

Die Struktur des β -NaSnThe Crystal Structure of β -NaSn

WIKING MÜLLER und KLAUS VOLK

Abteilung II für Anorganische Chemie, Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. **32b**, 709-710 [1977]; eingegangen am 11. März 1977)Intermetallic Compound, Sodium Stannide,
Crystal Structure

The crystal structure of β -NaSn (low temperature modification) has been determined. It crystallizes tetragonally, $a = 1046 \pm 2$, $c = 1739 \pm 3$ pm, isotypic with NaPb. The short distance between Sn-atoms of different Sn₄-groups is discussed.

Die AB-Verbindungen der Alkalimetalle (A = Na, K, Rb, Cs) mit den Elementen der 4. Hauptgruppe (B = Si, Ge, Sn und Pb) sind bis auf das NaSn strukturell geklärt¹⁻⁴. Diese Verbindung tritt in zwei Modifikationen auf (Umwandlungspunkt 483 °C)⁵. Im Rahmen unserer Arbeiten im System Na-Sn gelang es uns, die Struktur der Tieftemperaturmodifikation zu bestimmen.

Zur Darstellung von β -NaSn wurde ein stöchiometrisches Gemenge der Elemente im Eisentiegel unter Argon aufgeschmolzen. Es wurde 1 h bei 650 °C gehalten und dann 3 Tage bei 450 °C getempert. Anschließend wurde der Tiegel innerhalb von wenigen Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt. Der so erhaltene Regulus war spröde und zeigte silbrigen Glanz. Kristallflächen waren unter

Sonderdruckanforderungen an Dr. WIKING MÜLLER, Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Abt. II für Anorganische Chemie, Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt.

der Stereolupe nicht zu erkennen. Es wurden deshalb einzelne Regulusbruchstücke ausgelesen und mit Hilfe von Weißenberg- und Präzessions-Methoden untersucht. Eines dieser Bruchstücke erwies sich als Einkristall. Es zeigte die Lauesymmetrie 4/mmm. Die Interferenzbedingungen Reflexe hkl nur mit $h+k+l=2n$, $hk0$ nur mit $h(k)=2n$, $0kl$ nur mit $k(l)=2n$ und hhl nur mit $2h+l=4n$ vorhanden, führten zur Raumgruppe I4₁/acd. Die Achsen wurden zu $a = 1046 \pm 2$ pm, $c = 1739 \pm 3$ pm bestimmt. Die Raumgruppe und die Achsen legten eine Isotypie zu NaPb nahe.

Die Intensität von 969 Reflexen wurde an einem Zweikreisdiffraktometer (Fa. Stoe & Cie, Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\vartheta \leq 30^\circ$) bestimmt. Nach der Datenreduktion wurde über symmetrieäquivalente Reflexe gemittelt, wonach 447 symmetrieunabhängige Reflexe verblieben. Ein mit diesen Intensitätsdaten und den Parametern der Phase KSn gerechnetes Strukturmodell verfeinerte in mehreren least-squares-Zyklen¹⁴ mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Sn-Atome auf einen R-Wert von 0,048. Die kristallographischen Daten sind in Tab. I aufgeführt, Tab. III zeigt alle Atomabstände unter 400 pm.

In Tab. II sind die Strukturtypen der AB-Verbindungen zusammengestellt. Allen diesen Verbindungen ist das Auftreten von B₄-Tetraedergruppen gemeinsam, was nach ZINTL, KLEMM und BUSMANN (ZKB-Konzept)^{6,7} durch einen weitgehenden Ladungsübertritt nach A⁺, B⁻ erklärt wird. Die (B⁻)₄-Teilchen sind isoelektronisch zu P₄. Danach ist auch das β -NaSn zu den Zintl-Phasen⁸ zu zählen. Es ist aber bemerkenswert, daß alle übrigen bisher strukturell geklärten Na-Sn-Verbindungen⁹⁻¹¹ vom ZKB-Konzept abweichen.

Beschränkt man sich bei der Diskussion auf den Vergleich mit den anderen AB-Verbindungen, so wird die auffallende Grenze für das Auftreten des NaPb-Strukturtyps zwischen Germaniden und Stanniden interessant, auf die bereits KLEMM und Mitarbeiter hingewiesen haben. Für die bis dahin struk-

Tab. I. Kristallographische Daten der Phase β -NaSn.

(In Klammern die Standardabweichungen, die sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle beziehen.)

Kristallsystem	tetragonal		
Raumgruppe	I4 ₁ /acd-D _{2d} ²⁰		
Achsen (pm)	$a = 1046 \pm 2$		
	$c = 1739 \pm 3$		
	$c/a = 1,663$		
Zahl der Formeleinheiten	32		
Punktlagen	32 Sn in 32g mit		
	$x = 0,0695(1)$	$y = 0,1260(1)$	$z = 0,9352(1)$
	$U_{11} = 0,0257(4)$	$U_{22} = 0,0294(4)$	$U_{33} = 0,025(1)$
	$U_{23} = 0,0098(4)$	$U_{13} = -0,0072(4)$	$U_{12} = -0,0013(3)$
	16 Na(1) in 16f mit		
	$x = 0,6258(6)$	$U = 0,052(2)$	
	16 Na(2) in 16e mit		
	$x = 0,8724(8)$	$U = 0,050(2)$	

turell näher untersuchten Vertreter des NaPb-Typs NaPb und KSn wurde gefunden, daß die kürzesten Abstände zwischen B-Atomen unterschiedlicher Tetraeder, die im folgenden Abstände in weiterer Sphäre genannt werden, kürzer sind als bei Siliciden und Germaniden. Es müssen daher zwischen ihnen schwache Bindungen diskutiert werden. Dieser Abstand beträgt im β -NaSn 376 pm und ist damit nur etwas größer als im NaPb mit 364 pm. Während bei diesen Phasen die Abstände zwischen den B-Atomen innerhalb eines Tetraeders von diesen schwachen Wechselwirkungen offenbar unberührt bleiben, sind in neuerer Zeit in Systemen der schweren Halbmetalle(V) auch Phasen gefunden worden wie $\text{Ca}_{11}\text{Sb}_{10}$ ¹², Li_2Sb ¹³ und $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$ ¹², bei denen die Atome in der weiteren Sphäre noch näher aufeinander zurücken, wobei die Abstände zu den Nachbarn in erster Sphäre größer werden.

Die Vertreter des NaPb-Typs bilden somit Anfangsglieder einer Reihe von Verbindungen, bei der der Unterschied zwischen Nachbarn in näherer und weiterer Sphäre zunächst noch deutlich ist, beim Übergang zu anderen Verbindungen aber immer

Tab. II. Die Strukturtypen der AB-Verbindungen mit A = Na, K, Rb, Cs und B = Si, Ge, Sn, Pb.

	Si	Ge	Sn	Pb
Na	NaSi	NaGe	β : NaPb	NaPb
K	KGe	KGe	NaPb	NaPb
Rb	KGe	KGe	NaPb	NaPb
Cs	KGe	KGe	NaPb	NaPb

mehr verwischt, bis schließlich keine eindeutige Unterscheidung mehr möglich ist. In gleicher Folge verliert das ZKB-Konzept seine Aussagekraft.

Herrn Prof. Dr. H. SCHÄFER danken wir für die Förderung dieser Arbeit und für kritische Diskussion.

Tab. III. Die Atomabstände der Phase β -NaSn (pm). Die Standardabweichungen betragen für die Sn-Sn-Abstände 0,2 pm und für alle übrigen Abstände bis zu 1,5 pm.

Sn - Sn	3 ×	296,7
Na(1)		335,2
Na(1)		335,5
Na(2)		340,4
Na(2)		342,9
Na(1)		348,1
Na(2)		352,7
Na(2)		353,3
Sn		376,0
Na(1) - Sn	2 ×	335,2
Sn	2 ×	335,5
Sn	2 ×	348,1
Na(2)	2 ×	361,5
Na(2)	2 ×	366,6
Na(1)	2 ×	372,2
Na(2) - Sn	2 ×	340,4
Sn	2 ×	342,9
Sn	2 ×	352,7
Sn	2 ×	353,3
Na(1)	2 ×	361,5
Na(1)	2 ×	366,6

¹ R. E. MARSH und D. P. SHOEMAKER, Acta Crystallogr. **6**, 197 [1953].

² E. BUSMANN, Z. Anorg. Allg. Chem. **313**, 90 [1961].

³ J. WITTE, H. G. v. SCHNERING und W. KLEMM, Z. Anorg. Allg. Chem. **327**, 260 [1964].

⁴ I. F. HEWAIDY, E. BUSMANN und W. KLEMM, Z. Anorg. Allg. Chem. **328**, 283 [1964].

⁵ C. H. MATHEWSON, Z. Anorg. Allg. Chem. **46**, 94 [1905].

⁶ E. ZINTL, J. GOUBEAU und W. DULLENKOPF, Z. physik. Chem. **A 154**, 1 [1931].

⁷ W. KLEMM und E. BUSMANN, Z. Anorg. Allg. Chem. **319**, 279 [1963].

⁸ H. SCHÄFER, B. EISENMANN und W. MÜLLER, Angew. Chem. **85**, 742 [1973].

⁹ W. MÜLLER und K. VOLK, Z. Naturforsch. **30b**, 494 [1975].

¹⁰ Die Struktur von Na_9Sn_4 , W. MÜLLER und K. VOLK, in Vorbereitung.

¹¹ Die Struktur von $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$, W. MÜLLER und K. VOLK, in Vorbereitung.

¹² K. DELER und B. EISENMANN, Z. Naturforsch. **31b**, 29 [1976].

¹³ W. MÜLLER, Z. Naturforsch. **32b**, 357 [1977].

¹⁴ G. SHELDRIK, Programmsystem SHEL-X 76.