

Ternäre Natriumphasen mit Cadmium bzw. Quecksilber und Zinn bzw. Blei

Ternary Sodium Phases with Cadmium or Mercury and Tin or Lead

Reinhard Matthes und Hans-Uwe Schuster*

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

Z. Naturforsch. **35b**, 778–780 (1980);
eingegangen am 8. Februar 1980

Ternary Intermetallic Phases, Sodium,
Cadmium, Mercury, Tin, Lead,
Crystal Structures

Four ternary sodium phases with the formula Na_2BX ($\text{B} = \text{Cd}, \text{Hg}; \text{X} = \text{Sn}, \text{Pb}$) were prepared and structurally investigated. The structures of the cubic phases Na_2HgSn , Na_2CdPb and Na_2HgPb (space group $\text{F}\bar{4}3\text{m}$) are closely related to Li_3Bi , that of Na_2CdSn (space group $\text{P}6_3\text{mmc}$) to the hexagonal structure of Na_3As .

Einleitung

Elektrovalente ternäre Lithium-Phasen der Zusammensetzung Li_2BX mit 2B- und 4B-Elementen (als B- bzw. X-Element) sind durch zwei Strukturtypen zu beschreiben. Sie kristallisieren überwiegend in einer modifizierten Li_3Bi -Struktur (Li_2ZnGe u.a. [1]); ferner wird eine Variante des Na_3As -Typs (z. B. Li_2ZnSi [2]) gefunden. 2B- und 4B-Element bilden in den Strukturen gemeinsam charakteristische Teilstrukturen, in der Li_3Bi -Variante ein dreidimensionales BX-Netzwerk entsprechend dem Zinkblendetyp und mit den Lithiumatomen in den Tetraeder- und Oktaederlücken, in der Na_3As -Variante durch Lithiumdoppelschichten getrennte planare BX-Schichten. Eindimensionale BX-Verknüpfung fanden wir in analogen Kaliumverbindungen (K_2CdSn , K_2CdPb [3]) mit BX-Zickzackketten, die in Kanäle eines Kaliumteilgitters eingelagert sind.

In dieser Arbeit wird über die Darstellung und die Strukturen entsprechender Natriumverbindungen, nämlich Na_2CdSn , Na_2HgSn , Na_2CdPb und Na_2HgPb berichtet, die nach den Radienverhältnissen $r_A:r_B$ ($A = \text{Alkalimetall}$) ein strukturelles Zwischenglied zwischen den Lithium- und den Kaliumverbindungen bilden könnten.

Darstellung, Eigenschaften und Analysen

Die Darstellung der Phasen Na_2CdSn , Na_2CdPb und Na_2HgPb erfolgte aus Gemengen der Elemente, die in Tantalfingertiegeln unter Argon (Quarzglasampullen) unter den folgenden Bedingungen umgesetzt wurden:

Na_2CdSn : 550 °C/ca. 20 h,
 Na_2CdPb : 350 °C/ca. 72 h,
 Na_2HgPb : 450 °C/ca. 72 h.

Nach langsamem Abkühlen im Ofen fielen die Na_2CdSn -Präparate in Form blättriger, blaugrau glänzender Kristalle an, das Reaktionsgut der Blei-Phasen als hell-silbernen glänzende Reguli, die leicht zu zerdrücken waren.

Na_2HgSn war röntgenhomogen nur durch Erhitzen mit einem 10-proz. Natrium-Überschuß auf 600 °C zu erhalten. Nach 2 h Reaktionszeit wurden die Ampullen in kaltem Wasser abgeschreckt. Der Natrium-Überschuß war, wie die Analysen zeigten, dann praktisch vollständig abgedampft. Na_2HgSn wurde als graues, matt glänzendes Pulver erhalten und ist, wie auch die anderen Phasen, sehr feuchtigkeitsempfindlich.

Die Aufarbeitung aller Proben erfolgte in einem Argon-Handschuhkasten. Na_2HgSn und Na_2CdPb zerfallen bei längerem Erhitzen über die Darstellungstemperatur, während Na_2CdSn und Na_2HgPb bei gleicher Behandlung stabil sind. Unter den genannten Darstellungsbedingungen wurden die beschriebenen Phasen röntgenrein erhalten, sie besitzen ein sehr enges Homogenitätsgebiet.

Zur Analyse wurden die Proben mit wenig Wasser übergossen, wobei die Substanzen schon heftig reagierten, und anschließend mit konzentrierter Salpetersäure gelöst. Bei den Zinn-Phasen fiel Zinn dabei als SnO_2 quantitativ aus; es wurde abfiltriert und ausgewogen. Die Blei-, Cadmium- und Quecksilbergehalte wurden durch komplexometrische Titration bestimmt [4], der Natriumgehalt wurde flammenphotometrisch ermittelt. Die Analyseergebnisse faßt Tab. I zusammen.

Tab. I. Analyseergebnisse

Verbindung	Na berechnet	Cd/Hg	Sn/Pb	Na gefunden	Cd/Hg	Sn/Pb
Na_2CdSn	16,6	40,6	42,1	16,3	40,1	43,0
Na_2HgSn	12,6	54,9	32,5	12,8	54,0	33,0
Na_2CdPb	12,6	30,7	56,7	12,3	30,7	57,0
Na_2HgPb	10,1	44,2	45,7	9,8	43,1	45,8

Röntgenographische Untersuchung und Strukturbestimmung

Die Pulverdiagramme der Verbindungen Na_2HgSn , Na_2CdPb und Na_2HgPb ließen sich kubisch indizieren, das von Na_2CdSn hexagonal. Abb. 1 zeigt die Strichdiagramme.

Mit Ausnahme von Na_2HgSn wurden von allen Phasen Einkristallaufnahmen angefertigt. Sie bestätigten die hexagonale Elementarzelle von Na_2CdSn und den kubisch-flächenzentrierten Aufbau der anderen Phasen. Die Abmessungen der Elementarzellen wurden aus Straumanis-Aufnahmen bestimmt und sind, zusammen mit den pyknometrisch ermittelten Dichten und den Einkristalldaten, in Tab. II aufgeführt.

Für die Strukturbestimmung wurden je ein Kristall von Na_2CdSn und Na_2CdPb isoliert und auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer

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

Tab. II. Kristallographische Daten der Phasen Na₂CdSn, Na₂HgSn, Na₂CdPb und Na₂HgPb.

	Na ₂ CdSn	Na ₂ HgSn	Na ₂ CdPb	Na ₂ HgPb
Kristallsystem	hexagonal	kubisch	kubisch	kubisch
Gitterkonstanten	$a = 499,0$ pm $c = 1011,1$ pm $c/a = 2,026$	$a = 722,7$ pm	$a = 739,0$ pm	$a = 736,2$ pm
Zellvolumen ($\times 10^6$ pm ³)	218,013	377,46	403,58	399,01
Dichte D_4^{25}	4,25	6,36	5,91	7,34
Röntgendichte (g/cm ³)	4,22	6,44	5,99	7,34
Zellbesetzung	2	4	4	4
Auslöschungssymbol	6/mmm P--c		m 3m F---	m 3m F---

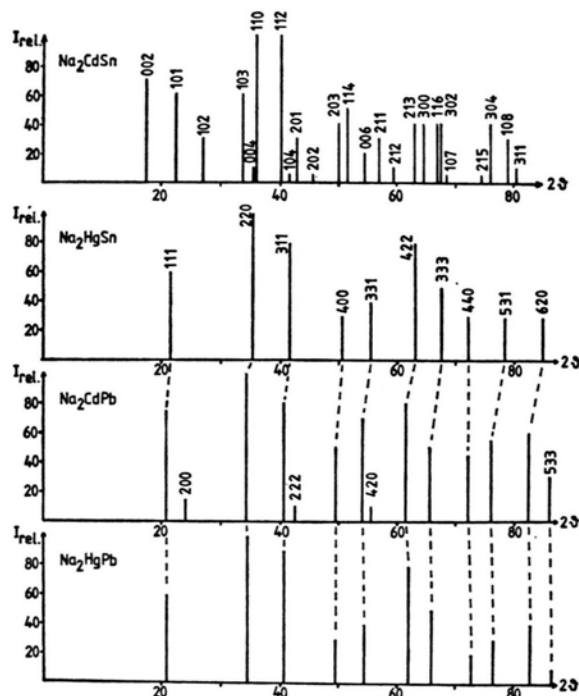


Abb. 1. Strichdiagramme von Na₂CdSn, Na₂HgSn, Na₂CdPb und Na₂HgPb.

(CAD 4 der Fa. ENRAF-NONIUS, MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator) im Bereich $\theta \leq 40^\circ$ vermessen. Es wurden nur Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ für die Strukturrechnung verwendet.

Die Auswertung der 3D-Patterson-Synthese von Na₂CdSn ließ die Vermutung zu, daß Na₃As Modellsubstanz zur Beschreibung der Kristallstruktur sein könnte. Dies wurde durch Rechnung in der zentrischen der zur Verfügung stehenden Raumgruppen, P₆3/mmc, bestätigt. Cadmium und Zinn besetzen danach die zweizähligen Punktlagen 0, 0, 1/4 und 2/3, 1/3, 1/4. Für die Auslenkung dieser Atome aus $z = 1/4$ gab es keine Anzeichen. Die Natrium-Atome besetzen die vierzählige Punktlage 1/3, 2/3, z. Zinn und Cadmium bilden also – anstelle von Arsen und

1/3 der Natrium-Atome der Modellsubstanz Na₃As – eine hexagonale Schicht wie Bor und Stickstoff im hexagonalen Bornitrid. Oberhalb und unterhalb jeder Sechseckmitte der CdSn-Schicht befinden sich die Natrium-Atome (Abb. 2). Die Strukturdaten von Na₂CdSn sind in Tab. III zusammengestellt.

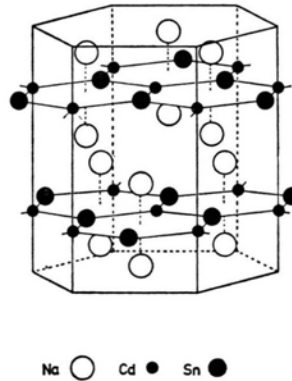


Abb. 2. Struktur von Na₂CdSn.

Tab. III. Strukturdaten von Na₂CdSn. Strukturrechnung in Raumgruppe Nr. 194, P₆3/mmc

Atomlagen:	
2 Sn auf 2d (2/3, 1/3, 1/4)	2 Cd auf 2b (0, 0, 1/4)
$U_{11} = U_{22} = 0,01241(4)$	$U_{11} = U_{22} = 0,01544(5)$
$U_{33} = 0,02201(2)$	$U_{33} = 0,03826(13)$
$U_{12} = 0,00621(4)$	$U_{12} = 0,00772(5)$
$U_{13} = U_{23} = 0$	$U_{13} = U_{23} = 0$
4 Na auf 4f (1/3, 2/3, z)	
$z = 0,4184(4)$	
$U_{11} = U_{22} = 0,02406(6)$	U in [10 ⁴ pm ²]
$U_{33} = 0,03355(12)$	
$U_{12} = 0,01203(6)$	
$U_{13} = U_{23} = 0$	
R_f -Wert: 0,073 (213 unabhängige Reflexe)	
Atomabstände (bis 500 pm):	
Sn–Cd 3 × 288,8(1)	
Sn–Na 8 × 335,3(1)	
Cd–Na 6 × 335,3(1); 1 × 442,6(1)	
Na–Na 3 × 332,7(1); 1 × 340,5(1); 3 × 442,5(1)	

Als Modellsubstanz für die Beschreibung der kubischen Phasen eignet sich Li_3Bi . Die Strukturrechnung ergab, daß die Blei-Atome ein kubisch-flächenzentriertes Gitter bilden, dessen Oktaederlücken von der einen Hälfte der Natrium-Atome, dessen Tetraederlücken von der anderen Hälfte und den Cadmium-Atomen besetzt werden. Es konnte nicht vollkommen eindeutig geklärt werden, ob die Besetzung der Tetraederlücken mit Natrium und Cadmium statistisch oder geordnet erfolgt. Für eine geordnete Verteilung beider Atomsorten (Raumgruppe $F\bar{4}3m$) spricht der geringfügig bessere R_f -Wert. Dann ist die Struktur von Na_2CdPb und seiner hier genannten Homologen als Zinkblende-Struktur aus Blei- und Cadmium-Atomen aufzufassen, deren Lücken von Natrium besetzt werden. In Tab. IV sind die Ergebnisse der Strukturrechnung an Na_2CdPb zusammengefaßt.

Nach den vorliegenden Untersuchungen findet man bei ternären Natrium-Phasen mit 2B- und 4B-Elementen Strukturen, die von homologen Lithium-Phasen bereits bekannt sind. Andererseits sind in jüngster Zeit auch Na_2BX -Phasen bekannt geworden [5-8], deren Strukturen mit der der eingangs erwähnten Kalium-Phasen isotyp sind. Weiteres

Tab. IV. Ergebnisse der Strukturrechnung an Na_2CdPb .

a) Strukturrechnung in Raumgruppe Nr. 216, $F\bar{4}3m$ Atomlagen:

4 Pb	auf 4a	(0, 0, 0)	$U = 0,01451(5)[10^4\text{pm}^2]$
4 Na 1	auf 4b	(1/2, 1/2, 1/2)	$U = 0,060$
4 Na 2	auf 4c	(3/4, 3/4, 3/4)	$U = 0,038$
4 Cd	auf 4d	(1/4, 1/4, 1/4)	$U = 0,03465(24)$

R_f -Wert: 0,053 (98 unabhängige Reflexe)
gewichteter R -Wert: 0,058

b) Strukturrechnung in Raumgruppe Nr. 225, $Fm\bar{3}m$
 R_f -Wert: 0,059 (98 unabhängige Reflexe)
gewichteter R -Wert: 0,068

Atomabstände (bis 500 pm):

Pb -Cd(Na 2)	319,4(1)	Pb-Na 1	368,9(1)
Na 1-Cd(Na 2)	319,4(1)	Cd-Na 2	368,9(1)

experimentelles Material ist notwendig, um dieses Verhalten näher zu erklären.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Förderung unserer Arbeiten.

- [1] H.-U. Schuster, Z. Anorg. Allg. Chem. **370**, 149 (1969).
 [2] H. Schönemann, H. Jacobs u. H.-U. Schuster, Z. Anorg. Allg. Chem. **382**, 40 (1971).
 [3] R. Matthes u. H.-U. Schuster, Z. Naturforsch. **34b**, 541 (1979).
 [4] Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, E. Merck AG, Darmstadt, 3. Auflage.

- [5] B. Eisenmann, G. Savelsberg u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. **31b**, 1344 (1976).
 [6] G. Savelsberg u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. **32b**, 745 (1977).
 [7] G. Savelsberg u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. **33b**, 711 (1978).
 [8] H.-U. Schuster, C. Mues u. W. Jung, Z. Naturforsch. **34b**, 354 (1979).