ mit tetraedrischer Koordination am Sn durch ein weiteres Sn und drei P auf und finden bezüglich der Basis-Einheit ihren isosteren Bezug im Molekül Si_2Cl_6 durch Substitution von Cl gegen P^{2-} . Hier fehlen Bezugspunkte in der Reihe der Oxo- und Thiosilicate wie auch der entsprechenden Stannate, analoge Baugruppen $[\text{Si}_2\text{Se}_6]^{6-}$ oder $[\text{Si}_2\text{Te}_6]^{6-}$ bzw. $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{6-}$ oder $[\text{Sn}_2\text{Te}_6]^{6-}$ sind hingegen bekannt.

Phosphidostannate(II) hingegen weisen wie die Oxostannate(II) ψ -tetraedrische Koordination am Sn auf. Allerdings sind die bei den Phosphidostannaten(II) beobachteten Anionenteilverbände bei den Oxostannaten(II) ohne direkte Entsprechung.

Besonders im Blickpunkt dieser Arbeit stand auch die Rolle der Kationen, die über Zahl, Ladung und Größe die Bildung bestimmter Anionenteilstrukturen stabilisieren. Diese Zusammenhänge gehen aus den jeweils für die Verbindungen einer Stöchiometrie abgeleiteten Strukturfeld-Diagrammen hervor. Verbindungen mit isolierten Tetraederanionen waren unter den Pnictidostannaten bisher nur vom $\text{Na}_8[\text{SnSb}_4]$ -Typ [21] bekannt. Der $\text{Ba}_4[\text{SiAs}_4]$ -Typ [51] wird ausschließlich mit kleinen Anionen $[\text{Si}(E15)_4]^{8-}$ und $[\text{Ge}(E15)_4]^{8-}$ ($E15 = \text{P}, \text{As}$) beobachtet. Die Erweiterung dieser ternären Systeme auf

TABELLE 6.1. Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten und strukturell charakterisierten Pnictidostannate.

Verbindung	RG	a [pm]	b [pm]	c [pm]	b [°]	Anion	Abbildung 6.1.
Na ₄ Ca ₂ [SnP ₄]	P6 ₃ mc	938,9		710,1		[SnP ₄] ⁸⁻	a)
K ₄ Ba ₂ [SnP ₄]	P6 ₃ mc	1029,1		780,2		[SnP ₄] ⁸⁻	a)
K ₄ Ba ₂ [SnAs ₄]	P6 ₃ mc	1051,3		795,8		[SnAs ₄] ⁸⁻	a)
K ₄ Ba ₂ [SnSb ₄]	P6 ₃ mc	1116,9		829,2		[SnSb ₄] ⁸⁻	a)
K ₄ Ba ₂ [SnBi ₄]	P6 ₃ mc	1139,5		832,0		[SnBi ₄] ⁸⁻	a)
K ₄ Sr ₂ [SnAs ₄]	P6 ₃ mc	1045,0		767,0		[SnAs ₄] ⁸⁻	a)
K ₄ Sr ₂ [SnAs ₄]	P6 ₃ cm	1801,3		767,0		[SnAs ₄] ⁸⁻	a)
K ₅ [SnAs ₃]	P2 ₁ /n	1519,6	829,9	921,9	90,0	[Sn ₂ As ₆] ¹⁰⁻	b)
Na ₂ K ₃ [SnP ₃]	Cmca	1996,1	669,5	1494,5		[Sn ₂ P ₆] ¹⁰⁻	b)
Na ₂ Cs ₃ [SnP ₃]	Cmca	2047,9	686,5	1617,8		[Sn ₂ P ₆] ¹⁰⁻	b)
Sr ₃ [Sn ₂ P ₄]	Cmca	2510,4	1259,3	1869,3		[Sn ₁₂ P ₂₄] ³⁶⁻	c)
Na[SnP]	P6 ₃ mc	388,0		1166,7		$\frac{2}{\infty}$ [SnP ⁻]	d)

quaternäre Systeme unter Einsatz von Alkali- und Erdalkalimetallen führte im Bereich der Pnictidostannate zu neuen Vertretern des Na₄Ca₂[SiP₄]-Typs [9], in dem eine der Kationenlagen gemischt von E1 und E2 im Verhältnis 1 : 2 besetzt ist. In diesem Strukturtyp konnte neben den Verbindungen Na₄Ca₂[SnP₄] und K₄Sr₂[SnAs₄] die homologe Reihe K₄Ba₂[Sn(E15)₄] (E15 = P, As, Sb, Bi) charakterisiert werden, damit wurde auch erstmalig ein Vertreter für das [SnBi₄]⁸⁻-Anion kristallographisch nachgewiesen (Tabelle 6.1.). K₄Sr₂[SnAs₄] bildet zudem abhängig von den Präparationsbedingungen eine Überstrukturvariante mit verdreifachter Zellbasis, in der die gemischt besetzte Kationenposition in eine geordnete Verteilung aufgelöst wird (Kapitel 5.3.1.).

Größere Anionen-Einheiten entstehen durch Kantenverknüpfung der Tetraeder zu Dimeren. Die Verbindung K₅[SnAs₃] ergänzt die Reihe der Phasen vom Na₅[SiP₃]-Typ [13], in dem außerdem K₅[SnSb₃] [19] und K₅[SnBi₃] [27] kristallisieren (Kapitel 5.3.2.). Die zu Na₅[SnP₃] [10] homologe Verbindung K₅[SnP₃] konnte dagegen nicht erhalten werden. Das [Sn₂P₆]¹⁰⁻-Anion ist hingegen stabilisierbar in den neuen Verbindungen Na₂K₃[SnP₃] und Na₂Cs₃[SnP₃]. Diese stellen zwei neue Vertreter des Na₂K₃[SnAs₃]-Typs [19] dar, in dem durch den Einsatz von Kationen verschiedener Größe eine höher symmetrische Atomanordnung mit einer differenzierteren Koordination der Kationen als im Na₅[SiP₃]-Typ erreicht wird (Kapitel 5.3.2.). Der isoelektronische Ersatz von Alkali- durch Erdalkalimetall-Kationen führt

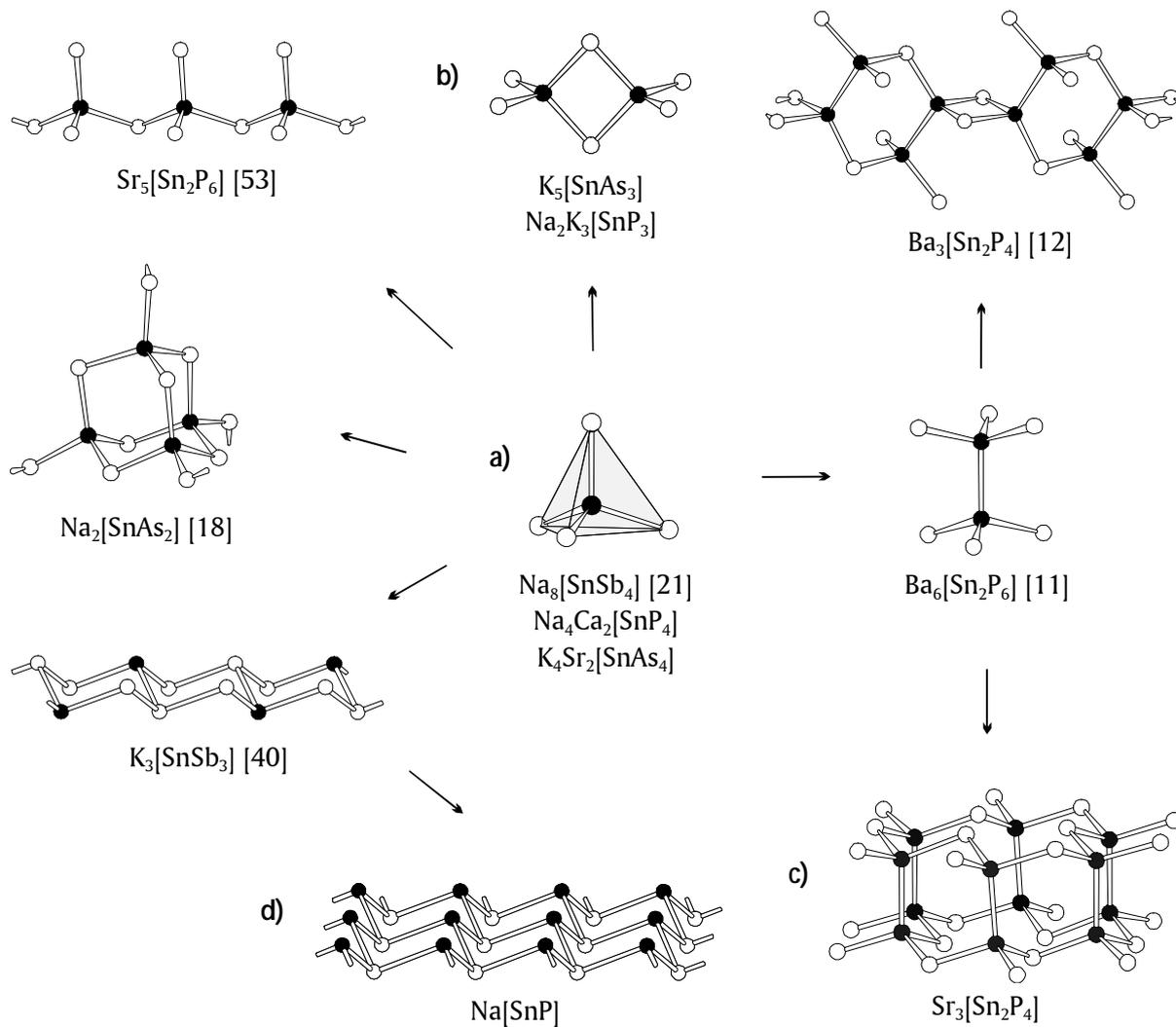


ABBILDUNG 6.1. Übersicht der Verknüpfungsmöglichkeiten von Sn(E15)_4 -Tetraedern zu Anionenteilverbänden, die in Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen ausgebildet werden (Sn schwarz, E15 weiß).

zu $\text{Sr}_5[\text{Sn}_2\text{P}_6]$ [53], in dessen Struktur aus der Eckenverknüpfung der Tetraeder Kettenanionen entstehen. Die Ausbildung von eckverknüpften Ketten ist sonst nur noch aus den Strukturen von $\text{Na}_5[\text{SnSb}_3]$ [20] und $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnBi}_3]$ [22] bekannt, sie erfordert offensichtlich eine kleinere Zahl von Kationen oder kleine Kationen in Kombination mit großen Anionen.

Der tetraedrischen Baugruppe $[\text{Sn(E15)}_4]^{8-}$ der Pnictidostannate(IV) steht bei Pnictidostannaten(III) die Baugruppe $[\text{Sn}_2(\text{E15})_6]^{12-}$ gegenüber, deren Geometrie durch Wegfall zweier Tetraederecken und Kondensation über die Tetraederzentren einem trigonalen Antiprisma mit eingeschlossener Sn-Sn-Hantel entspricht. Das neue Anion $[\text{Sn}_{12}\text{P}_{24}]^{36-}$ in $\text{Sr}_3[\text{Sn}_2\text{P}_4]$ resultiert aus der ringförmigen Verknüpfung sechs solcher trigonalen

Antiprismen und ist das erste Beispiel für ein oligomeres Anion gebildet aus $(E14)_2(E15)_6$ -Einheiten und das erste Beispiel für ein Ringanion in der Familie der Pnictidosilicate und ihrer höheren Homologen überhaupt (Kapitel 5.2.). Dieses Phosphidostannat stellt damit ein Bindeglied zwischen der einzigen Verbindung mit isolierten Oktaederanionen $Ba_6[Sn_2P_6]$ [11] und den Sn-Phasen mit Kettenanionen $Ba_3[Sn_2P_4]$ [12] und $Ba_3[Sn_2As_4]$ [59] dar und erweitert somit diese drei Pnictidostannate um einen weiteren Sn-Vertreter. Die parallel zueinander ausgerichteten Sn-Sn-Hanteln im oligomeren Anion $[Sn_{12}P_{24}]^{36-}$ sind über P-Brücken miteinander verbunden, so daß Sechsringe in Sesselkonformation entstehen. $(Sn_2)_2P_2$ -Sechsringe in Sesselkonformation werden - allerdings alternierend mit Sn_2P_2 -Vierringen - auch im Kettenanion von $Ba_3[Sn_2P_4]$ [12] beobachtet. Löst man die Sn-Sn-Bindungen im $[Sn_{12}P_{24}]^{36-}$ -Anion, füllt die entstehenden freien Elektronenpaare gemäß einer Reduktion zu Sn(II) und ergänzt das fehlende Sn im Zentrum des Zwölfrings, so resultiert ein Segment aus drei kantenverknüpften Sechsringen in Sesselkonformation. Diese entsprechen in der alternierenden Besetzung der Netzmaschen einem Ausschnitt aus dem Anionenteilverband in der neuen Verbindung $Na[SnP]$, in deren Struktur zweidimensional unendliche Arsen-analoge $\begin{smallmatrix} \infty \\ \infty \end{smallmatrix} [SnP^-]$ -Netze durch Na^+ -Schichten getrennt werden. $\begin{smallmatrix} \infty \\ \infty \end{smallmatrix} [SnP^-]$ ist isoster zu SnS [171] und ergänzt die Reihe der bislang bekannten Anionen $\begin{smallmatrix} \infty \\ \infty \end{smallmatrix} [SnAs^-]$ und $\begin{smallmatrix} \infty \\ \infty \end{smallmatrix} [SnSb^-]$ um das erste Beispiel eines Arsen-analogen Sechsecknetz-Verbandes gebildet von Sn und P (Kapitel 5.1.). Nur in Kombination mit dem kleinen Kation Na ist dieses Anion $\begin{smallmatrix} \infty \\ \infty \end{smallmatrix} [SnP^-]$ realisierbar.

Unter den vorgestellten Verbindungen sind Beispiele, die belegen, daß durch den Einsatz von zwei verschiedenen Kationen eine günstigere Atomanordnung erreicht werden kann. Dies gilt sowohl für die Strukturen von Verbindungen mit zwei verschiedenen Alkalimetallen vom $Na_2K_3[SnAs_3]$ -Typ [19] als auch für die mit Alkali- und Erdalkalimetallen vom $Na_4Ca_2[SiP_4]$ -Typ [9] und dem neuen $K_4Sr_2[SnAs_4]$ -Typ, in denen über unterschiedliche Ladungszahlen die zur Koordination geeignete Kationenzahl eingestellt wird. Eine weitere Möglichkeit, Packungsdiskrepanzen auszugleichen, besteht darin - und das erwies unter anderem das Studium der Pnictidostannate und der nachfolgend noch zu besprechenden Pnictide der höheren Perioden -, überschüssige Ladungen von zur Koordination der Anionengruppen notwendigen Kationen, durch Einbau weiterer interstitieller Anionen, vor allem O^{2-} auszugleichen. Ein Beispiel ist die Atomanordnung der Verbindungsreihe $(E1)_6[Sn(E15)_3]O_{0,5}$ ($E1 = Rb, Cs$; $E15 = As, Sb, Bi$) [32], in der die Carbonat-isosteren Anionen in Prismen aus Rb^+ - bzw. Cs^+ -Kationen eingepackt werden, wodurch ein Kation pro Baugruppe mehr benötigt wird als der Ladungsbilanz entspricht, der Ausgleich erfolgt über zusätzliche O^{2-} in Oktaederlücken.

Die ungewöhnlich ausgeprägte Tendenz elektronenreicher pnictogenhaltiger Systeme, Spuren von Sauerstoff unter Bildung neuer Pnictidoxide aufzunehmen, scheint vielfach auch auf solche Packungsaspekte zurückzuführen zu sein. Dies zeigen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten vergleichenden Untersuchungen an Pnictiden und Pnictidoxiden (Tabelle 6.2.). In letzteren liegen die O^{2-} neben $(E15)^{3-}$ -Ionen oder sogar größeren Anionen $[(E15)_2]^{4-}$ und $[(E15)_3]^{5-}$ vor.

TABELLE 6.2. Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten und strukturell charakterisierten Pnictide und Pnictidoxide, mit aufgenommen ist außerdem das neue Stannid.

Verbindung	RG	a [pm]	b [pm]	c [pm]	Anion
$K_2Ba_3Sb_4$	Pnma	870,5	1770,2	923,6	$[Sb_2]^{4-}$
Ba_3As_2O	Pbam	1164,0	1164,0	503,2	$[As_2]^{4-} / O^{2-}$
KBa_4Sb_3O	I4/mcm	882,4		1659,4	$[Sb_2]^{4-} / Sb^{3-} / O^{2-}$
KBa_4Bi_3O	I4/mcm	896,8		1666,4	$[Bi_2]^{4-} / Bi^{3-} / O^{2-}$
SrP	$P\bar{6}2m$	804,0		604,0	$[P_2]^{4-}$
$Sr_{11}Bi_{10}$	I4/mmm	1275,4		1845,4	$[Bi_4]^{4-} / [Bi_2]^{4-} / Bi^{3-}$
$Na_3Sr_7(As_3)_3O$	$P6_3/mcm$	901,6		1443,5	$[As_3]^{5-}$
$K_3Ba_7(As_3)_3O$	$P6_3/mcm$	957,2		1525,6	$[As_3]^{5-}$
Ba_5P_9	Fdd2	1562,6	1896,8	1027,2	$[P_9]^{10-}$
$Na_3K_5Sn_{25}$	$P4_132$	1637,2			${}^3_{\infty}[Sn_{25}^{8-}]$

Die neue Verbindung $K_2Ba_3Sb_4$ weist ausschließlich Hantelanionen auf. Das Schichtsegment gebildet von Koordinationspolyedern der Kationen um die dimeren Anionen $(E15)_2(E1/E2)_{12}$ tritt auch in den Strukturen der dimeren Verbindung Ba_5Sb_4 [7] und der neuen Phasen Ba_3As_2O sowie KBa_4Sb_3O und KBa_4Bi_3O auf (Kapitel 5.4.1.). Diese Koordination der Hanteln mit zwölf Kationen entspricht offensichtlich dem Raumbedarf und gewährleistet auch eine günstige Packung, führt allerdings nicht immer zur Ladungsneutralität, so daß zusätzliche Anionenbildner als Ladungsaufnehmer dienen müssen, die in der Struktur noch vorhandene oder, durch geeignete Versetzung der Schichtsegmente gegeneinander, geschaffene Lücken auffüllen können. Zur Erreichung der Ladungsneutralität werden in Ba_3As_2O zusätzliche O^{2-} eingebaut und in KBa_4Sb_3O/KBa_4Bi_3O kommt eine Zwischenschicht mit isolierten Sb^{3-} und O^{2-} hinzu. Der Verband $[KBa_4Sb_3]^+ / [KBa_4Bi_3]^+$ in der Struktur von KBa_4Sb_3O/KBa_4Bi_3O ist isoster und isostrukturell zu Ba_5Sn_3 [166] und zeigt damit die angesprochenen Aspekte in besonders prägnanter Weise, der Ladungsausgleich erfolgt durch O^{2-} in Tetraederlücken.

Während die Vertreter mit binären Anionen $[(E15)_2]^{4-}$ zahlreich sind, scheint die Ausbildung höherer Kettenanionen in Strukturen von Erdalkalimetallpnictiden begrenzt zu sein. Der

$\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{P}_3)_3\text{O}$ -Typ mit dreigliedrigen Anionen $[\text{P}_3]^{5-}$ konnte um zwei neue Vertreter $\text{Na}_3\text{Sr}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ und $\text{K}_3\text{Ba}_7(\text{As}_3)_3\text{O}$ ergänzt werden, in denen zum ersten Mal $[\text{As}_3]^{5-}$ -Einheiten realisiert wurden (Kapitel 5.4.2.). Viergliedrige gewinkelte Anionen-Einheiten $[(\text{E15})_4]^{6-}$ liegen in den Strukturen der Verbindungen Sr_3P_4 , Sr_3As_4 , Ba_3P_4 und Ba_3As_4 [95/101] vor, die entsprechenden Ca-Phasen sind jedoch unbekannt. Während diese Fragmente nur von den kleinen Pnictogenen bekannt sind, beschränken sich Beispiele für sechsgliedrige Anionen $[(\text{E15})_6]^{8-}$ bisher ausschließlich auf Sb in den Strukturen von Sr_2Sb_3 [105] und Ba_2Sb_3 [119]. Für noch längere E15-Kettenstücke sind bislang nur singuläre Beispiele bekannt. Die Struktur der zu den 2 : 3-Verbindungen homologen Phase Ca_2As_3 [81] weist unterschiedlich lange Kettenstücke $[\text{As}_4]^{6-}$ und $[\text{As}_8]^{10-}$ auf. Ein isoliertes Anion gebildet von acht Atomen ist auch aus dem Anionenteilverband von Ca_5P_8 [73] bekannt, dieses ist allerdings bereits verzweigt und zu Si_2Cl_6 isostrukturell. Die lange bekannte Verbindung Ba_5P_9 , deren Struktur im Rahmen dieser Arbeit aufgeklärt wurde, erweitert das Spektrum der anionischen Kettenfragmente um ein weiteres Glied auf P_9 (Kapitel 5.5.1.), allerdings entspricht die aus dem strukturellen Befund abzuleitende Ladung $[\text{P}_9]^{11-}$ nicht der aus der Zusammensetzung Ba_5P_9 resultierenden von $[\text{P}_9]^{10-}$, es könnte entweder ein Radikalanion vorliegen, oder am mittleren P könnte auch ein H, das röntgenographisch nicht nachweisbar ist, gebunden sein. Hier sind ergänzende Untersuchungen durch Neutronenbeugung nötig.

Die vorgelegten Untersuchungen an Systemen der unedlen Metalle der 1. und/oder 2. Gruppe mit Elementen der 14. und 15. Gruppe zeigen, daß in allen bisher charakterisierten intermediären Phasen die Halbmetalle gemeinsame Anionenteilverbände aufbauen.

Im Element(1)-Element(2)-reichen Bereich der Systeme führen eingebrachte Sauerstoffspuren bevorzugt zur Bildung von Pnictidoxiden, wobei in den Strukturen der Verbindungen bisher, unabhängig vom Aggregationsgrad der Pnictid-Anionen, nur isolierte O^{2-} -Anionen gefunden wurden. Der Sauerstoff wird nicht in die Pnictid-Anionen im Sinne partiell "oxidierter" Pnictid-Einheiten eingebaut, es wurden auch noch keine Verbindungen isoliert, in deren Strukturen Pnictid-Anionen neben Oxo-Anionen der Elemente der 15. Gruppe vorliegen. Mit $\text{K}_{41}\text{Sn}_{12}\text{O}_{16}$ [211] ist hingegen ein Stannat-Stannid bekannt, in dessen Struktur $[\text{Sn}_4]^{4-}$ -Tetraeder neben $[\text{SnO}_3]^{4-}$ -Anionen vorliegen. Vor wenigen Monaten wurde außerdem über die Struktur von $\text{Ba}_3[\text{NbAs}_3\text{O}]$ [212] berichtet, in der isolierte tetraedrische Baugruppen $[\text{NbAs}_3\text{O}]^{6-}$ vorliegen, O^{2-} also neben As^{3-} als Ligand auftritt. Weitere Untersuchungen könnten sich auf die Synthese solcher partiell "oxidierter" Systeme konzentrieren, ein weiteres wichtiges Feld ist die Charakterisierung von Alkali- und Erdalkalimetall-armen Verbindungen der Elemente Sn und Sb bzw. Bi, in deren Strukturen aufgrund des zunehmenden metallischen Charakters am ehesten neuartige Anionenteilverbände erwartet werden können.

7. Literaturverzeichnis

- [1] K. H. Janzon, H. Schäfer, A. Weiß
Zur Struktur der Phase CaSi_2
Z. Naturforsch. 23 B (1968) 1544.
- [2] J. Böhm, O. Hassel
Die Kristallstruktur des Calciumsilicids CaSi_2
Z. Anorg. Allg. Chem. 160 (1927) 152-164.
- [3] H. Schäfer, K. H. Janzon, A. Weiß
 BaSi_2 , eine Phase mit isolierten Si_4 -Tetraedern
Angew. Chem. 75 (1963) 451-452; Angew. Chem. Int. Ed. 2 (1963) 393-394.
- [4] K. H. Janzon, H. Schäfer, A. Weiß
Kristallstruktur von Strontiumdisilicid SrSi_2
Angew. Chem. 77 (1965) 258-259; Angew. Chem. Int. Ed. 4 (1965) 245.
- [5] A. Iandelli, E. Franceschi
On the crystal structure of the compounds CaP , SrP , CaAs , SrAs and EuAs
J. Less-Common Met. 30 (1973) 211-216.
- [6] H. Föppl
Die Kristallstrukturen der Alkaliperoxyde
Z. Anorg. Allg. Chem. 291 (1957) 12-50.
- [7] E. Brechtel, G. Cordier, H. Schäfer
 Ba_5Sb_4 - das erste Erdalkalipnictid mit Gd_5Si_4 -Struktur
Z. Naturforsch. 36 B (1981) 1340-1344.
- [8] B. Eisenmann, H. Limartha, H. Schäfer, H. A. Graf
Zur Kenntnis von $\text{Ca}_4\text{Sb}_2\text{O}$
Z. Naturforsch. 35 B (1980) 1518-1524.
- [9] J. Nuß, H. Kalpen, W. Hönle, M. Hartweg, H. G. v. Schnering
Neue Tetrapnictidometallate von Silicium, Germanium, Zinn und Tantal mit der Na_6ZnO_4 -Struktur
Z. Anorg. Allg. Chem. 623 (1997) 205-211.

- [10] B. Eisenmann, J. Klein
Crystal structure of decasodium di- μ -phosphido-bis(diphosphidostannate(IV)),
 $\text{Na}_{10}\text{Sn}_2\text{P}_6$
Z. Kristallogr. 197 (1991) 269-270.
- [11] B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schäfer
Darstellung und Struktur von $\text{Ba}_6\text{Sn}_2\text{P}_6$
Z. Naturforsch. 38 B (1983) 404-406.
- [12] B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schäfer
 $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{P}_4$, ein neues Inophosphidostannat(III)
Z. Anorg. Allg. Chem. 532 (1986) 73-80.
- [13] B. Eisenmann, M. Somer
Zur Kenntnis von Oligophosphidosilikaten(IV) und -germanaten(IV):
 $\text{Na}_{10}\text{Si}_2\text{P}_6$ und $\text{Na}_{10}\text{Ge}_2\text{P}_6$
Z. Naturforsch. 40 B (1985) 886-890.
- [14] B. Eisenmann, J. Klein
Crystal structure of decasodium di- μ -arsenido-bis(diarsenidosilicate), $\text{Na}_{10}\text{Si}_2\text{As}_6$
Z. Kristallogr. 197 (1991) 267-268.
- [15] B. Eisenmann, J. Klein, M. Somer
Crystal structure of trisodium dipotassium triphosphidosilicate, $\text{Na}_3\text{K}_2\text{SiP}_3$
Z. Kristallogr. 197 (1991) 275-276.
- [16] B. Eisenmann, J. Klein, M. Somer
Crystal structure of decasodium di- μ -arsenido-bis(diarsenidogermanate), $\text{Na}_{10}\text{Ge}_2\text{As}_6$
Z. Kristallogr. 197 (1991) 265-266.
- [17] B. Eisenmann, J. Klein
Crystal structure of tetrasodium monopotassium triarsenidogermanate, $\text{Na}_4\text{KGeAs}_3$
Z. Kristallogr. 197 (1991) 279-280.
- [18] M. Asbrand, B. Eisenmann
 $\text{Na}_2[\text{SnAs}_2]$, die erste Zintl-Phase mit einem $[\text{SnAs}_2]$ -Raumnetz aus adamantan-
analogen $[\text{Sn}_4\text{As}_{10}]$ -Einheiten
Z. Naturforsch. 48 B (1993) 452-456.
- [19] B. Eisenmann, J. Klein
Dimere Zintl-Anionen $[\text{Sn}_2\text{As}_6]^{10-}$ und $[\text{Sn}_2\text{Sb}_6]^{10-}$ in Alkaliverbindungen
Z. Kristallogr. 196 (1991) 213-229.

- [20] B. Eisenmann, J. Klein
Na₅SnSb₃ und K₈SnSb₄, zwei neue Zintl-Phasen mit tetraedrischen SnSb₄-Baueinheiten
Z. Naturforsch. 43 B (1988) 1156-1160.
- [21] B. Eisenmann, J. Klein
Eine Zintl-Phase mit isolierten SnSb₄⁸⁻-Anionen: Na₈SnSb₄
Z. Naturforsch. 43 B (1988) 69-71
- [22] M. Asbrand, B. Eisenmann, H. Engelhardt, U. Rößler
Dimere und polymere Pnictidostannat(IV)-Anionen - Darstellung und Kristallstrukturen von Na₂K₃[SnP₃], Na₂Cs₃[SnP₃] und Na₂K₃[SnBi₃]
Z. Naturforsch. 53 B (1998) 405-410.
- [23] B. Eisenmann, M. Somer
K₂SiP₂, ein Phosphidopolysilikat(IV)
Z. Naturforsch. 39 B (1984) 736-738.
- [24] W. M. Hurng, E. S. Peterson, J. D. Corbett
Synthesis and structure of the Zintl phase K₂SiAs₂
Inorg. Chem. 28 (1989) 4177-4180.
- [25] J. Klein
Zintl-Phasen mit komplexen Anionen: Darstellung und Kristallchemie von Alkalipnictidosilicaten, -germanaten und -stannaten
Dissertation Technische Hochschule Darmstadt 1990.
- [26] B. Eisenmann, J. Klein
SiS₂-isostrukturelle Anionen [SiP₂]²⁻, [GeAs₂]²⁻ und [SnAs₂]²⁻ in Alkaliverbindungen
J. Less-Common Met. 175 (1991) 109-117.
- [27] M. Asbrand, B. Eisenmann
Crystal structure of decapotassium hexabismutidodistannate, K₁₀Sn₂Bi₆
Z. Kristallogr. 205 (1993) 323-324.
- [28] M. Asbrand
Darstellung und strukturchemische Charakterisierung von Pnictidostannaten der Alkali- und Erdalkalimetalle
Dissertation Technische Hochschule Darmstadt 1995.
- [29] J. Wolf, D. Weber, H. G. v. Schnering
Rubidium-diarsasilicat(IV) Rb₂SiAs₂, ein Derivat der SiS₂-Struktur
Z. Naturforsch. 41 B (1986) 731-735.

- [30] B. Eisenmann, J. Klein
Crystal structure of pentarubidium triarsenidosilicate, Rb_5SiAs_3
Z. Kristallogr. 197 (1991) 273-274.
- [31] B. Eisenmann, J. Klein, M. Somer
Crystal structure of pentarubidium triphosphidogermanate, Rb_5GeP_3
Z. Kristallogr. 197 (1991) 263-264.
- [32] M. Asbrand, B. Eisenmann
Carbonat-isostere Anionen $[\text{SnX}_3]^{5-}$ in den Verbindungen $\text{Rb}_6[\text{SnX}_3]\text{O}_{0,5}$ und $\text{Cs}_6[\text{SnX}_3]\text{O}_{0,5}$ mit $X = \text{As, Sb}$ und Bi
Z. Anorg. Allg. Chem. 620 (1994) 1837-1843.
- [33] B. Eisenmann, J. Klein, M. Somer
 CO_3^{2-} -isostere Anionen in Cs_5SiP_3 , Cs_5SiAs_3 , Cs_5GeP_3 und Cs_5GeAs_3
Angew. Chem. 102 (1990) 92-93; Angew. Chem. Int. Ed. 29 (1990) 87-88.
- [34] J. T. Zhao, J. D. Corbett
Zintl phases in alkali-metal-tin systems: K_8Sn_{25} with condensed pentagonal dodecahedra of tin. Two A_8Sn_{44} phases with a defect clathrate structure
Inorg. Chem. 33 (1994) 5721-5726.
- [35] M. Asbrand, B. Eisenmann, J. Klein
Arsenidostannate mit Arsen-analogen $[\text{SnAs}]$ -Schichten: Darstellung und Struktur von $\text{Na}[\text{Sn}_2\text{As}_2]$, $\text{Na}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}[\text{Sn}_2\text{As}_2]$, $\text{Na}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}[\text{Sn}_2\text{As}_2]$, $\text{Na}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}[\text{Sn}_2\text{As}_2]$ und $\text{K}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}[\text{Sn}_2\text{As}_2]$
Z. Anorg. Allg. Chem. 621 (1995) 576-582.
- [36] W. M. Hurng, J. D. Corbett, S. L. Wang, R. A. Jacobson
A Zintl phase with layered network structure, KSi_3As_3
Inorg. Chem. 26 (1987) 2392-2395.
- [37] K.-H. Lii, R. C. Haushalter
Puckered hexagonal nets in ${}^2_{\infty}[\text{Sn}_{3/3}\text{As}_{3/3}]^-$ and ${}^2_{\infty}[\text{Sn}_{3/3}\text{Sb}_{3/3}]^-$
J. Solid State Chem 67 (1987) 374-378.
- [38] J. Klein, B. Eisenmann
Zintl-Phasen mit komplexen Anionen: Darstellung und Einkristallstrukturbestimmung von KSnAs und $\text{K}_6\text{Sn}_3\text{As}_5$
Mat. Res. Bull. 23 (1988) 587-594.

- [39] B. Eisenmann, J. Klein
Zintl-Phasen mit Schichtanionen: Darstellung und Kristallstrukturen der isotypen Verbindungen SrSn_2As_2 und $\text{Sr}_{0,87}\text{Ba}_{0,13}\text{Sn}_2\text{As}_2$ sowie eine Einkristallstrukturbestimmung von KSnSb
Z. Anorg. Allg. Chem. 598/599 (1991) 93-102.
- [40] M. Asbrand, B. Eisenmann
 $\text{K}_3[\text{SnSb}_3]$, eine Zintl-Phase mit ${}^1[\text{SnSb}_3]^{3-}$ -Bändern
Z. Anorg. Allg. Chem. 623 (1997) 561-564.
- [41] M. Asbrand, B. Eisenmann
Crystal structure of dipotassium bismutidostannate K_2SnBi
Z. Kristallogr. 198 (1992) 283-284.
- [42] T. F. Fässler, C. Kronseder
 $\text{K}_6\text{Sn}_{23}\text{Bi}_2$ und K_6Sn_{25} - zwei Phasen mit chiraler Clathrat-Struktur und ihr Verhalten gegenüber Ethylendiamin
Z. Anorg. Allg. Chem. 624 (1995) 561-568.
- [43] M. Asbrand, B. Eisenmann
Crystal structure of tetrarubidium monostannidoantimonide, Rb_4SnSb_6
Z. Kristallogr. 198 (1992) 309-310.
- [44] P. Kastner, R. Hoppe
Die Kristallstruktur von $\text{Na}_6[\text{ZnO}_4]$
Z. Anorg. Allg. Chem. 409 (1974) 69-76.
- [45] B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schäfer
Zintl-Phasen mit komplexen Anionen: Darstellung und Struktur der o-Phosphosilikate und -germanate $\text{E}^{\text{II}}_4\text{E}^{\text{IV}}\text{P}_4$ mit $\text{E}^{\text{II}} = \text{Ca, Sr, Ba}$ und $\text{E}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge}$
Mat. Res. Bull. 17 (1982) 95-99.
- [46] M. Guigueno, J. Guyader, T. Lang
Etude du système Ca-Si-As. Les composés $\text{Ca}_{10}\text{Si}_7\text{As}_{16}$ et Ca_4SiAs_4
C. R. Acad. Sci. 276 C (1973) 351-354.
- [47] B. Eisenmann, H. Schäfer
Neuartige Polyanionen in Zintlphasen. Zur Kenntnis von $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{As}_4$, $\text{Ca}_3\text{Ge}_2\text{As}_4$, $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{As}_4$ und $\text{Sr}_3\text{Ge}_2\text{As}_4$
Z. Anorg. Allg. Chem. 484 (1982) 142-152.

- [48] B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schäfer
Zintlphasen mit komplexen Anionen: $\text{Ge}_2\text{P}_4^{6-}$ bzw. $\text{Si}_2\text{As}_4^{6-}$ -Kettenverbände im $\text{Ca}_3\text{Ge}_2\text{P}_4$ und $\text{Sr}_3\text{Ge}_2\text{P}_4$ bzw. $\text{Ba}_3\text{Si}_2\text{As}_4$
Z. Naturforsch. 37 B (1982) 1564-1568.
- [49] B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schäfer
 $\text{Ca}_5\text{Sn}_2\text{As}_6$, das erste Inoarsenidostannat(IV)
Z. Anorg. Allg. Chem. 530 (1985) 74-78.
- [50] A. Hofmann
Neue binäre und ternäre Verbindungen der Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium mit den Elementen der IV. und V. Hauptgruppe: Silicium, Zinn, Phosphor und Arsen
Diplomarbeit Technische Hochschule Darmstadt 1987.
- [51] B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schäfer
Zintl Phasen mit isolierten SiAs_4^- bzw. GeAs_4^- -Anionen: Darstellung und Struktur von Ba_4SiAs_4 und Ba_4GeAs_4 , sowie Sr_4SiAs_4 und Sr_4GeAs_4
Z. Anorg. Allg. Chem. 475 (1981) 74-80.
- [52] B. Eisenmann, H. Schäfer
Zintl-Phasen mit komplexen Anionen: $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{As}_4$ und $\text{Sr}_3\text{Ge}_2\text{As}_4$
Angew. Chem. 92 (1980) 480-481; Angew. Chem. Int. Ed. 19 (1980) 490.
- [53] B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schäfer
Phasen im Grenzbereich der Zintlkonzeption: Zur Kenntnis von $\text{Sr}_5\text{Sn}_2\text{P}_6$ und SrSnP
J. Less-Common Metals 116 (1986) 251-258.
- [54] B. Eisenmann, J. Klein, A. Hofmann
Arsenido- und Antimonidostannate der Alkali- und Erdalkalimetalle
Z. Kristallogr. 182 (1988) 78-79.
- [55] D. T. Chow, R. McDonald, A. Mar
Synthesis and Structure of the Zintl Phase SrSn_3Sb_4
Inorg. Chem. 36 (1997) 3750-3753.
- [56] B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schäfer
 $\text{Ba}_3\text{Si}_4\text{P}_6$, eine neue Zintlphase mit vernetzten Si_4P_5 -Käfigen
Z. Naturforsch. 39 B (1984) 864-867.
- [57] B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schäfer
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
Z. Naturforsch. 37 B (1982) 1221-1224.

- [58] B. Eisenmann, H. Schäfer
Zintlphasen mit binären Anionen: Zur Kenntnis von BaGe_2P_2 und BaGe_2As_2
Z. Naturforsch. 36 B (1981) 415-419.
- [59] B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schäfer
 $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{As}_4$, eine neue Zintlphase mit Kettenstruktur
Z. Naturforsch., 39 B (1984) 1151-1153.
- [60] R. Lam, A. Mar
Synthesis and structure of $\text{Ba}_2\text{Sn}_3\text{Sb}_6$, a Zintl phase containing channels and chains
Inorg. Chem. 35 (1996) 6959-6963.
- [61] J. C. Taylor, P. W. Wilson
The structures of fluorides IV, a neutron diffraction study of K_2NiF_4
J. Inorg. Nucl. Chem. 36 (1974) 1561-1563.
- [62] E. A. Leon-Escamilla, J. D. Corbett
Compounds of alkaline-earth and divalent rare-earth metals stabilized by hydrogen impurities. The Yb_5Sb_3 and Mn_5Si_3 structure types for pnictides
J. Alloys Compds. 206 (1994) L15-L17.
- [63] E. A. Leon-Escamilla, J. D. Corbett
Hydrogen stabilization. Nine isotypic orthorhombic $\text{A}_5\text{Pn}_3\text{H}$ phases (among $\text{A} = \text{Ca, Sr, Ba, Sm, Eu, Yb}$; $\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$) formerly described as binary $\beta\text{-Yb}_5\text{Sb}_3$ -type compounds
J. Alloys Compds. 265 (1998) 104-114.
- [64] B. Aronsson
A note on the compositions and crystal structures of MnB_2 , Mn_3Si , Mn_5Si_3 and FeSi_2
Acta Chem. Scand. 14 A (1960) 1414-1418.
- [65] G. D. Brunton, H. Steinfink
The crystal structure of β -ytterbium triantimonide, a low-temperature phase
Inorg. Chem. 10 (1971) 2301-2303.
- [66] K. Meisel
Kristallstrukturen von Thoriumphosphiden
Z. Anorg. Allg. Chem. 240 (1939) 300-312.
- [67] J. E. Iglesias, H. Steinfink
The crystal structure of Gd_5Si_4
J. Less-Common Met. 26 (1971) 45-52.

- [68] G. Brauer, A. Mitius
Die Kristallstruktur des Thoriumsilicids ThSi_2
Z. Anorg. Allg. Chem. 249 (1942) 325-339.
- [69] W. Dahlmann
Über Phosphide der Erdalkalimetalle
Dissertation Universität Münster 1974.
- [70] H. Schachner, H. Nowotny, H. Kudielka
Die Kristallstrukturen von ZrSi und ZrSi_2
Monatsh. Chem. 85 (1954) 1140-1153.
- [71] C. Hadenfeldt, H. O. Vollert
Darstellung und Kristallstruktur der Calciumpnictidoxide $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}$ und $\text{Ca}_4\text{As}_2\text{O}$
J. Less-Common Met. 144 (1988) 143-151.
- [72] J. Getzschmann, P. Böttcher, W. Kaluza
Darstellung und Kristallstrukturen von $\beta\text{-Rb}_2\text{Te}_2$ und Cs_2Te_2 sowie die Verfeinerung
der Strukturen von Ca_2P_2 und Sr_2As_2
Z. Kristallogr. 211 (1996) 90-95.
- [73] C. Hadenfeldt, F. Bartels
Pentacalciumhexaphosphahypodiphosphat, Ca_5P_8 : Eine Verbindung mit isolierten
Anionen P_8^{10-} mit der gestaffelten Konformation von Ethan
Z. Anorg. Allg. Chem. 620 (1997) 1247-1252.
- [74] H. G. v. Schnering, W. Hönle
Bridging Chasms with Polyphosphides
Chem. Rev. 88 (1988) 243-273.
- [75] W. Dahlmann, H. G. v. Schnering
Zur Chemie und Strukturchemie der Phosphide und Polyphosphide 8.
 CaP_3 , ein neues Calciumphosphid
Naturwissenschaften 60 (1973) 518.
- [76] H. Franck, H. Földner
Beiträge zur Kenntnis der Phosphatreduktion
Z. Anorg. Allg. Chem. 204 (1932) 97-139.
- [77] A. Hütz, G. Nagorsen
Die Kristallstruktur der intermetallischen Phase Ca_3As_3
Z. Metallk. 66 (1975) 314.

- [78] P. Lebeau
Sur la préparation et les propriétés de l'arséniure de calcium
Compt. Rend. 128 (1899) 95-98.
- [79] P. Lebeau
Ann. Chim. et Phys. 25 (1902) 477.
- [80] E. A. Leon-Escamilla, W. M. Hurng, E. S. Peterson, J. D. Corbett
Synthesis, structure, and properties of $\text{Ca}_{16}\text{Sb}_{11}$, a complex Zintl phase. Twelve other isotypic compounds formed by divalent metals and pnictogens.
Inorg. Chem. 36 (1997) 703-710.
- [81] K. Deller, B. Eisenmann
Die Kristallstruktur des Ca_2As_3
Z. Naturforsch. 31 B (1976) 1023-1027.
- [82] J.-F. Brice, A. Courtois, J. Protas, J. Aubry
Préparation et étude structurale d'un triarséniure de calcium: CaAs_3
J. Solid State Chem. 17 (1976) 393-397.
- [83] K. Pigon
Ein neues Magnesiumarsenid: MgAs_4
Helv. Chim. Acta 44 (1961) 30-34.
- [84] G. Bruzzone, E. Franceschi, F. Merlo
 M_5X_3 Intermediate Phases Formed by Ca, Sr and Ba
J. Less-Common Met. 60 (1978) 59-63.
- [85] M. Martinez-Ripoll, G. Brauer
The Crystal Structure of Ca_5Sb_3
Acta Crystallogr. 30 B (1974) 1083-1087.
- [86] K. Deller, B. Eisenmann
Zur Kenntnis von $\text{Ca}_{11}\text{Sb}_{10}$ und $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$
Z. Naturforsch. 31 B (1976) 29-34.
- [87] K. Deller, B. Eisenmann
Darstellung und Kristallstruktur von CaSb_2
Z. Anorg. Allg. Chem. 425 (1976) 104-108.
- [88] Z. U. Niyazova, A. V. Vakhobov, T. D. Dzhuraev
Neorganicheskie Materialy 12 (1976) 1293.

- [89] B. Eisenmann, H. Schäfer
Die Kristallstrukturen der Verbindungen Ca_2Sb und Ca_2Bi
Z. Naturforsch. 29 B (1974) 13-15.
- [90] M. Martinez-Ripoll, A. Haase, G. Brauer
The Crystal Structure of Ca_5Bi_3
Acta Crystallogr. 30 B (1974) 2004-2006.
- [91] F. Merlo, M. L. Fornasini
Crystal structure of some phases and alloying behaviour in alkaline earths, europium and ytterbium pnictides
Mat. Res. Bull. 29 (1994) 149-154.
- [92] S. Hösel
Über das Zustandsdiagramm des Dreistoffsystems Bi-Ca-Mg einschließlich einer Korrektur des Randsystems Bi-Ca
Z. Phys. Chem. 219 (1962) 205-223.
- [93] C. Hadenfeldt, H.-U. Terschüren
Darstellung und Kristallstruktur der Strontium- und Bariumpnictidoxide $\text{Sr}_4\text{P}_2\text{O}$, $\text{Sr}_4\text{As}_2\text{O}$, $\text{Ba}_4\text{P}_2\text{O}$ und $\text{Ba}_4\text{As}_2\text{O}$
Z. Anorg. Allg. Chem. 597 (1991) 69-78.
- [94] K. E. Maass
Überblick über die Phosphide des Strontiums
Z. Anorg. Allg. Chem. 374 (1970) 19-25.
- [95] H. G. v. Schnering, M. Wittmann, D. Sommer
Zur Chemie und Strukturchemie der Phosphide und Polyphosphide, 35.
 Eu_3P_4 , Sr_3P_4 und Ba_3P_4 , Polyphosphide mit P_4^{6-} -Ketten in einer $\alpha\text{-ThSi}_2$ -Defektstruktur
Z. Anorg. Allg. Chem. 510 (1984) 61-71.
- [96] W. Dahlmann, H. G. v. Schnering
Zur Chemie und Strukturchemie der Phosphide und Polyphosphide, 7.
Die Polyphosphide SrP_3 und Ba_3P_{14}
Naturwissenschaften 60 (1973) 429.
- [97] W. Dahlmann, H.G. v. Schnering
Zur Chemie und Strukturchemie der Phosphide und Polyphosphide, 5.
 Sr_3P_{14} , ein Phosphid mit isolierten P_7^{3-} -Gruppen
Naturwissenschaften 59 (1972) 420.

- [98] B. Better, A. Hütz, G. Nagorsen
Die Strukturen der intermetallischen Verbindungen Sr_2As , Ba_2As , Sr_5As_3 und Ba_5As_3
Z. Metallk. 67 (1976) 118-119.
- [99] S. M. Ariya, K. Kho-Yn, Y. Barabanel, G. M. Loginov
Zh. Obshch. Khim. 27 (1957) 1743; J. Gen. Chem. USSR 27 (1957) 1809.
- [100] M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, K. Peters, H. G. v. Schnering
Crystal structure of tetrastrontium triarsenide, Sr_4As_3
Z. Kristallogr. NCS 210 (1995) 876.
- [101] K. Deller, B. Eisenmann
Die Kristallstruktur des Sr_3As_4
Z. Naturforsch. 32 B (1977) 1368-1370.
- [102] K. Deller, B. Eisenmann
Die Kristallstruktur des SrAs_3
Z. Naturforsch. 31 B (1976) 1550-1551.
- [103] M. Martinez-Ripoll, G. Brauer
The Crystal Structure of Sr_5Sb_3
Acta Crystallogr. 29 B (1973) 2717-2720.
- [104] A. Rehr, S. M. Kauzlarich
 $\text{Sr}_{11}\text{Sb}_{10}$
Acta Crystallogr. 50 C (1994) 1859-1861.
- [105] B. Eisenmann
 Sr_2Sb_3 , eine Zintl-Phase mit Sb_6 -Kettenanion
Z. Naturforsch. 34 B (1979) 1162-1164.
- [106] K. Deller, B. Eisenmann
 SrSb_2 , eine neue Zintlphase
Z. Naturforsch. 31 B (1976) 1146-1147.
- [107] S. A. Shchukarev, M. P. Morozova, Kho-Yn Khan
Zh. Obshch. Khim. 27 (1957) 1737-1740; J. Gen. Chem. USSR 27 (1957) 1803-1805.
- [108] B. Eisenmann, K. Deller
Zur Kenntnis der Erdalkaliantimonide und -wismutide Sr_2Bi , Ba_2Sb , Sr_5Bi_3 , Ba_5Sb_3
und Ba_5Bi_3
Z. Naturforsch. 30 B (1975) 66-72.

- [109] N. N. Zhuravlev, V. P. Melik-Adamyany
Study of the crystal structure of the superconducting compounds SrBi_3 and BaBi_3
Kristallografiya 6 (1961) 121-124; Sov. Phys. Crystallogr. 6 (1961) 99-100.
- [110] K. E. Maass
Struktur und Bindungscharakter von Ba_3P_2
Z. Anorg. Allg. Chem. 374 (1970) 11-18.
- [111] C. Hadenfeldt, H.-U. Terschüren, W. Höhle, L. Schröder, H. G. v. Schnering
Tetrabariumtriphosphid, Ba_4P_3 : Darstellung und Kristallstruktur
Z. Anorg. Allg. Chem. 619 (1993) 843-848.
- [112] K. E. Maass
Herstellung und Eigenschaften von Bariumphosphiden
Z. Anorg. Allg. Chem. 374 (1970) 1-10.
- [113] H. G. v. Schnering, W. Dahlmann
Zur Chemie und Strukturchemie der Phosphide und Polyphosphide, 3.
Über das Bariumphosphid BaP_3
Naturwissenschaften 58 (1971) 623-624.
- [114] H. G. v. Schnering, G. Menge
Zur Chemie und Strukturchemie der Phosphide und Polyphosphide, 27.
Bariumdecaphosphid BaP_{10}
Z. Anorg. Allg. Chem. 491 (1982) 286-294.
- [115] W. Bauhofer, M. Wittmann, H. G. v. Schnering
Structure, Electrical and Magnetic Properties of CaAs_3 , SrAs_3 , BaAs_3 and EuAs_3
J. Phys. Chem. Solids 42 (1981) 687-695.
- [116] W. Schmettow, H. G. v. Schnering
 $\text{Ba}_3\text{As}_{14}$, die erste Verbindung mit dem Cluster-Anion As_7^{3-}
Angew. Chem. 89 (1977) 895; Angew. Chem. Int. Ed. 16 (1977) 857.
- [117] C. Röhr, R. George
Crystal structure of barium antimonide oxide $\text{Ba}_4\text{Sb}_2\text{O}$
Z. Kristallogr. NCS 211 (1996) 478.
- [118] O. Kubaschewski, H. Villa
Zur Thermochemie der Legierungen XIII.
Bildungswärmen Zintl'scher Erdalkaliverbindungen
Z. Elektrochem. 53 (1949) 32-40.

- [119] B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schäfer
Ba₂Sb₃, eine neue Zintlphase mit Sb₆-Ketten
Z. Naturforsch. 40 B (1985) 1603-1606.
- [120] B. Eisenmann, C. Gieck, U. Rößler
Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [121] K. Deller, B. Eisenmann
BaSb₃, ein Antimonid mit einem zweidimensional unendlichen (Sb₃²⁻)_n-Polyanion
Z. Naturforsch. 33 B (1978) 676-677.
- [122] M. Martinez-Ripoll, A. Haase, G. Brauer
The Crystal Structure of Ba₂Bi
Acta Crystallogr. 30 B (1974) 2003-2004.
- [123] K. Sahl
Die Verfeinerung der Kristallstrukturen von PbCl₂ (Cotunnit), BaCl₂, PbSO₄ (Anglesit)
und BaSO₄ (Baryt)
Beitr. Mineral. Petrogr. 9 (1963) 111-132.
- [124] M. Elander, G. Hägg, A. Westgren
The crystal structure of Cu₂Sb and Fe₂As
Ark. Kemi 12B (1935) 1-6.
- [125] L. Linowsky, W. Bronger
Synthese und Kristallstruktur von KMnP und KMnAs
Z. Anorg. Allg. Chem. 409 (1974) 221-227.
- [126] H. Nowotny, F. Holub
Untersuchungen an metallischen Systemen mit Flußspatphasen
Monatsh. Chem. 91 (1960) 877-887.
- [127] B. Eisenmann, O. Liebrich, H. Schäfer, A. Weiß
Darstellung und Kristallstruktur von CaLiSb
Z. Naturforsch. 24 B (1969) 1344-1345.
- [128] O. Liebrich, H. Schäfer, A. Weiß
Darstellung und Kristallstruktur von Sr₃Li₄Sb₄ und Ba₃Li₄Sb₄
Z. Naturforsch. 25 B (1970) 650-651.
- [129] B. Eisenmann, H. Schäfer, K. Turban
Neue intermetallische Verbindungen im anti-PbCl₂-Typ
Z. Naturforsch. 30 B (1975) 677-680

- [130] R. H. Cardoso Gil, W. Carrillo-Cabrera, M. Somer, K. Peters, H. G. v. Schnering
Crystal structure of sodium calcium phosphide (22/13/16), $\text{Na}_{22}\text{Ca}_{13}\text{P}_{16}$
Z. Kristallogr. NCS 213 (1998) 9.
- [131] W. Hönlle, J. Lin, M. Hartweg, H. G. v. Schnering
Chemistry and structural chemistry of phosphides and polyphosphides, 57.
On the structure and some properties of novel ternary pnictides:
 $\text{Na}_2\text{M}_3\text{Y}_4$ (M = Sr, Eu; Y = P, As)
J. Solid State Chem. 97 (1992) 1-9.
- [132] J. Lin, W. Hönlle, H. G. v. Schnering
Chemistry and structural chemistry of phosphides and polyphosphides, 56.
Synthesis and structure of the oxide polyphosphides $\text{Na}_3\text{M}_7(\text{P}_3)_3\text{O}$ (M = Sr and Eu)
J. Alloys Compds. 178 (1992) 455-465.
- [133] W. Carrillo-Cabrera, M. Somer, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. v. Schnering
Crystal structure of sodium barium phosphide, NaBaP
Z. Kristallogr. NCS 211 (1996) 191.
- [134] B. Krenkel, H.-U. Schuster
 NaMgAs(Sb) - Ternäre Verbindungen mit modifizierter Cu_2Sb -Struktur
Z. Naturforsch. 33 B (1978) 1080-1082.
- [135] W. Carrillo-Cabrera, M. Somer, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. v. Schnering
Crystal structure of sodium strontium arsenide, NaSrAs
Z. Kristallogr. NCS 212 (1997) 52.
- [136] K. Vidyasagar, W. Hönlle, H. G. v. Schnering
Synthesis and structure of the Zintl compound $\text{Na}_2\text{Sr}_3\text{As}_4$
J. Alloys Compds. 235 (1996) 37-40.
- [137] R. Vogel, H.-U. Schuster
Neue elektrovalente ternäre Verbindungen des Kaliums mit Magnesium und
Elementen der 5. Hauptgruppe
Z. Naturforsch. 34 B (1979) 1719-1721.
- [138] M. Lulei
 $\text{Ba}_{11}\text{KX}_7\text{O}_2$ (X = P, As): Two novel Zintl phases with infinite chains of oxygen
centered Ba_6 octahedra, isolated X^{3-} and dimeric X_2^{4-} anions
Z. Anorg. Allg. Chem. 623 (1997) 1796-1802.

- [139] R. H. Cardoso Gil, N. Caroca-Canales, W. Höhle, H. G. v. Schnering
Crystal structures of rubidium calcium arsenide, RbCaAs and of rubidium calcium antimonide, RbCaSb
Z. Kristallogr. NCS 213 (1998) 455-456.
- [140] H. Schäfer, M. Trenkel
Die katalysierte Sublimation des roten Phosphors
Z. Anorg. Allg. Chem. 391 (1972) 11-18.
- [141] K. Vidyasagar, W. Höhle, H. G. v. Schnering
Synthesis and structure of Na₅[NbAs₄] and K₅[NbAs₄]
J. Alloys Compds. 236 (1996) 38-41.
- [142] J. Nuß, R. H. Cardoso Gil, W. Höhle, K. Peters, H. G. v. Schnering
Synthese, Struktur und Eigenschaften der Tetraarsenidometallate(V) M₇[TAs₄]
(M = K, Rb; T = Nb, Ta)
Z. Anorg. Allg. Chem. 622 (1996) 1854-1864.
- [143] J. Lin, W. Höhle, H. G. v. Schnering
Chemistry and structural chemistry of phosphides and polyphosphides, 55.
Synthesis and structure of Na₆WP₄, Na₅SrNbP₄ and Na₅SrTaP₄
J. Alloys Compds. 183 (1992) 403-412.
- [144] M. Lulei, W. Carrillo-Cabrera, H. G. v. Schnering
Crystal structure of pentapotassium barium tetraphosphidotantalate, K₅Ba[TaP₄]
Z. Kristallogr. NCS 213 (1998) 457.
- [145] STOE WinXPOW
Software package for STOE powder diffraction system, Version 1.04
STOE & Cie GmbH
Darmstadt 1999.
- [146] G. M. Sheldrick
SHELXS-86, Program for crystal structure solution
Universität Göttingen 1986.
- [147] G. M. Sheldrick
SHELXS-97, Program for crystal structure solution
Universität Göttingen 1997.
- [148] G. M. Sheldrick
SHELXL-93, Program for crystal structure refinement
Universität Göttingen 1993.

- [149] G. M. Sheldrick
SHELXL-97, Program for crystal structure refinement
Universität Göttingen 1997.
- [150] International Tables for X-Ray Crystallography
The Kynoch Press, Birmingham (England) 1965.
- [151] Fachinformationszentrum Karlsruhe
76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland
e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de
- [152] N. Walker, D. Stuart
DIFABS, An empirical method for correcting diffractometer data for
absorption effects
Acta Crystallogr. 39 A (1983) 158-166.
- [153] J. Gullman
The crystal structure of SnP
J. Solid State Chem. 87 (1990) 202-207.
- [154] J. Gullman, O. Olofsson
The crystal structure of SnP₃ and a note on the crystal structure of GeP₃
J. Solid State Chem. 5 (1972) 441-445.
- [155] W. Müller, K. Volk
Die Struktur des β -NaSn
Z. Naturforsch. 32 B (1977) 709-710.
- [156] W. Wichelhaus, H. G. v. Schnering
Zur Chemie und Strukturchemie der Phosphide und Polyphosphide, 6.
Na₃P₁₁, ein Phosphid mit isolierten P₁₁³⁻-Gruppen
Naturwissenschaften 60 (1973) 104.
- [157] D. Schiferl, C. S. Barrett
The crystal structure of arsenic at 4.2, 78 and 299 K
J. Appl. Crystallogr. 2 (1969) 30-36.
- [158] C. S. Barrett, P. Cucka, K. Haefner
The crystal structure of antimony at 4.2, 78 and 298 K
Acta Crystallogr. 16 A (1963) 451-453.

- [159] J. C. Jamieson
Crystal structures adopted by black phosphorus at high pressures
Science 139 (1963) 1291-1292.
- [160] L. Pauling
Die Natur der chemischen Bindung, 3. Auflage
Verlag Chemie, Weinheim, Deutschland 1976.
- [161] O. Olofsson
On the crystal structure of Sn_4P_3
Acta Chem. Scand. 21 A (1967) 1659-1660.
- [162] J. Thewlis, A. R. Davey
Thermal expansion of grey tin
Nature 174 (1954) 1011.
- [163] E. Zintl, G. Brauer
Konstitution der Lithium-Wismut-Legierungen
Z. Elektrochem. 41 (1935) 297-303.
- [164] E. Zintl, W. Dullenkopf
Polyantimonide, Polywismutide und ihr Übergang in Legierungen
Z. Phys. Chem. 16 B (1932) 183-194.
- [165] G. Brauer, E. Zintl
23. Mitteilung über Metalle und Legierungen
Konstitution von Phosphiden, Arseniden, Antimoniden und Wismutiden des
Lithiums, Natriums und Kaliums
Z. Phys. Chem. 37 B (1937) 323-352.
- [166] W. Dörrscheidt, A. Widera, H. Schäfer
Darstellung und Kristallstruktur von Sr_5Sn_3 und Ba_5Sn_3
Z. Naturforsch. 32 B (1977) 1097-1099.
- [167] J. Nuß
Übergangsmetallpnictide mit tetraedrischen TX_4 -Baueinheiten (T = Ti, Nb, Ta
und X = P, As)
Dissertation Universität Osnabrück, Verlag Shaker Aachen 1995.
- [168] F. Bertaut, P. Blum
Etude des borures de chrome
C. R. Acad. Sci. 236 (1953) 1055-1056.

- [169] J. Donohue
The structures of the elements
J. Wiley, New York 1974.
- [170] H. G. v. Schnering, U. Bolle, J. Curda, K. Peters, W. Carrillo-Cabrera, M. Somer, M. Schultheiss, U. Wedig
Hückel-Arene mit zehn π -Elektronen: Die cyclischen Zintl-Anionen Si_6^{10-} und Ge_6^{10-} , isoster mit P_6^{4-} und As_6^{4-}
Angew. Chem. 108 (1996) 1062-1064; Angew. Chem. Int. Ed. 35 (1996) 984-986.
- [171] W. Hofmann
Ergebnisse der Strukturbestimmung komplexer Sulfide, I.
SnS und PbSnS_2
Z. Kristallogr. 92 (1935) 161-173.
- [172] A. Okazaki
The crystal structure of stannous selenide SnSe
J. Phys. Soc. Jpn. 11 (1956) 470.
- [173] H. Krebs, D. Langner
Über Struktur und Eigenschaften der Halbmetalle, XVI.
Mischkristallssysteme zwischen halbleitenden Chalkogeniden der vierten Hauptgruppe, II.
Z. Anorg. Allg. Chem. 334 (1964) 37-49.
- [174] P. C. Schmidt, D. Stahl, B. Eisenmann, R. Kniep, V. Eyert, J. Kübler
Electronic structure of the layered compounds $\text{K}[\text{SnSb}]$, $\text{K}[\text{SnAs}]$ and $\text{Sr}[\text{Sn}_2\text{As}_2]$
J. Solid State Chem. 97 (1992) 93-104.
- [175] H. J. Wallbaum
Über intermetallische Germaniumverbindungen
Naturwissenschaften 32 (1944) 76.
- [176] A. Betz, H. Schäfer, A. Weiß, R. Wulf
Zur Kenntnis der Digermanide des Strontiums und Bariums, SrGe_2 und BaGe_2
Z. Naturforsch. 23 B (1968) 878.
- [177] J. Evers, G. Oehlinger, A. Weiß
Umwandlung gewellter Si-Schichten in einen Si-Raumnetzverband
Z. Naturforsch. 34 B (1979) 358-359.

- [178] B. Eisenmann, K. H. Janzon, C. Riekel, H. Schäfer, A. Weiß
Über ternäre Mischphasen (Ca, Sr)Si₂
Z. Naturforsch. 22 B (1967) 102-103.
- [179] A. K. Ganguli, J. D. Corbett
Structure, bonding, and properties of CaZn_{1-x}Cd_xSn and CaSn_{0,5}Ge_{1,5}
J. Solid State Chem. 107 (1993) 480-488.
- [180] B. Eisenmann, H. Schwerer, H. Schäfer
LiGeTe₂, das erste Kettenhypotelluridogermanat
Mat. Res. Bull 18 (1983) 1189-1194.
- [181] B. Morosin
Structure and thermal expansion of beryl
Acta Crystallogr. 28 B (1972) 1899-1903.
- [182] N. Nguyen, J. Choisnet, B. Raveau
Silicates synthétiques à structure milarite
J. Solid State Chem. 34 (1980) 1-9.
- [183] F. Liebau
Structural chemistry of silicates
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1985.
- [184] T. P. E. Auf der Heyde, H.-B. Bürgi, H. Bürgy, K. W. Törnroos
The crystal and molecular structure of the symmetrical silasesquioxane H₈Si₈O₁₂ at
100 K, a molecular building block of some zeolites
Chimia 45 (1991) 38-40.
- [185] P. A. Agaskar
New synthetic route to the hydridospherosiloxanes O_h-H₈Si₈O₁₂ and D_{5h}-H₁₀Si₁₀O₁₅
Inorg. Chem. 30 (1991) 2707-2708.
- [186] Y. Yang, M. G. Walawalkar, J. Pinkas, H. W. Roesky, H. G. Schmidt
Molekulares Aluminophosphonat: isotype Modellverbindung für die sekundäre
Doppel-6-Ring(D6R)-Baueinheit von Zeolithen
Angew. Chem. 110 (1998) 101-103; Angew. Chem. Int. Ed. 37 (1998) 96-98.
- [187] H. T. Evans
The molecular structure of the hexamolybdatelurate ion in the crystal complex with
telluric acid, (NH₄)₆[Te(Mo₆O₂₄)]·Te(OH)₆·7 H₂O
Acta Crystallogr. 30 B (1974) 2095-2100.

- [188] R. K. Rastsvetaeva, A. P. Khomyakov, G. Chapuis
Crystal structure and crystal-chemical features of a new Ti-rich member of the eudialyte family
Z. Kristallogr. 214 (1999) 271-278.
- [189] B. Eisenmann, A. Hofmann, R. Zagler
Na₅InTe₄ und Na₅In₂Te₆ - Erste Beispiele für Neso- sowie Ditelluro-verbrückte Inotelluroindate
Z. Naturforsch. 45 B (1990) 8-14.
- [190] K. P. Dotzel, H. Schäfer
Zur Darstellung und Kristallstruktur von Mg₅Al₂Se₈
Z. Naturforsch. 32 B (1977) 1488-1489.
- [191] G. Achenbach, H. U. Schuster
Ternäre Verbindungen des Lithiums und Natriums mit Mangan und Elementen der 5. Hauptgruppe
Z. Anorg. Allg. Chem. 475 (1981) 9-17.
- [192] H. U. Schuster
Ternäre Lithium-Verbindungen mit Elementen der 4. Hauptgruppe
Naturwissenschaften 53 (1966) 360-361.
- [193] A. Widera, H. Schäfer
Das Zustandsdiagramm Sr-Sn und die Verbindung Sr₃SnO
J. Less-Common Met. 77 (1981) 29-36.
- [194] B. Grande, H. Müller-Buschbaum, M. Schweizer
Zur Kristallstruktur von Seltenerdmetalloxocupraten: La₂CuO₄, Gd₂CuO₄
Z. Anorg. Allg. Chem. 428 (1977) 120-124.
- [195] G. Nagorsen, G. Rocktäschel, H. Schäfer, A. Weiß
Die Kristallstruktur der Phase Sr₅Si₃
Z. Naturforsch. 22 B (1967) 101-102.
- [196] K. Janzon, H. Schäfer, A. Weiß
Die Kristallstruktur der Phase Ba₅Si₃
Z. Naturforsch. 21 B (1966) 287.

- [197] A. Cisar, J. D. Corbett
Polybismuth anions. Synthesis and crystal structure of a salt of the tetrabismuthide(2-) ion, Bi_4^{2-} . A basis for the interpretation of the structure of some complex intermetallic phases
Inorg. Chem. 16 (1977) 2482-2487.
- [198] H. P. Abicht, W. Höhle, H. G. v. Schnering
Tetrakaliumhexaphosphid: Darstellung, Struktur und Eigenschaften von $\alpha\text{-K}_4\text{P}_6$ und $\beta\text{-K}_4\text{P}_6$
Z. Anorg. Allg. Chem. 519 (1984) 7-23.
- [199] H. G. v. Schnering, T. Meyer, W. Höhle, W. Schmettow, U. Hinze, W. Bauhofer, G. Kliche
Tetrarubidiumhexaphosphid und Tetraeesiumhexaphosphid: Darstellung, Struktur und Eigenschaften von Rb_4P_6 und Cs_4P_6
Z. Anorg. Allg. Chem. 553 (1987) 261-279.
- [200] W. Höhle, G. Krogull, K. Peters, H. G. v. Schnering
Crystal structure of tetrarubidium *cyclo*-hexaarsenide(4-), Rb_4As_6 and of tetacesium *cyclo*-hexaarsenide(4-), Cs_4As_6
Z. Kristallogr. NCS 214 (1999) 17-18.
- [201] R. Minkwitz, R. Bröchler, H. Borrmann
Tiefemperatur-Kristallstruktur von Dichlormonoxid, Cl_2O
Z. Kristallogr. 213 (1998) 237-239.
- [202] I. C. Hwang, R. Kuschel, K. Seppelt
Structures of bromine oxygen compounds
Z. Anorg. Allg. Chem. 623 (1997) 379-383.
- [203] P. L'Haridon, J. Guyader, M. Hamon
Affinement de la structure de CaAs
Rev. Chim. Miner. 13 (1976) 185-189.
- [204] W. Höhle, V. Manriquez, T. Meyer, H. G. v. Schnering
Kristalline und plastisch-kristalline Phasen der Trialkalimetallheptaphosphide
Z. Kristallogr. 162 (1983) 104-106.
- [205] H. G. v. Schnering, M. Somer, G. Kliche, W. Höhle, T. Meyer, J. Wolf, L. Ohse, P. B. Kempa
Darstellung, Eigenschaften und Schwingungsspektren der Käfiganionen P_{11}^{3-} und As_{11}^{3-}
Z. Anorg. Allg. Chem. 601 (1991) 13-30.

-
- [206] M. Baudler, K. Glinka
Open-chain polyphosphorus hydrides (phosphanes)
Chem. Rev. 94 (1994) 1273-1297.
- [207] H. G. v. Schnering, W. Wichelhaus, M. Schulze-Nahrup
Lanthandiphosphid LaP_2 : Darstellung, Struktur und Eigenschaften
Z. Anorg. Allg. Chem. 412 (1975) 193-201.
- [208] M. Somer, M. Hartweg, K. Peters, H. G. v. Schnering
Crystal structure of pentapotassium tetraantimonide, K_5Sb_4
Z. Kristallogr. 195 (1991) 103-104.
- [209] R. Kröner, R. Nesper, H. G. v. Schnering
 $\text{Ba}_6\text{In}_4\text{Ge}_{21}$ - ein neuer Clathrat-Typ
Z. Kristallogr. 182 (1988) 164-165.
- [210] H. G. v. Schnering, R. Kröner, W. Carrillo-Cabrera, K. Peters, R. Nesper
Crystal structure of the novel chiral clathrate, $\text{Ba}_6\text{In}_4\text{Ge}_{21}$
Z. Kristallogr. NCS 213 (1998) 665-666.
- [211] C. Röhr
Low oxygen/metal-rich tin/lead oxides
Fifteenth European Crystallographic Meeting, Dresden 1994, vol. 8, p. 620.
- [212] L. Monconduit, M. Tillard, F. Favier, C. Belin
 $\text{Ba}_3\text{NbAs}_3\text{O}$: synthesis, crystal structure, Raman spectroscopy and bonding analysis
J. Alloys Compds. 284 (1999) 124-127.

8. Anhang

8. 1. F_o/F_c -Tabellen

Die F_o/F_c -Tabellen der in dieser Arbeit strukturell geklärten und bereits veröffentlichten Verbindungen sind im Fachinformationszentrum Karlsruhe unter folgenden Registrierungsnummern hinterlegt:

Verbindung	Hinterlegungs-Nr. CSD [151]
Na[SnP]	409010
K ₅ [SnAs ₃]	409486
Na ₂ K ₃ [SnP ₃]	408235
Na ₂ Cs ₃ [SnP ₃]	408236
Na ₄ Ca ₂ [SnP ₄]	411098
K ₄ Sr ₂ [SnAs ₄]-I	411103
K ₄ Sr ₂ [SnAs ₄]-II	411104
K ₄ Ba ₂ [SnP ₄]	411099
K ₄ Ba ₂ [SnAs ₄]	411100
K ₄ Ba ₂ [SnSb ₄]	411101
K ₄ Ba ₂ [SnBi ₄]	411102
K ₂ Ba ₃ Sb ₄	410746
KBa ₄ Sb ₃ O	410747
KBa ₄ Bi ₃ O	409487

Die F_o/F_c -Tabellen der Verbindungen Sr₃[Sn₂P₄], K₅[SnAs₃], Ba₅P₉, Sr₁₁Bi₁₀, SrP, Na₃K₅Sn₂₅, Na₃Sr₇(As₃)₃O, K₃Ba₇(As₃)₃O, KBa₄Bi₃O und Ba₃As₂O sind im zweiten Band der Arbeit zusammengefaßt und stehen im

Dekanat des Fachbereichs Chemie der
Technischen Universität Darmstadt
Petersenstr. 20
64289 Darmstadt

zur Verfügung.

Lebenslauf

Name	Ute Rößler
Geburtsdatum	05.03.1970
Geburtsort	Duisburg
Familienstand	ledig
Schulbildung	
1976 - 1980	Albrecht-Dürer-Schule (Grundschule) in Rüsselsheim
1980 - 1982	Albrecht-Dürer-Schule (Förderstufe) in Rüsselsheim
1982 - 1989	Immanuel-Kant-Schule (Gymnasium) in Rüsselsheim
Mai 1989	Allgemeine Hochschulreife
Berufsausbildung	
Oktober 1989	Immatrikulation zum Chemie-Studium an der Technischen Hochschule Darmstadt
Oktober 1992	Diplomvorprüfung
Oktober 1994	Diplomhauptprüfung
Januar 1995 - September 1995	Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der TH Darmstadt unter Leitung von Prof. Dr. R. Kniep
Oktober 1995	Beginn der Dissertation am Institut für Anorganische Chemie der TH Darmstadt unter Leitung von Prof. Dr. B. Eisenmann
seit Juni 1997	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Anorganische Chemie der TH Darmstadt

Darmstadt, 06.10.1999

Ute Rößler

06. Oktober 1999
Hessenring 44
65428 Rüsselsheim

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.