

Received September 11, 1989, accepted October 5, 1989

ZUR STRUKTUR VON Na_2SnF_6 [1]

G. BENNER und R. HOPPE

Justus-Liebig-Universität zu Gießen, Institut für Anorganische und Analytische Chemie I, Heinrich-Buff-Ring 58-62, 6300 Gießen (B.R.D.)

ZUSAMMENFASSUNG

Erstmals wurden farblose, unverzwilligte Einkristalle von Na_2SnF_6 auf 'trockenem Wege' erhalten ('Kupferbombchen'; 28d; 650 °C; Gemenge NaF/met. Sn/CuF₂ im Verhältnis Na:Sn:Cu=2:1:2): $a = 505.41(4)$ pm und $c = 1011.2(3)$ pm, Raumgruppe $P 4_2/mnm$ (Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100, $\text{AgK}\alpha$, $R = 4,45\%$ und $R_w = 2,09\%$ mit (I_0) 311 von 2287 gemessenen Reflexen).

Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE, sowie 'Mittlere Fiktive Ionenradien, MEFIR', und 'Effektive Koordinationszahlen, ECoN', wurden berechnet und diskutiert.

SUMMARY

For the first time we obtained colourless untwinned single crystals of Na_2SnF_6 (sealed 'Cu-tube'; 28d; 650 °C; NaF/metallic Sn/CuF₂ with Na:Sn:Cu=2:1:2: $a = 505.41(4)$ and $c = 1011.2(3)$, Space-group $P 4_2/mnm$ (Four Circle-diffractometer Philips PW 1100, $\text{AgK}\alpha$, $R = 4,45\%$ and $R_w = 2,09\%$, 311 of 2287 $I_0(hkl)$).

The Madelungpart of Lattice Energy, MAPLE, 'Mean Fictive Ionic Radii, MEFIR', and 'Effective Coordination Numbers, ECoN', were calculated and discussed.

EINLEITUNG

Seit MARIIGNAC [2] kennt man Hexafluorostannate(IV) der Alkalimetalle (z.B. Na_2SnF_6). Über deren Aufbau ist man aber erst seit Untersuchungen von KLEMM und WEISE [3] unterrichtet, freilich nur durch Pulverdaten. Auch heute noch sind Einkristallstrukturdaten rar: Für Na_2SnF_6 liegen derartige Messungen vor. Der Befund, es läge eine monokline Struktur [4] vor, ist später (ohne weitere eigene Experimente) angezweifelt worden [5]. Es wurde behauptet, daß tatsächlich ein Trirutil mit tetragonalen Elementarzelle vorliegt.

Nun weiß man inzwischen, daß bei allen aus HF-haltiger Lösung gezüchteten Einkristallen von Metallfluoriden zweifelhaft ist, ob (und wie weit) nicht F^- partiell durch OH^- ersetzt ist - im vorliegenden Falle gemäß $\text{Na}_2[\text{SnF}_{6-x}(\text{OH})_x]$ - vgl. [7]. Wir haben daher für die fallige Überprüfung der älteren Befunde beschlossen, nach einer neuen Synthesemethode zu suchen, welche sicherstellt, daß die Präparate frei von OH^- sind. Hier steht nun die von uns entwickelte neue Methode der 'Trockenen Darstellung' solcher Fluoride durch Fluorierung metallischer Substrate mittels CuF_2 oder geeigneten Derivaten [6] zur Verfügung. Wir erhielten, im Gegensatz zu [4] erstmals unverzwilligte Einkristalle von Na_2SnF_6 .

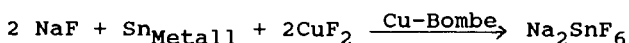
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Darstellung

Wir untersuchen z. Zt. das System NaF/SnF_4 , von dessen ternären Phasen es derzeit keine zuverlässig belegten Einkristalldaten von Präparaten gibt, die nicht aus wäßriger HF gezogen wurden. Das Beispiel $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$ [7] zeigt jedoch, daß kleine Mengen von OH^- anstatt F^- die Strukturen maßgeblich beeinflussen können.

Wir wählten daher einen anderen 'trockenen Weg' zur Darstellung: Im ersten Schritt wurde ein Gemenge von NaF (p.a. Merck) in einer Inertgasapparatur mit met. Sn und CuF_2 im molaren Verhältnis $\text{Na}:\text{Sn}:\text{Cu}=2:1:2$ verrieben. Dieses Gemenge wurde in ein mit einem Stopfen verschließbares 'Kupfer-Bombchen' überführt, das wir vorher 'sorgfältig' mit Stahlwolle polierten. Dieses wurde in einer Quarzglasampulle (binnen 2d auf 650°C) aufgeheizt. Bei dieser

Temperatur wurde 28d getempert, anschließend in Intervallen von 30°C/d bis 200°C abgekühlt. Dann wurde die Heizung abgeschaltet. Die Umsetzung erfolgte gemäß



Röntgenographische Untersuchungen:

DIXON, KEMMITT und SHARP indizierten 1965 in einer zusammenfassenden Arbeit Na_2SnF_6 anhand von Pulverdaten orthorhombisch [8]. Nach gleichzeitig durchgeführten Untersuchungen von HEBECKER, VON SCHNERING und HOPPE [4] kristallisiert Na_2SnF_6 monoklin.

QUARTON et al. [5] versuchten 1986 (ohne eigene präparative Versuche) eine Neubestimmung der Struktur von Na_2SnF_6 anhand der vorliegenden Pulverdaten. Demnach ist Na_2SnF_6 ein Trirutilvertreter.

Das Pulverdiagramm von Na_2SnF_6 läßt sich sowohl tetragonal mit den Gitterkonstanten $a=504$ pm und $c=1010$ pm [5] (s. Tab. 1) als auch orthorhombisch mit $a=580$ pm, $b=450$ pm und $c=1010$ pm [8] luckenlos indizieren. (Dieser Widerspruch kann durch die zufälligen Pseudosymmetrien der realen tetragonalen Elementarzelle von Na_2SnF_6 erklärt werden.)

Die Entscheidung über Metrik und Symmetrie der Elementarzelle kann nun durch die modernen Methoden der Einkristalluntersuchungen erbracht werden, nachdem es gelang OH^- -freie Einkristalle von Na_2SnF_6 zu züchten.

Zur Auswahl des für die Datensammlung verwendeten Einkristalls wurden mehrere Einkristalle unter trockenem Petroleum ausgesucht und mit Filmmethoden voruntersucht. Von dem zur Datensammlung verwendeten Kristall wurden Präzessionsaufnahmen ($hh0, hh1, h01, h11$) angefertigt (MoK_α).

Zur Durchführung der Strukturrechnung wurde aufgrund der gefundenen Auslöschungsbedingungen die Raumgruppe $P4_2/mnm-D_{4h}^{14}$ gewählt. Bzgl. der Einzelheiten der röntgenographischen Untersuchungen s. Tab. 2.

Die Verfeinerung erfolgte mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate über Differenzfourierreihen.

Die endgültigen Werte für Lageparameter und 'anisotrope' Temperaturfaktoren sind in Tab. 3 angegeben, die kristallographischen und analytischen Daten enthält Tab. 4.

TABELLE 1

Gitterkonstanten von Na_2SnF_6 in pm. Standardabweichungen in Klammern

a= 505.41(4)	c=1011.2(3)	P $4_2/\text{mnm}$	1989	[1]
a= 506	c=1011	P $4_2/\text{mnm}$	1986	[5]
a= 1130(20) b=504(6) c=506(4)	$\beta=116,4$	P 21/a	1966	[4]
a= 580 b=450 c=1010		orthorh.	1965	[8]

TABELLE 2

Auswertung einer Guinier-de-Wolff Aufnahme von Na_2SnF_6 ($\text{CuK}\alpha_1$ Strahlung; $\lambda (\text{K}\alpha_1) = 154,051 \text{ pm}$):

Kalibrierung mit T-Quarz : a= 493,3 pm, c= 540,5 pm.

h	k	l	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_o$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_c$	I_o	I_c
0	0	2	23,23	23,16	4	404,4
1	0	1	29,07	29,02	10	1000,0
1	1	0	46,53	46,47	8	806,5
1	1	2	69,70	69,63	3	252,7
1	0	3	75,40	75,35	5	458,2
1	1	3	95,51	98,59	2	175,2
2	1	0	116,25	116,17	1	72,8
2	1	1	121,99	121,96	2	197,9
1	1	4	139,09	139,12	1	73,8
2	1	3	168,30	168,29	6	615,2
2	0	4	185,81	185,87	1	76,7
3	1	0	232,31	232,34	1	104,1
3	0	3	261,23	261,22	3	259,2
2	1	3	168,30	168,29	6	615,2

TABELLE 3

Lageparameter von Na_2SnF_6 (darunter: Standardabweichungen)

Atom	Lage	x/a	y/a	z/a	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na	4e	.0000	.0000	.3367	.0199	.0199	.0140	.0000	.0000	-.0063
		.0000	.0000	.0002	.0005	.0005	.0007	.0000	.0000	.0013
Sn	2a	.0000	.0000	.0000	.0118	.0118	.0108	.0000	.0000	.0010
		.0000	.0000	.0000	.0001	.0001	.0002	.0000	.0000	.0003
F1	8j	.3149	.3149	.6428	.0212	.0212	.0157	-.0026	.0026	-.0088
		.0003	.0003	.0002	.0007	.0007	.0009	.0005	.0005	.0009
F2	4f	.2741	.2741	.0000	.0215	.0215	.0223	.0000	.0000	-.0102
		.0004	.0004	.0000	.0010	.0010	.0014	.0000	.0000	.0013

TABELLE 4

Kristallographische und analytische Daten zu Na_2SnF_6

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P 4_2/mnm-D_{4h}^{14}$ Nr.136
Gitterkonstanten Guinier-	$a = 505,32(3)$ $a = 505,2$
de Wolff u. Diffraktometer-	$c = 1012,2(2)$ $c = 1013,0$
daten, pm, (Standardab-	
weichungen in Klammern)	
Dichte (rontgenographisch	3,58
bestimmt., g/cm^3)	
Zahl der Formeleinheiten	2
pro Elementarzelle	
$F(000)$	248
Molares Volumen (ront-	77,788
genographisch, cm^3)	
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, farblos
Diffraktometer	Vierkreis (Philips PW 1100)
Linearer Absorptionskoeffizient	46,67
($\wedge K\alpha$, cm^2)	
Strahlung, Monochromator (pm)	$\text{AgK}\alpha$ -Graphit (= 56,051)
Korrektur der Intensitäten	Polarisations und
	Lorentzfaktor
Meßbereich	$3^\circ \leq \theta \leq 26^\circ$
Abtastung, Abtastbreite u.	ω -scan. $2,4^\circ$; $0,08^\circ/\text{sec}$
-geschwindigkeit	
Anzahl der symmetrieunab-	311 von 2287 gemessenen
hängigen Reflexe	Reflexen
Losungsverfahren	Patterson- und Differenz-
	fouriersynthesen
Parameterverfeinerungen	"full-matrix" least squares
	anisotrope
	Temperaturfaktoren
nicht berücksichtigte Reflexe $I_0(hkl)$	keine
Anzahl der freien Parameter	19
$R = \sum \ F_o\ - \ F_c\ / \sum \ F_o\ $	4,45 %
$R_w = \sum \sqrt{w} \ F_o\ - \sum \sqrt{w} \ F_c\ / \sum \sqrt{w} \ F_o\ $	2,09 %
Wichtungsfaktor w	$w = 2.5512 / [\sigma^2(F_o) + 0.001 F_o^2]$

Zum Aufbau von Na_2SnF_6

Die Strukturuntersuchung und die Filmaufnahmen zeigen klar, daß Na_2SnF_6 ein Trirutilvertreter [9] ist. Dem entspricht die Besetzung der Kationenlagen. Die Positionen von Na, (F1) u. (F2) wurden einer Differenzfouriersynthese entnommen.

Tab. 5 gibt Ergebnisse der Berechnung der 'Effektiven Koordinationszahlen', ECoN, über 'Mittlere Fiktive Ionenradien', MEFIR, für Na_2SnF_6 .

Die MEFIR-Werte für Na und Sn sind kleiner als dem jeweiligen Ionenradius nach SHANNON [10] entspricht, die Werte für (F1) und (F2) wenig größer als die Tabellenwerte.

TABELLE 5

Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECoN, MEFIR bei Na_2SnF_6 (pm)

	F(1)	F(2)	CN	ECoN		MEFIR	
				(Kat/F)	(Kat/ Σ) ^{a)}	(Kat/F)	(Kat/ Σ) ^{a)}
Na	2/1;2/1 226,0;236,5	2/1 231,0	6	5,9	5,9	94,95	94,95
Sn	4/1 195,8	2/1 195,9	6	6,0	6,0	62,91	62,91
CN	3	3					
ECoN							
(F/Kat)	3,0	3,0					
(F/ Σ) ^{a)}	6,2	9,7					
MEFIR							
(F/Kat)	134,7	134,8					
(F/ Σ) ^{a)}	138,5	140,3					

Aus den nach dem ECoN-Konzept [11] gewichteten Abstandsmitteln mit $R(\text{F}^-) = 133,0$ pm [12] folgen als Startwerte:

$R(\text{Sn}^{4+}) = 62,9$ und $R(\text{Na}^+) = 93,0$ pm.

^{a)} F/ Σ bzw. Kat/ Σ bedeutet, daß hier alle Arten von Nachbarn berücksichtigt werden.

Die aus den MEFIR-Werten berechnete 'Mittlere Fiktive Raumerfüllung' beträgt für Na_2SnF_6 53,9%.

Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE, von Na_2SnF_6 [13]

MAPLE für Na_2SnF_6 stimmt mit der Summe der binären Fluoride (s.Tab. 6) gut überein. Die z.T. erheblichen internen Differenzen gleichen sich praktisch aus. Auffällig ist die Abnahme bei Sn^{4+} , der Zunahmen bei Na^+ und F1 gegenüberstehen.

TABELLE 6

Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE von Na_2SnF_6 ; Werte in kcal/mol

	n	binär	ternär	$n \cdot \Delta$
Na	2	125,5	141,3	31,6
Sn	1	1738,2	1675,1	-63,1
F(1) ^a	2	125,5	149,8	48,6
F(2) ^b	4	169,7	151,1	5,4
		129,8		
Σ		2839,2	2861,7	22,5
				$\Sigma n \cdot \Delta = 0,78\%$

^a aus NaF ^b aus SnF_4

$n \cdot \Delta$) ternar-binär

$\Sigma n \cdot \Delta$) MAPLE (Na_2SnF_6) - 2 · MAPLE (NaF) - MAPLE (SnF_4)

SCHLUSSBEMERKUNG

Diese Strukturuntersuchung an neuen, garantiert von OH^- -freien Einkristallen von Na_2SnF_6 bestätigt, daß ein Trirutilvertreter vorliegt [9]. Wir stimmen mit den zitierten Autoren [5] überein, die dieses nach Pulverdaten vermuteten.

DANKSAGUNG

Die Vermessung des Einkristalles am Vierkreisdiffraktometer erfolgte durch Dr. Michael Serafin, die Rechnungen wurden am HRZ der Universität Giessen durchgeführt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie sowie der Kali-Chemie (Bad Wimpfen) für die Unterstützung mit Geld und Sachmitteln.

LITERATUR

- 1 Diese Arbeit
- 2 C. Marignac, Ann. Mines 5 (1859) 15.
- 3 W. Klemm und E. Weise, Teil der Dissertation E. Weise, Münster, 1957.
- 4 C. Hebecker, H.G. von Schnering und R. Hoppe, Naturwissenschaften, 53 (1966) 154.
- 5 M. B. Bournonville, D. Bizot, J. Chassaing and M. Quarton, J. Solid State Chem., 62 (1986) 212-219.
- 6 F. Averdunk, Teil der Dissertation, Giessen, 1989.
- 7 C.C. Torardi, L.H. Brixner and G. Blasse, J. Solid State Chem., 67 (1987) 21.
- 8 D.H. Brown, K.R. Dixon, R.D.W. Kemmitt and D.W. Sharp, J. Chem. Soc., (1965) 554-555.
- 9 Structure Reports, 8 (1938) 153.
- 10 B. Hoffmann und R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., 458 (1978) 151.
- 11 R. Hoppe, Z. Kristallogr., 150 (1979) 23.
- 12 G.M. Sheldrick, SHEL-X Programm-System, Cambridge U.K., 1976.

- 13 R. Hoppe, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 52.
Angew. Chem., Int. Edit., 5 (1966) 95.
Angew. Chem., 82 (1970) 7.
Adv. Fluorine Chem., 5 (1970) 387.
in *Crystal Structure and Chemical Bonding in
Inorganic Chemistry*, S. 127, Amsterdam 1975.