

Anorganische Polyederverbindungen, II¹
Zintl's „Polyanionige Salze“:
Darstellung der kristallinen Verbindungen
[Na₄ · 7 en]Sn₉, [Na₄ · 5 en]Ge₉
und [Na₃ · 4 en]Sb₇.
Die Kristallstruktur des [Na₄ · 7 en]Sn₉

Inorganic Polyhedral Compounds, II¹

Zintl's "Polyanionic Salts":
 Synthesis of the Crystalline Compounds
 [Na₄ · 7 en]Sn₉, [Na₄ · 5 en]Ge₉ and [Na₃ · 4 en]Sb₇.
 The Crystal Structure of [Na₄ · 7 en]Sn₉

L. DIEHL, K. KHODADADEH, D. KUMMER
 und J. STRÄHLE

Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH)
 Karlsruhe und Institut für Anorganische Chemie der
 Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **31b**, 522-524 [1976]; eingegangen am 16. Februar 1976)

Polyanionic Compounds, Germanium, Tin,
 Antimony, Crystal Structure

Upon use of a synthetic method reported earlier by us respective alloys of Na/Sn, Na/Ge and Na/Sb are dissolved in ethylenediamine and the title compounds precipitated from the solutions in high yield. By recrystallisation well shaped, stable crystals are obtained. The crystal structure of [Na₄ · 7 en]Sn₉ confirms the presence of a Sn₉⁴⁻-polyhedron which had been suggested by us on the basis of other investigations. The Sn₉⁴⁻-polyhedron may be described as a distorted tricapped trigonal prism. Ethylenediamine is coordinated to Na⁺-ions exclusively.

Veranlaßt durch das Erscheinen zweier Kurzmittenmitteilungen^{2,3}, in denen berichtet wird, eine Lösung für das alte Problem der Darstellung stabiler fester Vertreter der von ZINTL⁴ als „polyanionige Salze“ bezeichneten Verbindungen gefunden zu haben, möchten wir auf unsere frühere Mitteilung¹ zu diesem Thema hinweisen und über einige unserer weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiet berichten. Im Jahre 1970 haben wir eine Methode beschrieben, mit der es erstmalig gelang, einen Vertreter der Verbindungen zwischen den Alkalimetallen und den schwereren Elementen der 4. und 5. Hauptgruppe (ZINTL's polyanionige Salze⁴) in fester, kristalliner und stabiler Form zu erhalten^{1,5}. Bei dieser Methode wird das früher für die Darstellung der Verbindungen aus den Legierungen verwendete Ammoniak⁴ durch andere Amine ersetzt, von denen

sich insbesondere Äthylendiamin (en) eignet, und die Verbindung mit einem geeigneten Äther in kristalliner Form ausgefällt. Damit war von uns ein Weg zur Lösung der mit diesen interessanten Verbindungen zusammenhängenden Fragen, die nach ZINTL's Arbeiten offen geblieben waren, aufgefunden und angegeben worden.

Als erstes Beispiel haben wir damals das Na₄Sn₉¹ näher beschrieben. Dabei zeigten wir, daß diese Verbindung in Form eines Äthylendiamin-Addukts unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß stabil ist. Die Verwendung von Kryptat (2, 2, 2) zur Stabilisierung derartiger Verbindungen, die in den zitierten Arbeiten beschrieben wird^{2,3}, ist keineswegs notwendig, sondern stellt eine Variation der Darstellungsmöglichkeiten dar. Aus verschiedenen Messungen, insbesondere dem hohen Diamagnetismus der Verbindung, waren Hinweise für die Polyederstruktur des Sn₉⁴⁻-Moleküls erhalten worden. Es zeigte sich jedoch, daß endgültige Aussagen zur Struktur erst durch eine Röntgenstrukturuntersuchung zu erhalten waren. Erste Ergebnisse dieser Untersuchung an einem Einkristall der Verbindung waren in der früheren Veröffentlichung¹ ebenfalls schon angegeben worden.

Durch modifizierte Kristallisationsverfahren (Ausfällung mit Tetrahydrofuran/((CH₃)₂N)₃PO und Umlösen in diesem Lösungsmittelgemisch) können aus den Na₄Sn₉-Lösungen in Äthylendiamin in hoher Ausbeute sehr gut ausgebildete jodähnliche Kristalle der Zusammensetzung [Na₄ · 7 en]Sn₉ erhalten werden. In ähnlicher Weise gelingt die Darstellung kupferfarbener nadeliger Kristalle der analogen Germaniumverbindung [Na₄ · 5 en]Ge₉ und dunkelroter, glänzender blättchenförmiger Kristalle der Zusammensetzung [Na₃ · 4 en]Sb₇ aus den Äthylendiaminlösungen entsprechender Na/Ge- und Na/Sb-Legierungen. Alle Verbindungen wurden analytisch charakterisiert.

[Na₄ · 7 en]Sn₉ und [Na₃ · 4 en]Sb₇ sind bei Luft- und Feuchtigkeitsausschluß stabile Verbindungen, die über Jahre und auch unter Röntgenbestrahlung unverändert bleiben. [Na₃ · 4 en]Sb₇ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/c (Daten der Elementarzelle: Gitterkonstanten: $a = 17,95 \text{ \AA}$, $b = 14,78 \text{ \AA}$, $c = 12,47 \text{ \AA}$, $\beta = 93,5^\circ$, $Z = 4$).

Die Kristalle des [Na₄ · 5 en]Ge₉ sind in den Lösungen, aus denen sie auskristallisiert werden, unter anaeroben Bedingungen ebenfalls völlig beständig. Im isolierten, getrockneten Zustand geben sie langsam Äthylendiamin ab. Röntgenstrahlung beschleunigt diesen Vorgang.

Die Bestimmung der Kristallstruktur des [Na₄ · 7 en]Sn₉, über die wir 1973 berichteten⁶, hat die Polyederstruktur der Verbindung, die wir auf Grund unserer früheren Untersuchungen postuliert hatten¹, bestätigt. Zu den Röntgenstrukturuntersuchungen wurde ein Einkristall des [Na₄ · 7 en]Sn₉ benutzt (automatisches Zweikreisdiffraktometer, MoK_α-Strahlung). Die zunächst erhaltenen Gitter-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. KUMMER, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Postfach 6380, D-7500 Karlsruhe 1.

konstanten¹ wurden dabei verfeinert: $a = 20,15(4) \text{ \AA}$, $b = 11,65(2) \text{ \AA}$, $c = 39,24(6) \text{ \AA}$, $\beta = 90,8(1)^\circ$, $Z = 8$. Aufgrund der gesetzmäßigen Auslöschungen kamen zunächst die Raumgruppen Cc und C2/c in Frage. Im Verlauf der Strukturbestimmung wurde dann zu Gunsten der zentrosymmetrischen Raumgruppe C2/c entschieden. Die Registrierung aller erfaßbaren Reflexintensitäten bis zu einem Beugungswinkel von $\theta = 15^\circ$ ergab nach der Mittelung über die symmetrieverknüpften Reflexe 1804 unabhängige Intensitätsdaten.

Die Lösung der Struktur mit den direkten Methoden⁷ führte sofort auf die Lage aller Sn- und N-Atome. Nach der Verfeinerung dieser Teilstruktur wurde eine Differenzfouriersynthese berechnet, aus der die Lage der Äthylendiaminmoleküle entnommen werden konnte. Dabei zeigte sich, daß die Elektronendichte der C- und N-Atome über verhältnismäßig große Bereiche verschmiert war. Diese Tatsache bestätigte sich auch bei der Verfeinerung der Gesamtstruktur, die zu hohen Temperaturparametern der C- und N-Atome führte. Im Mittel lagen die Werte bei $B = 14 \text{ \AA}^2$. Hierin liegt vermutlich auch der Grund, daß die Verfeinerung bei einem R-Wert von 0,117 konvergierte. Eine Verbesserung der Genauigkeit erhoffen wir uns von einer erneuten Intensitätsmessung, die wir kürzlich bei -120° C durchgeführt haben.

Der interessanteste Aspekt der Struktur ist das Vorliegen von Sn_9^{4-} -Polyedern (Abb. 1), deren Geometrie zwischen den beiden Idealgeometrien eines trigonalen Prismas mit drei seitlich aufgesetzten Pyramiden (D_{3h}) und eines quadratischen Antiprismas mit aufgesetzter quadratischer Pyramide (C_{4v}) liegt. Die Abweichungen von der Idealform kommen in der Aufstellung des Polyeders als trigonales Prisma dadurch zustande, daß die drei Prismenkanten unterschiedlich lang sind (Sn(1)–Sn(4) 3,81 Å, Sn(3)–Sn(6) 3,71 Å, Sn(2)–Sn(5) 3,16 Å) (Abb. 1). Aus diesem Grunde sind die dreieckigen Deckflächen des Prismas nicht parallel, sondern um $12,9^\circ$ gegeneinander geneigt.

In der Aufstellung als quadratisches Antiprisma z. B. mit Atom Sn(7) auf der C_4 -Achse sind die besten

Ebenen durch die Quadrate Sn(1) (2) (4) (5) und Sn(3) (6) (8) (9) nahezu parallel zueinander. Die Quadrate selbst sind jedoch verzerrt (\ast (1) (4) (5) $83,8^\circ$; (4) (5) (2) $96,7^\circ$; (5) (2) (1) $95,6^\circ$; (2) (1) (4) $84,0^\circ$; (3) (9) (6) $78,4^\circ$; (9) (6) (8) $98,8^\circ$; (6) (8) (3) $82,1^\circ$; (8) (3) (9) $98,2^\circ$). Es ist daher schwer festzulegen, welcher der beiden Symmetrien das Sn_9^{4-} -Anion näherkommt. Wir bevorzugen jedoch aus später ausführlicher darzulegenden Gründen die Beschreibung des Anions als trigonales Prisma mit drei seitlich aufgesetzten Pyramiden. Die Sn–Sn-Abstände liegen, ohne Berücksichtigung der längeren Abstände längs der Prismenkanten im D_{3h} -Modell, zwischen 2,83 und 3,06 Å.

In der oben erwähnten, kürzlich erschienenen Mitteilung³ wird über die Verbindung $[\text{Na}(\text{crypt})]_4\text{Sn}_9$ berichtet, die in Anlehnung an das von uns angegebene Verfahren¹ auch aus Äthylendiaminlösung gewonnen wird. Diese Verbindung enthält ebenfalls ein Sn_9^{4-} -Polyeder, bei dem jedoch die Symmetrie C_{4v} vorliegt.

Die Na^+ -Ionen im $[\text{Na}_4 \cdot 7 \text{en}]\text{Sn}_9$ sind unterschiedlich koordiniert. Die eine Hälfte ist nahezu tetraedrisch von vier N-Atomen aus vier verschiedenen Äthylendiaminmolekülen umgeben. Die anderen Na^+ -Ionen sind nur von drei N-Atomen koordiniert und befinden sich außerdem über der Mitte einer Prismenkante (Sn(1)–Sn(4) oder Sn(3)–Sn(6)) des Sn_9^{4-} -Polyeders, die anstelle des vierten N-Atoms tritt. Die Äthylendiaminmoleküle liegen längs der Verbindungslinien zwischen den Na^+ -Ionen und bilden mit diesen ein dreidimensionales Netz, das die Sn_9^{4-} -Polyeder umhüllt, ohne daß dabei eine Koordination zwischen den Äthylendiaminmolekülen und den Sn-Atomen auftritt. Äthylendiamin ist ausschließlich ein Koordinationspartner der Na^+ -Ionen, was in der Formelschreibweise $[\text{Na}_4 \cdot 7 \text{en}]\text{Sn}_9$ wiedergegeben wird. Ähnliche Verhältnisse werden auch bei den übrigen, in dieser Arbeit beschriebenen kristallinen Verbindungen und in den Äthylendiaminlösungen vorliegen.

Unsere Arbeiten über diese interessanten Verbindungen werden in verschiedenen Richtungen fortgesetzt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die finanzielle Unterstützung.

Darstellung von $[\text{Na}_4 \cdot 7 \text{en}]\text{Sn}_9$: Zu einer Legierung von Natrium und Zinn im Atomverhältnis 2:5 (dargestellt durch Zusammenschmelzen der Komponenten^{4b}) (3 g) werden 150 ml Äthylendiamin gegeben. Im Laufe von mehreren Tagen und unter gelegentlichem Erwärmen auf $50\text{--}60^\circ \text{ C}$ bildet sich eine dunkelrotbraune Lösung. Es wird vom Ungelösten abfiltriert und die Lösung durch Abkondensieren auf 40 ml eingeeengt. Mit der dreifachen Menge Monoglym oder Tetrahydrofuran (THF) (zwei Phasen) wird die Äthylendiaminphase weiter konzentriert (viskose, fast schwarze Phase). Nach Abtrennen der Ätherphase kann mit der gleichen Menge Monoglym oder THF durch kräftiges Rühren die Verbindung als rotbraunes, kristallines Pulver

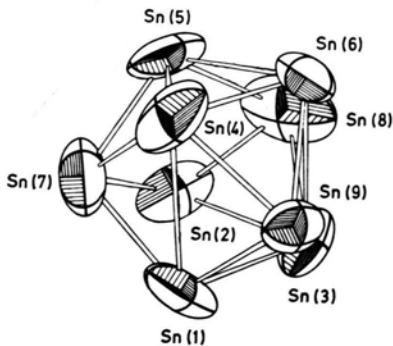


Abb. 1. Struktur des Sn_9^{4-} -Polyeders.

(2,5 g) ausgefällt werden. Die überstehende Lösung ist fast farblos, d.h. die in Lösung befindliche Verbindung läßt sich praktisch vollständig in kristalliner Form gewinnen. Die so erhaltenen Kristalle sind nicht völlig homogen bezüglich des Äthylendiamingehalts¹. Besser ausgebildete Kristalle der exakten Zusammensetzung $[\text{Na}_4 \cdot 7 \text{en}] \text{Sn}_9$ erhält man, wenn die konzentrierte dunkle Lösungsphase mit dem dreifachen Volumen $((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PO}$ (HMPT) versetzt wird, in dem sie sich löst, und anschließend THF so lange hinzugegeben wird, bis aus der erwärmten Lösung (60 °C) Kristalle auszufallen beginnen (THF/HMPT Verhältnis (v/v) etwa 1:3). Durch stärkeres Erwärmen wird noch einmal alles

in Lösung gebracht und dann durch langsames Abkühlen bis zu 3 mm große Kristalle des $[\text{Na}_4 \cdot 7 \text{en}] \text{Sn}_9$ erhalten. Sie werden abfiltriert, mit THF gewaschen und durch Absaugen getrocknet. Alle Arbeiten müssen wegen der extremen Empfindlichkeit der Verbindungen unter strengem Luft- und Feuchtheitsausschluß durchgeführt werden.

Analyse:

Gef. Sn 67,46 Na 5,71 en 26,83 (Rest),
Ber. Sn 67,57 Na 5,82 en 26,61.

Die Darstellung der übrigen Verbindungen erfolgt auf ähnlichem Wege.

- ¹ I. Mitteilung: D. KUMMER und L. DIEHL, *Angew. Chem.* **82**, 881 [1970]; *Angew. Chem. Int. Ed.* **9**, 895 [1970].
² J. D. CORBETT, D. G. ADOLPHSON, D. J. MERRYMAN, P. A. EDWARDS und F. J. ARMATIS, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 6267 [1975].
³ J. D. CORBETT und P. A. EDWARDS, *Chem. Commun.* **1975**, 984.
⁴ a E. ZINTL, J. GOUBEAU und W. DULLENKOPF, *Z. Phys. Chem. (A)* **154**, 1 [1931];
b E. ZINTL und A. HARDER, *ibid.* (A) **154**, 47 [1931];

- c E. ZINTL und W. DULLENKOPF, *ibid.* (B) **16**, 183 [1932];
d E. ZINTL und H. KAISER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **211**, 113 [1933].
⁵ L. DIEHL, Dissertation, Universität Karlsruhe 1971.
⁶ J. STRÄHLE, L. DIEHL und D. KUMMER, Vortrag Reihe A, Kurzreferat S. 72, Chemiedozententagung, Münster 1973.
⁷ P. MAIN, M. M. WOOLFSON und F. GERMAIN, "MULTAN, A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures", University of York Printing Unit. U.K. 1971.