

Anorganische Polyederverbindungen, III¹⁾

Zintl's „Polyanionige Salze“: Darstellung und Eigenschaften der kristallinen Verbindungen $[\text{Na}_4 \cdot 7 \text{en}]\text{Sn}_9$, $[\text{Na}_4 \cdot 5 \text{en}]\text{Ge}_9$ und $[\text{Na}_3 \cdot 4 \text{en}]\text{Sb}_7$ und ihrer Lösungen
Die Kristallstruktur von $[\text{Na}_4 \cdot 7 \text{en}]\text{Sn}_9$

Lothar Diehl, Keyumarss Khodadadeh, Dieter Kummer* und Joachim Strähle

Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH) Karlsruhe, Englerstr. 11, D-7500 Karlsruhe, und Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen

Eingegangen am 20. Februar 1976

Durch Behandlung von Legierungen des Natriums mit Germanium, Zinn, Blei, Antimon oder Wismut mit Äthylendiamin (en) erhält man stabile Lösungen der von Zintl als polyanionige Salze bezeichneten Verbindungen. $[\text{Na}_4 \cdot 7 \text{en}]\text{Sn}_9$, $[\text{Na}_4 \cdot 5 \text{en}]\text{Ge}_9$ und $[\text{Na}_3 \cdot 4 \text{en}]\text{Sb}_7$ werden kristallin dargestellt. Nach der Röntgenstrukturbestimmung von $[\text{Na}_4 \cdot 7 \text{en}]\text{Sn}_9$ liegt ein Sn_9^{4-} -Polyeder vor, dessen Geometrie zwischen den Idealformen eines trigonalen Prismas mit seitlich aufgesetzten Pyramiden (D_{3h}) und dem quadratischen Antiprisma mit aufgesetzter Pyramide (C_{4v}) liegt. Die Verbindung ist stark diamagnetisch (delokalisiertes Elektronensystem). Bei vorsichtigem Entfernen von en bleibt die polyanionische Struktur Na_4Sn_9 bestehen. In Lösungen liegen Polyeder der gleichen Zusammensetzung vor. Die Verbindungen sind sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser. Neben diesen Reaktionen wird das Verhalten von $[\text{Na}_4 \cdot 7 \text{en}]\text{Sn}_9$ gegenüber Alkalimetallen, Alkoxiden, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{X}]\text{Cl}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$), bipy, Nabipy und Na_2bipy untersucht.

Inorganic Polyhedron Compounds, III¹⁾

Zintl's "Polyanionic Salts": Preparation and Properties of the Crystalline Compounds

 $[\text{Na}_4 \cdot 7 \text{en}]\text{Sn}_9$, $[\text{Na}_4 \cdot 5 \text{en}]\text{Ge}_9$, and $[\text{Na}_3 \cdot 4 \text{en}]\text{Sb}_7$ and of their SolutionsThe Crystal Structure of $[\text{Na}_4 \cdot 7 \text{en}]\text{Sn}_9$

Alloys of sodium with germanium, tin, lead, antimony, or bismuth when treated with ethylenediamine (en) yield stable solutions of Zintl's so called "polyanionic salts", from which the crystalline compounds $[\text{Na}_4 \cdot 7 \text{en}]\text{Sn}_9$, $[\text{Na}_4 \cdot 5 \text{en}]\text{Ge}_9$, and $[\text{Na}_3 \cdot 4 \text{en}]\text{Sb}_7$ are obtained. $[\text{Na}_4 \cdot 7 \text{en}]\text{Sn}_9$ contains the Sn_9^{4-} -polyhedron (crystal structure determination) with a geometry between the ideal geometries of the tricapped trigonal prism (D_{3h}) and the antiprism capped on one square (C_{4v}). The compound is strongly diamagnetic (electron delocalisation). The coordinated en may be completely removed under mild conditions from $[\text{Na}_4 \cdot 7 \text{en}]\text{Sn}_9$ without a collapse of the polyanionic structure of Na_4Sn_9 . In solution polyhedra of the same composition are found. The compounds are very sensitive against oxygen and water. Apart from these reactions the behaviour of $[\text{Na}_4 \cdot 7 \text{en}]\text{Sn}_9$ against the alkali metals, alkoxides, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{X}]\text{Cl}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$), bipy, Nabipy, and Na_2bipy is investigated.

¹⁾ II. Mitteil.: L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer und J. Strähle, Z. Naturforsch. 31b, 522 (1976).

1. Einleitung

Es ist seit langem bekannt, daß sich bestimmte Legierungen der Alkalimetalle mit Elementen der vierten, fünften und sechsten Hauptgruppe in Ammoniak mit intensiven Farben lösen. Insbesondere nach *Zintl* und Mitarbb.²⁾ liegen in den Lösungen salzartige Verbindungen wie z. B. Na_4Sn_9 , Na_4Pb_9 oder Na_3Sb_7 in Form von Na^+ -Kationen und komplexen Anionen wie Pb_9^{4-} vor. *Zintl* schlug daher für die Verbindungen die Bezeichnung „polyanionige Salze“ vor.

Bis vor kurzem gelang es nicht, solche Verbindungen in kristalliner Form zu isolieren. Beim Abziehen des NH_3 tritt Zerfall in metallische Legierungsphasen ein, bei denen die salzartigen Verbindungen und die Komplexstruktur der in Lösung vorliegenden Polyanionen nicht mehr erhalten ist. Erst 1970 konnten wir dieses Problem lösen^{3,4)}. Bei unserer Methode wird das früher für die Darstellung der Verbindungen aus den Legierungen verwendete Ammoniak²⁾ durch andere Amine ersetzt (z. B. Äthylendiamin, *N,N'*-Dimethyläthylendiamin, Diäthylentriamin, u. a.), von denen für die weitere Arbeit insbesondere Äthylendiamin (en) benutzt wurde, und die polyanionige Verbindung mit einem Äther in kristalliner Form ausgefällt.

Als erstes Beispiel haben wir Na_4Sn_9 ³⁾ näher beschrieben, das in Form eines Äthylendiamin-Addukts unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß stabil ist. Insbesondere aus magnetischen Messungen waren Hinweise für die Polyederstruktur des Sn_9^{4-} -Moleküls erhalten worden. Trotz Anwendung weiterer Untersuchungsmethoden (u. a. ¹¹⁹Sn-Mößbauer-Spektrum, NMR) zeigte sich jedoch, daß endgültige Aussagen zur Struktur erst durch eine Röntgenstrukturuntersuchung zu erhalten waren. Erste Werte dieser Untersuchung waren in l. c.³⁾ angegeben und vollständige Daten der Polyederstruktur 1973 mitgeteilt worden⁵⁾.

Die Ergebnisse zeigen, daß die zusätzliche Verwendung von 2,2,2-crypt = $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$, die kürzlich von einer anderen Arbeitsgruppe beschrieben wurde^{6,7)}, zur Stabilisierung nicht notwendig ist. Kryptat bietet nur eine weitere Möglichkeit, aus den in Analogie zu unserer Methode verwendeten Äthylendiaminlösungen kristalline Verbindungen zu gewinnen.

Nachfolgend berichten wir über unsere weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiet.

2. Ergebnisse

2.1. Darstellung der kristallinen Verbindungen

In ähnlicher Weise wie Na/Sn-Legierungen³⁾ löst Äthylendiamin Legierungen von Natrium und Germanium mit orangeroter Farbe, von Natrium und Blei mit brauner

²⁾ ^{2a)} *E. Zintl, J. Goubeau und W. Dullenkopf, Z. Physik. Chem., Abt. A* **154**, 1 (1931). — ^{2b)} *E. Zintl und A. Harder, ebenda* **154**, 47 (1931). — ^{2c)} *E. Zintl und W. Dullenkopf, ebenda, Abt. B* **16**, 183 (1932). — ^{2d)} *E. Zintl und H. Kaiser, Z. Anorg. Allg. Chem.* **211**, 113 (1933).

³⁾ *D. Kummer und L. Diehl, Angew. Chem.* **82**, 881 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 895 (1970).

⁴⁾ *L. Diehl, Dissertation, Univ. Karlsruhe* 1971.

⁵⁾ *J. Strähle, L. Diehl und D. Kummer, Chemiedozententagung Münster* 1973, Vortrag Reihe A, Kurzreferat S. 72.

⁶⁾ *J. D. Corbett, D. G. Adolphson, D. J. Merryman, P. A. Edwards und F. J. Armatas, J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 6267 (1975).

⁷⁾ *J. D. Corbett und P. A. Edwards, J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 984.

Farbe (Atomverhältnis der Legierungen etwa 4 : 9), von Natrium und Antimon mit dunkelroter Farbe und von Natrium und Wismut mit brauner Farbe (Atomverhältnis 1 : 3). Die Löslichkeit nimmt in der 4. Gruppe von den Blei- zu den Germaniumlegierungen ab und in Übereinstimmung mit den Befunden von Zintl^{2a)} für das Verhalten gegenüber Ammoniak ist eine 4 : 9-Legierung von Natrium und Silicium in Äthylendiamin nicht löslich. In der 5. Gruppe sind ebenfalls in Übereinstimmung mit den Befunden beim Ammoniak^{2c)} die Wismut-Legierungen schwerer löslich.

Aus den konzentrierten Lösungen können mit Tetrahydrofuran die Verbindungen $[\text{Na}_3 \cdot 4\text{en}]\text{Sb}_7$ (dunkelrote, glänzende, blättchenförmige Kristalle) und unter Zusatz von Hexamethylphosphorsäuretriamid $[\text{Na}_4 \cdot 5\text{en}]\text{Ge}_9$ (kupferfarbene nadelige Kristalle) bzw. $[\text{Na}_4 \cdot 7\text{en}]\text{Sn}_9$ (jodähnliche, in der Durchsicht dünner Schichten klartiefrote Kristalle) ausgefällt und durch Umkristallisation in Form sehr gut ausgebildeter Kristalle in hoher Ausbeute erhalten werden.

Mit $[\text{Na}_4 \cdot 5\text{en}]\text{Ge}_9$ ist erstmalig die Existenz einer polyanionigen Verbindung dieser Zusammensetzung nachgewiesen worden. Zintl^{2d)} hatte bei der Extraktion von Na/Ge-Legierungen mit NH_3 schwach gelbe Lösungen erhalten, von denen er aus Analogiegründen annahm, daß es sich um Lösungen einer polyanionischen Verbindung handelte.

2.2. Die Kristallstruktur von $[\text{Na}_4 \cdot 7\text{en}]\text{Sn}_9$

2.2.1. Strukturbestimmung

Die extrem luftempfindliche Verbindung wurde zur röntgenographischen Untersuchung unter Argon in Glaskapillaren eingeschmolzen. Die zunächst erhaltenen Gitterkonstanten³⁾ wurden anhand von 15 Reflexen verfeinert, deren Lage auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer genau bestimmt wurde: $a = 20.15(4) \text{ \AA}$, $b = 11.65(2) \text{ \AA}$, $c = 39.24(6) \text{ \AA}$, $\beta = 90.8(1)^\circ$, $Z = 8$. Aufgrund der gesetzmäßigen Auslöschungen kamen zunächst die Raumgruppen Cc und $C2/c$ in Frage. Im Verlauf der Strukturbestimmung wurde dann zugunsten der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/c$ entschieden.

Der zur Intensitätsmessung benutzte Einkristall hatte die ungefähre Abmessung $0.05 \times 0.15 \times 0.25 \text{ mm}^3$. Er wurde mit seiner längsten Ausdehnung, die der b -Achse entsprach, parallel zur Drehachse eines automatischen Zweikreisdiffraktometers der Firma STOE justiert. Das Gerät registrierte mit monochromatischer Mo-K_α -Strahlung (Graphit-Monochromator) bis zu einem Beugungswinkel von $\Theta = 15^\circ$ alle erfaßbaren Reflexintensitäten. Nach Mittelung über die symmetrieverknüpften Reflexe ergaben sich 1804 unabhängige Intensitäten.

Die Lösung der Struktur mit den direkten Methoden⁸⁾ führte sofort auf die Lage aller Sn- und Na-Atome. Nach Verfeinerung dieser Teilstruktur wurde eine Differenz-Fourier-Synthese gerechnet, 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.

Die Ortskoordinaten und Temperaturparameter der Sn- und Na-Atome sind in Tab. 1 angegeben. Da in dieser Arbeit im wesentlichen nur die Geometrie des Sn_9^{4-} -Polyeders diskutiert wird,

⁸⁾ 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.

verzichten wir bis zur Verfeinerung der Tieftemperaturdaten zunächst auf die Wiedergabe der genauen Ortskoordinaten der Äthylendiaminmoleküle, deren Lage Abb. 1 und 2 entnommen werden kann.

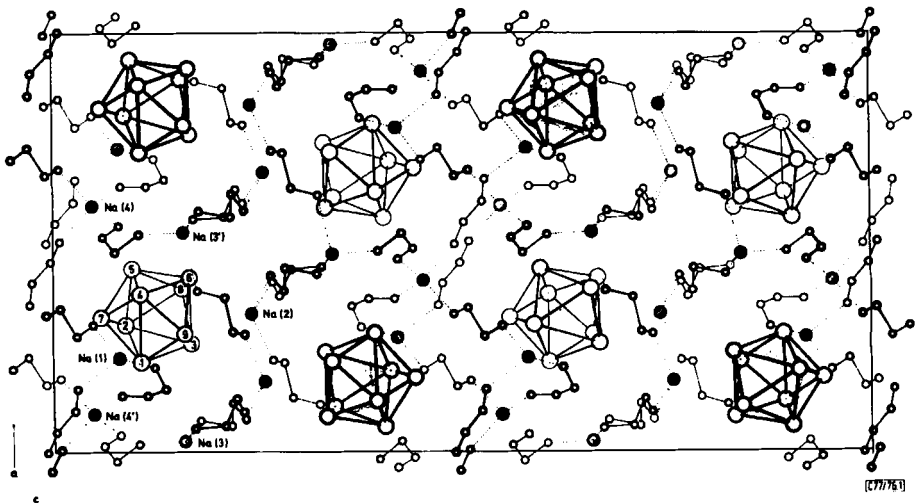


Abb. 1. Kristallstruktur von $[\text{Na}_4 \cdot 7\text{en}]\text{Sn}_9$ in Projektion parallel $[010]$

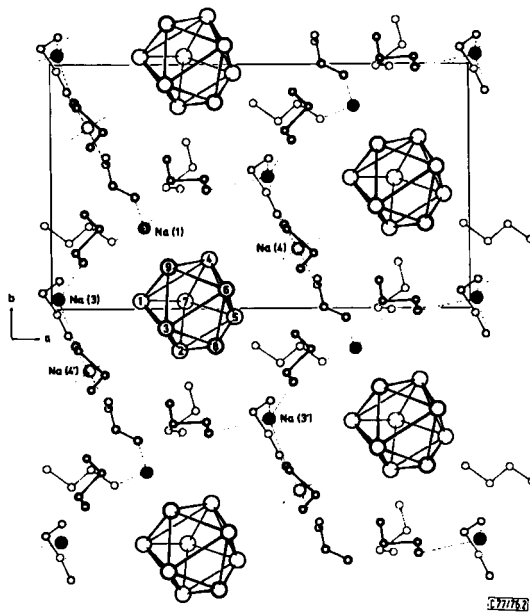


Abb. 2. Kristallstruktur von $[\text{Na}_4 \cdot 7\text{en}]\text{Sn}_9$ in Projektion parallel $[001]$
Es wurde nur $\frac{1}{4}$ der Elementarzelle projiziert

Tab. 1. Ortskoordinaten und Temperaturparameter der Na- und Sn-Atome in $[\text{Na}_4 \cdot 7\text{en}]\text{Sn}_9$. Von den Komponenten β_{ij} des Schwingungstensors und den zugehörigen Standardabweichungen in Klammern sind die 10^4 -fachen Werte angegeben. Die Parameter β_{ij} beziehen sich auf den Temperaturfaktor der Form $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$

Atom	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Na (1)	0,2267(11)	0,3280(21)	0,0802(6)	71(10)	159(32)	21(3)	36(14)	-1(4)	-8(7)
Na (2)	0,3320(12)	0,0282(23)	0,2422(5)	77(11)	314(40)	14(2)	-55(17)	-1(4)	-2(7)
Na (3)	0,0027(14)	0,0299(27)	0,1589(6)	98(13)	296(47)	18(3)	-35(20)	2(5)	2(9)
Na (4)	0,5888(12)	0,2386(24)	0,0478(6)	71(11)	184(38)	23(3)	-38(17)	-2(5)	0(9)
Sn (1)	0,2150(2)	0,0344(5)	0,1071(1)	56(2)	265(18)	25(1)	22(3)	-21(1)	-9(2)
Sn (2)	0,3041(3)	-0,1753(5)	0,0990(2)	84(3)	238(18)	32(1)	-60(4)	18(1)	-55(2)
Sn (3)	0,2595(3)	-0,0805(4)	0,1876(1)	95(2)	175(18)	16(1)	-29(3)	16(1)	5(1)
Sn (4)	0,3783(3)	0,1998(4)	0,1062(1)	87(2)	181(18)	25(1)	-3(3)	19(1)	26(2)
Sn (5)	0,4389(2)	-0,0363(6)	0,0979(1)	43(2)	355(19)	30(1)	-15(3)	20(1)	-45(2)
Sn (6)	0,4187(2)	0,0799(5)	0,1669(1)	43(2)	355(19)	17(1)	20(3)	-10(1)	-21(2)
Sn (7)	0,3219(3)	0,0351(6)	0,0592(1)	112(3)	799(27)	12(1)	-187(7)	-11(1)	39(3)
Sn (8)	0,3916(3)	-0,1350(6)	0,1580(2)	94(3)	284(20)	52(1)	37(5)	-16(2)	61(3)
Sn (9)	0,2827(2)	0,1681(4)	0,1611(1)	47(2)	139(18)	17(1)	16(2)	5(1)	-7(1)

[7776, 19b, 1]

2.2.2 Diskussion der Struktur von $[\text{Na}_4 \cdot 7\text{en}]\text{Sn}_9$

Die Kristallstruktur ist in Abb. 1 und 2 wiedergegeben. Der interessanteste Aspekt ist das Auftreten von Sn_9^{4-} -Polyedern, die angenähert die Geometrie eines trigonalen Prismas mit drei seitlich aufgesetzten Pyramiden haben. Damit ist die Existenz dieser Baugruppe, die von uns aufgrund anderer Untersuchungen bereits postuliert wurde³⁾, bewiesen. Sie unterscheidet sich grundsätzlich von der ursprünglich von Zintl^{2a)} vorgeschlagenen Form, bei der ein Sn^{4-} -Ion würfelförmig von 8 Sn-Atomen umgeben ist.

Grundsätzlich sind 2 hochsymmetrische Anordnungen von 9 Atomen in einem Polyeder möglich, das trigonale Prisma mit drei seitlich aufgesetzten Pyramiden (D_{3h}) und das quadratische Antiprisma mit aufgesetzter quadratischer Pyramide (C_{4v}). Beide unterscheiden sich jedoch nur wenig in der Anordnung ihrer Atome und sind durch eine geringfügige Deformation ineinander überführbar. Im vorliegenden Fall ist keine der beiden Symmetrien ideal verwirklicht. Aus diesem Grund ist es auch schwierig festzulegen, welcher der beiden Symmetrien das Sn_9^{4-} -Anion näherkommt.

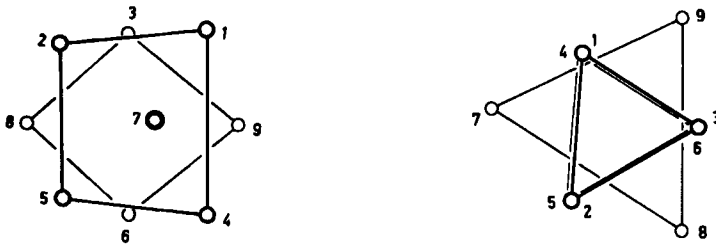
In der Aufstellung des Polyeders als quadratisches Antiprisma mit Atom Sn(7) auf der C_4 -Achse liegen zwar die besten Ebenen durch die „Quadrate“ Sn(1)–Sn(2)–Sn(4)–Sn(5) und Sn(3)–Sn(6)–Sn(8)–Sn(9) nahezu parallel zueinander, die „Quadrate“ selbst sind jedoch verzerrt (s. Tab. 2). Eine ähnliche Situation ergibt sich übrigens auch, wenn das C_{4v} -Modell so aufgestellt wird, daß beispielsweise Atom Sn(8) auf die C_4 -Achse zu liegen kommt.

In der Aufstellung als trigonales Prisma kommt die stärkste Abweichung von der Idealform 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, siehe auch Tab. 3]. Dadurch sind die dreieckigen Deckflächen des Prismas nicht parallel, sondern um 12.9° gegeneinander geneigt (Tab. 2).

Im Zusammenhang mit der Frage nach dem Grund für die Verzerrung der Sn_9^{4-} -Polyeder ist es interessant, die Koordination der Na^+ -Ionen zu betrachten. Eine Hälfte, Na(3) und Na(4), ist nahezu tetraedrisch von 4 N-Atomen aus 4 verschiedenen Äthylen-

Tab. 2. Darstellung des Sn_9^{4-} -Polyeders als C_{4v} - und D_{3h} -Modell sowie Vergleich charakteristischer Meßgrößen mit den idealen Werten.

Die idealen Werte sind jeweils in Klammern angegeben. Die Ziffern beziehen sich auf die Nummerierung der Sn-Atome



Beste Ebene durch die Atome	Mittlerer Abstand von der Ebene in Å	Winkel zwischen den Ebenen in Grad	
<i>Modell C_{4v}</i>			
1245	0.0045(0.0)	}	4.6(0.0)
3689	0.1500(0.0)		
<i>Modell D_{3h}</i>			
1346	0.0008(0.0)	}	62.2(60.0)
1245	0.0045(0.0)		
2356	0.0099(0.0)		
123	0.0(0.0)	}	6.3(0.0)
789	0.0(0.0)		
456	0.0(0.0)		
			12.9(0.0)

Weitere Werte findet man in Tab. 3.

Tab. 3. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad) in $[\text{Na}_4 \cdot 7\text{en}]\text{Sn}_9$

Sn(6) - Sn(8)	2,823(10)	Na(2) - Sn(3)	3,491(22)	Sn(1) - Sn(2) - Sn(3)	55,8(2)
Sn(3) - Sn(8)	2,834(9)	Na(2) - Sn(6)	3,506(22)	Sn(2) - Sn(3) - Sn(1)	62,0(2)
Sn(1) - Sn(3)	2,859(7)	Na(1) - Sn(4)	3,538(23)	Sn(3) - Sn(1) - Sn(2)	62,2(2)
Sn(4) - Sn(6)	2,869(7)	Na(1) - Sn(1)	3,588(25)	Sn(4) - Sn(5) - Sn(6)	56,2(2)
Sn(1) - Sn(7)	2,879(8)	Na(2) - Sn(9)	3,699(22)	Sn(5) - Sn(6) - Sn(4)	61,4(2)
Sn(4) - Sn(7)	2,884(9)	Na(1) - Sn(9)	3,837(24)	Sn(6) - Sn(4) - Sn(5)	62,4(2)
Sn(2) - Sn(8)	2,899(10)	Na(1) - Sn(7)	4,006(26)	Sn(7) - Sn(8) - Sn(9)	57,7(2)
Sn(5) - Sn(7)	2,908(9)	Na(2) - Sn(8)	4,132(24)	Sn(8) - Sn(9) - Sn(7)	64,6(2)
Sn(5) - Sn(8)	2,912(10)	Na(3') - Sn(8)	4,290(32)	Sn(9) - Sn(7) - Sn(8)	57,7(1)
Sn(2) - Sn(7)	2,931(10)	Na(3) - Sn(1)	4,762(28)	Sn(1) - Sn(4) - Sn(5)	83,8(2)
Sn(6) - Sn(9)	2,933(6)	Na(4) - Sn(5)	4,838(27)	Sn(4) - Sn(5) - Sn(2)	96,7(2)
Sn(4) - Sn(9)	2,933(7)	Na(4') - Sn(1)	4,857(27)	Sn(5) - Sn(2) - Sn(1)	95,6(2)
Sn(3) - Sn(9)	2,945(7)	Na(4'') - Sn(2)	4,860(25)	Sn(2) - Sn(3) - Sn(4)	84,0(2)
Sn(1) - Sn(9)	2,949(7)	Na(4) - Sn(4)	4,870(25)	Sn(3) - Sn(9) - Sn(6)	78,4(2)
Sn(4) - Sn(5)	3,029(9)			Sn(9) - Sn(6) - Sn(8)	98,8(2)
Sn(1) - Sn(2)	3,051(8)			Sn(6) - Sn(8) - Sn(3)	82,1(2)
Sn(2) - Sn(3)	3,056(8)			Sn(8) - Sn(3) - Sn(9)	98,2(2)
Sn(5) - Sn(6)	3,059(8)			Sn(2) - Sn(3) - Sn(6)	84,9(2)
Sn(2) - Sn(5)	3,163(8)			Sn(3) - Sn(6) - Sn(5)	84,8(2)
Sn(3) - Sn(6)	3,713(8)			Sn(6) - Sn(5) - Sn(2)	95,1(2)
Sn(1) - Sn(4)	3,814(8)			Sn(5) - Sn(2) - Sn(3)	95,2(2)
				Sn(1) - Sn(3) - Sn(6)	91,1(2)
				Sn(3) - Sn(6) - Sn(4)	90,9(2)
				Sn(6) - Sn(4) - Sn(1)	88,9(2)
				Sn(4) - Sn(1) - Sn(3)	89,1(2)

[7776.Tab.3]

diaminmolekülen umgeben. Die anderen Na^+ -Ionen, Na(1) und Na(2), sind nur von 3 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 (s. Abb. 2), ohne daß dabei eine Koordination zwischen den Äthylendiaminmolekülen und den Sn-Atomen auftritt. Ähnliche Verhältnisse dürften auch bei den übrigen, in dieser Arbeit beschriebenen kristallinen Verbindungen und in den Äthylendiaminlösungen (s. 2.4) vorliegen.

Die Na^+ -Ionen, die sich über den Prismenkanten befinden, haben sehr kurze Abstände zu den beteiligten Sn-Atomen: Na(1)–Sn(1) = 3.59 Å, Na(1)–Sn(4) = 3.54 Å, Na(2)–Sn(6) = 3.51 Å, Na(2)–Sn(3) = 3.49 Å. Diese Abstände sprechen für direkte Na–Sn-Kontakte. Die Abstände der übrigen Na-Atome zu Sn-Atomen sind wesentlich länger [kürzester Abstand: Na(3)–Sn(8) = 4.29 Å].

Der den Na^+ -Ionen benachbarte Teil des Sn_9^{4-} -Polyeders besitzt offensichtlich eine so hohe Elektronendichte, daß er mit dem Äthylendiamin als Koordinationspartner für das Na^+ -Ion erfolgreich konkurrieren kann. Von den drei Prismenkanten des Polyeders sind die beiden, über denen sich die Na^+ -Ionen befinden, gegenüber der dritten Kante um etwa 17–20% verlängert. Es ist daher anzunehmen, daß die Verzerrung des Sn_9^{4-} -Polyeders durch die benachbarten Na^+ -Ionen bewirkt wird und daß im Fall eines isolierten Sn_9^{4-} -Ions drei gleichlange Prismenkanten auftreten, entsprechend der D_{3h} -Symmetrie. Die Abweichung von der C_{4v} -Symmetrie würde dagegen größer.

Aus diesem Grund bevorzugen wir eine Beschreibung des Sn_9^{4-} -Polyeders beim $[\text{Na}_4 \cdot 7\text{en}]\text{Sn}_9$ als trigonales Prisma mit drei seitlich aufgesetzten Pyramiden. In einer kürzlich erschienenen Mitteilung⁷⁾ wird über die Verbindung $[\text{Na}(2,2,2\text{-crypt})]_4\text{Sn}_9$ berichtet. Diese Verbindung enthält ebenfalls ein Sn_9^{4-} -Polyeder, bei dem jedoch die andere Alternative mit Symmetrie C_{4v} verwirklicht ist.

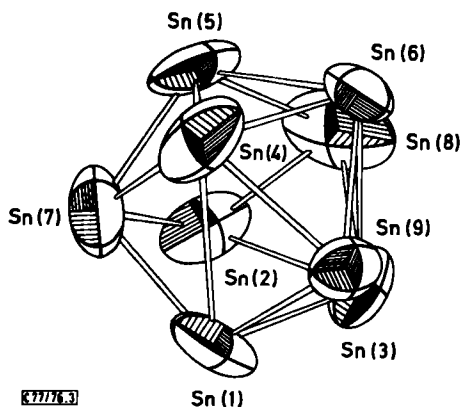


Abb. 3. Sn_9^{4-} -Polyeder (Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Analoge Polyeder aus neun Metallatomen treten auch bei Wismutverbindungen auf. So ist das Bi_9^{5+} -Kation, das dem Sn_9^{4-} elektronisch und strukturell gleicht, eine Baugruppe des festen Wismutchlorids $\text{Bi}_{12}\text{Cl}_{14}$ ⁹⁾ und der Verbindung $\text{Bi}_{10}[\text{HfCl}_6]_3$ ¹⁰⁾ = $(\text{Bi}^+)_3(\text{Bi}_9^{5+})(\text{HfCl}_6^{2-})_3$.

Die Sn—Sn-Abstände im $[\text{Na}_4 \cdot 7\text{en}]\text{Sn}_9$ liegen, ohne Berücksichtigung der längeren Abstände längs der Prismenkanten im D_{3h} -Modell, zwischen 2.83 und 3.06 Å, entsprechend einem Mittelwert von 2.94 Å. Dieser Wert liegt zwischen den Abständen im α -Sn (2.81 Å) und β -Sn (3.016 und 3.175 Å).

Schließlich sei kurz auf das Packungsprinzip der Polyeder eingegangen, von dem aus die Kristallstruktur am einfachsten verständlich wird. Die Abb. 1 und 2 lassen leicht erkennen, daß die Polyederanordnung sich prinzipiell durch eine angenähert hexagonal dichteste Kugelpackung beschreiben läßt. Abb. 2 zeigt einen Teil einer hexagonalen Schicht (parallel [001]), Abb. 1 die Schichtenfolge. In Tab. 4 werden die Zahlenwerte für eine ideal hexagonal dichteste Packung für Kugeln mit einem Radius von 5.85 Å mit den für die Na_4Sn_9 -Struktur gefundenen Werten verglichen. Es treten nur kleine Abweichungen auf, die dadurch bedingt sind, daß beim Na_4Sn_9 einmal innerhalb einer Schicht die Polyederabstände nicht ganz gleich sind und zum anderen die Schichtabstände größer als die idealen Werte sind.

Tab. 4. Gitterkonstanten von $[\text{Na}_4 \cdot 7\text{en}]\text{Sn}_9$ in pseudohexagonaler Aufstellung und Vergleich mit entsprechenden Werten für ideal hexagonal dichteste Packung der Sn_9^{4-} -Polyeder

	Geometrische Daten der Elementarzelle von $[\text{Na}_4 \cdot 7\text{en}]\text{Sn}_9$	Berechnete geometrische Daten für ideale hexag. dichteste Packung (Kugelradius 5.85 Å)
Gitterkonstanten (in Å)	<i>a</i> 20.15	20.25
	<i>b</i> 11.65	11.70
	<i>c</i> 39.24	38.25
	β 90.8°	90.0°
Achsenverhältnisse	<i>a/b</i> 1.73	1.732
	<i>c/2b</i> 1.68	1.633
Mittelpunkts- abstände Å	Polyeder	Kugeln
	11.30 – 12.23	11.70

2.3. Magnetische Messungen. Untersuchungen von Verbindungen $[\text{Na}_4 \cdot \text{en}_x]\text{Sn}_9$ mit $x < 7$

Die Ergebnisse magnetischer Messungen¹¹⁾ an Na_4Sn_9 stehen in Übereinstimmung mit der vorliegenden Struktur. Die äthylendiaminhaltige Verbindung weist einen relativ hohen Diamagnetismus auf [$\chi_r = -0.60 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ (gleiche Dimension bei allen weiteren Werten, alle Meßwerte ± 0.1 ; Messungen bei 25°C) für $[\text{Na}_4 \cdot 6.4\text{en}]\text{Sn}_9$ (ausgefällt mit Monoglym, s. Abschn. 3.)].

⁹⁾ A. Hershaft und J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2**, 979 (1963); R. M. Friedman und J. D. Corbett, *Inorg. Chim. Acta* **7**, 525 (1973).

¹⁰⁾ R. M. Friedman und J. D. Corbett, *Chem. Commun.* **1971**, 422.

¹¹⁾ Für die magnetischen Messungen danken wir Herrn Dr. E. Wachtel, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart.

Nach Abzug der Anteile für Na^+ ($\chi_g = -0.22 \cdot 10^{-6}$)¹²⁾ und Äthylendiamin ($\chi_g = -0.78 \cdot 10^{-6}$)^{13a)} ergibt sich für Zinn in dieser Verbindung $\chi_g = -0.56 \cdot 10^{-6}$. Verglichen mit dem Wert für Zinn ($\chi_g = -0.37 \cdot 10^{-6}$)¹⁴⁾; $\alpha\text{-Sn}$ $\chi_g = -0.25 \cdot 10^{-6}$)^{13b)} liegt dieser Wert selbst unter Berücksichtigung der vier zusätzlichen Elektronen im Sn_9^{4-} -Anion bemerkenswert hoch. Dieser Befund war als starker Hinweis für das Vorliegen einer polyedrischen Struktur mit einem delokalisierten Elektronensystem gewertet worden³⁾. Die Deutung ist jetzt bestätigt. Ähnliche Befunde hinsichtlich der diamagnetischen Suszeptibilitäten sind auch von polyedrischen Boranen ($\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$, $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ u. a.) bekannt¹⁵⁾.

Der Diamagnetismus bleibt bestehen, wenn der Verbindung alles Äthylendiamin vorsichtig entzogen wird (bei 58°C), und weist darauf hin, daß unter diesen Bedingungen die polyanionige Verbindungsstruktur erhalten bleiben kann, auch wenn für die Na^+ -Ionen keine Baseliganden mehr zur Verfügung stehen ($\chi_g = -0.49 \cdot 10^{-6}$ für Na_4Sn_9 , schwarzgrau, en-frei). Erst Erwärmen zum Schmelzen läßt die polyanionige Struktur zusammenbrechen. Es bildet sich die Ausgangslegierung (paramagnetisch) zurück ($\chi_g = +1.18 \cdot 10^{-6}$ für Na_4Sn_9 geschmolzen; $\chi_g = +4.34 \cdot 10^{-6}$ für Na/Sn-Legierung 2:5).

Diese Befunde werden durch die Röntgenpulverdiagramme der verschiedenen Präparate gestützt^{3,4)}. Das Diagramm der Na/Sn (4:9)-Legierung unterscheidet sich stark von den Pulverdiagrammen des $[\text{Na}_4 \cdot 7\text{en}]\text{Sn}_9$ und der durch vorsichtigen Abbau des Äthylendiamins erhältlichen äthylendiamin-ärmeren Na_4Sn_9 -Verbindungen einschließlich des äthylendiaminfreien Na_4Sn_9 , bei denen vor allem das Fehlen von Reflexen bei höheren Streuwinkeln typisch ist. Erst wenn das auf diesem Wege erhaltene en-freie Na_4Sn_9 geschmolzen wird, bildet sich die Ausgangslegierung gleicher Zusammensetzung mit ihrem typischen Pulverdiagramm zurück. In diesem Verhalten unterscheidet sich das hier beschriebene Na_4Sn_9 von dem aus Ammoniaklösungen gewonnenen Na_4Sn_9 . Zintl^{2b)} stellte fest, daß das aus einer NH_3 -Lösung gewonnene Na_4Pb_9 nach Abziehen des NH_3 bei 20°C in Form der Ausgangslegierung vorliegt und die Polyeder-Struktur, die in Lösung vorliegt, nicht erhalten werden kann. In Analogie dazu nahm er ein gleiches Verhalten des aus Ammoniaklösungen dargestellten Na_4Sn_9 an.

Für die Strukturen der äthylendiaminärmeren Verbindungen liegt die Annahme nahe, daß ausgezeichnete Stellen des Sn_9^{4-} -Polyeders nacheinander die Funktion der en-Moleküle als Koordinationspartner der Na^+ -Ionen übernehmen können. Diese Möglichkeit ist schon im $[\text{Na}_4 \cdot 7\text{en}]\text{Sn}_9$ angedeutet, in dem für die Hälfte der Na^+ -Ionen eine der vier Koordinationsstellen von solchen ausgezeichneten Stellen des Polyeders anstelle von Äthylendiamin eingenommen werden. Auf diese Weise liegen in der Verbindung nur sieben statt der acht denkbaren en-Moleküle vor.

2.4. Natur der Lösungen

Aus den Leitfähigkeitswerten geht hervor, daß alle Verbindungen als schwache Elektrolyte vorliegen; in Übereinstimmung damit findet bei starker Verdünnung ein erheblicher Anstieg der Leitfähigkeit statt. Die Werte bei mittleren Konzentrationen sind zusammen

¹²⁾ W. Haberditzl, *Magnetochemie*, S. 102, Akademie Verlag, Berlin 1968.

¹³⁾ *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen*, 6. Aufl., Springer Verlag, Berlin-Heidelberg 1967 und 1962: ^{13a)} II. Bd., 10. Teil, S. 71. — ^{13b)} II. Bd., 9. Teil, S. 1–6.

¹⁴⁾ L. H. Thomas und K. Umeda, *J. Chem. Phys.* **24**, 1113 (1956).

¹⁵⁾ W. N. Lipscomb, *Boron Hydrides*, S. 93, W. A. Benjamin Verlag, New York 1963; A. Kaczmarczyk und G. B. Kolski, *Inorg. Chem.* **4**, 665 (1965).

mit einigen Vergleichswerten in Tab. 5 zusammengestellt. Alle Lösungen der polyanionischen Verbindungen verhalten sich ähnlich. Die Leitfähigkeitswerte liegen in der Größenordnung etwa der des schwachen Elektrolyten $\text{Th}(\text{ac})_4$. Sie lassen die Abschätzung zu, daß der Dissoziationsgrad bei den für die Molekülmasse-Bestimmungen angewandten Konzentrationen so klein ist, daß er praktisch ohne Einfluß auf die kryoskopisch ermittelten Molekülmassen in en-Lösungen bleibt. Aus den Molekülmasse-Werten (exp. Teil) geht klar hervor, daß die Verbindungen auch in der Lösung aus Einheiten aufgebaut sind, die den angegebenen Formeln entsprechen und höhere Aggregation (dimer usw.) in Äthylendiamin ausgeschlossen werden kann. Die in Lösung vorliegenden Spezies lassen sich als Ionenpaare ansehen, wobei der homoatomare Cluster (Sn_2^{4-} , Ge_2^{4-} , Sb_2^{3-}) einen ähnlichen Aufbau wie im festen Zustande haben dürfte.

Tab. 5. Leitfähigkeitswerte der Lösungen von Na_4Sn_9 , Na_4Ge_9 und Na_3Sb_7 in Äthylendiamin

Elektrolyt (en-Lösungen)	t (°C)	$c^* \left[\frac{\text{Äquiv.}}{\text{Liter}} \right]$	$\Lambda^* \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{Äquiv.} \cdot \Omega} \right]$
Na_4Sn_9	23	0.08560	1.66
Na_4Ge_9	23	0.0916	0.84
Na_3Sb_7	25	0.02793	2.30
$\text{Th}(\text{ac})_4$	25	0.10400	1.21
NaBr	25	0.19400	10.80

2.5. Chemisches Verhalten (Reaktionen mit O_2 , HY , Na , K , Na -Alkoxiden, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{X}]\text{Cl}$ ($\text{X} = \text{P}$, As), bipy , Nabipy und Na_2bipy)

Äthylendiamin-Lösungen der Polyederverbindungen reagieren ähnlich wie die NH_3 -Lösungen mit Sauerstoff und vielen protonenaktiven Verbindungen wie Wasser, Alkoholen, Phenolen, organischen und anorganischen Säuren unter Zersetzung. Aus Na_4Sn_9 scheidet sich mit wenig Sauerstoff sofort Zinn aus, mit protonenaktiven Verbindungen tritt Zinn-ausscheidung und Wasserstoffentwicklung ein, verallgemeinert nach (1).



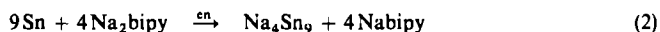
Na_4Ge_9 reagiert mit derartigen Verbindungen unter Bildung eines braunen Niederschlags, der in seinen Eigenschaften mit dem polymeren $(\text{GeH})_x$ aus der hydrolytischen Zersetzung von NaGe übereinstimmt¹⁶⁾. Bei der Umsetzung von Na_4Sn_9 mit Na , K , NaOCH_3 , NaOC_2H_5 und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{X}]\text{Cl}$ ($\text{X} = \text{P}$, As) in Äthylendiamin tritt langsame Zersetzung ohne Bildung definierter Zwischenverbindungen unter Na -Amidbildung, Zinnabscheidung und Wasserstoffentwicklung ein. Eine gezielte weitere Reduktion des Na_4Sn_9 durch die Alkalimetalle ist ähnlich den Ergebnissen in NH_3 -Lösungen^{2a)} nicht möglich. Wegen der Zersetzung lassen sich auch die Natrium-Ionen nicht durch die größeren $[\text{Ph}_4\text{P}(\text{As})]^+$ -Kationen ersetzen, die veränderte Kristallisationseigenschaften der Verbindungen bedingen könnten.

In diesem Zusammenhang und im Hinblick auf die Frage nach Reaktionen am Polyeder unter Erhaltung polyedrischer Strukturen, die uns besonders interessierte, wurden die Reaktionen mit 2,2'-Bipyridin (bipy) und seinen Natriumaddukten Nabipy und Na_2bipy

¹⁶⁾ L. M. Dennis und N. A. Skow, J. Amer. Chem. Soc. 52, 2369 (1930).

untersucht. Die beiden letzteren reagieren mit Na_4Sn_9 -Lösungen in Äthylendiamin bei 25°C nicht. Auch nach Wochen liegen die Reaktionsteilnehmer unverändert in den Lösungen vor. Aus diesen lassen sich mit Monoglym reine $[\text{Na}_4 \cdot 7\text{en}]\text{Sn}_9$ -Präparate ausfällen (Nachweis u. a. über die Röntgenpulverdiagramme). Na_4Ge_9 -Lösungen verhalten sich ebenso. Auch beim Erwärmen auf 80°C treten mit Nabipy keine Reaktionen ein, während mit Na_2bipy im Verlaufe mehrerer Wochen bei dieser Temperatur Umsetzung zu Natriumamid, H_2 und Zinn-Kristallen stattfindet.

Während Na_4Sn_9 mit den beiden Natrium/bipy-Verbindungen nicht reagiert, wirkt Na_2bipy (nicht dagegen Nabipy) gegenüber elementarem Zinn als Reduktionsmittel. Nach Gleichung (2) bildet sich Na_4Sn_9 , das in bekannter Weise als $[\text{Na}_4 \cdot 7\text{en}]\text{Sn}_9$ isoliert werden kann.

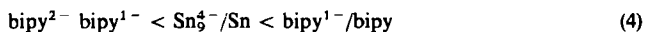


Bei dieser neuen Darstellungsreaktion von Na_4Sn_9 wird Na_2bipy nur bis zu Nabipy umgesetzt.

In die Ergebnisse fügt sich schließlich die Reaktion von Na_4Sn_9 mit bipy ein, die unter Rückbildung von Zinn quantitativ nach (3) verläuft.



Die aus diesen Reaktionen ableitbaren Redoxpotentiale der einzelnen Systeme lassen sich in der in (4) angegebenen Reihenfolge steigender Oxidationswirkung (positiverer Potentiale) einordnen (in en).



Schließlich sei noch bemerkt, daß durch Schütteln mit Quecksilber Na_4Sn_9 quantitativ aus der Lösung in das Quecksilber übergeführt wird. Einfache polarographische Untersuchungen werden durch diese Eigenschaft verhindert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Leitfähigkeitsmessungen: Modifizierte Leitfähigkeitsmeßbrücke PR 9500 unter Verwendung einer Mikrozelle PR 9512/00 und Platinmohrbeschichtung. Zellkonstante $C = 1.28 \text{ cm}$. – Molekülmasse-Bestimmungen: Kryoskopisch in Äthylendiamin, modifizierte Beckman-Apparatur. Alle Messungen wurden mindestens dreimal und bei verschiedenen Konzentrationen (bis maximal 0.01 M) durchgeführt.

Die Metallanalysen wurden von den Mikroanalytischen Laboratorien Dr. Pascher, Bonn, und A. Bernhard, Elbach, durchgeführt. Äthylendiamin wurde als Rest bestimmt. Zusätzlich wurde Äthylendiamin aus eingewogenen Proben thermisch abgespalten und quantitativ ausgewogen. Über die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurde nachgewiesen, daß in allen Fällen reines Äthylendiamin freigesetzt wurde. Die Werte der Auswaage stimmten im Mittel mit den aus den Restwerten erhaltenen Werten überein, befriedigten aber weniger hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit. Es werden daher nur die Restwerte angegeben.

Wegen der extremen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindungen wurden alle Arbeiten nach Möglichkeit in Ganzglassystemen durchgeführt und die für die Messungen verwendeten Lösungsmittel im Anschluß an die Anwendung der üblichen Trockenmethoden mit den zu untersuchenden Verbindungen vorbehandelt. Von diesen wurden sie dann für die Messung in die Meßgeräte abkondensiert.

Darstellung der Polyederverbindungen: Durch Behandlung entsprechender Legierungen (Darstellung i. c.²⁾) mit Äthylendiamin unter strengstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß werden Lösungen erhalten, die durch Filtrieren vom Ungelösten abgetrennt werden. Während die Zinn-, Blei- und Antimonlegierungen sich sehr gut lösen, ist die Löslichkeit der Germanium- und insbesondere der Wismut-Legierung sehr viel schlechter. Die Darstellung ihrer Lösungen erfordert mehr Zeit und führt zu weniger konzentrierten Lösungen. Sie kann durch Erwärmen beschleunigt werden. Die Lösungen sind in abgeschmolzenen Ampullen über Jahre unzersetzt haltbar. Ihre thermische Beständigkeit ist unterschiedlich. Na_4Sn_9 - oder Na_3Sb_7 -Lösungen kann man ohne Veränderung auf 200°C erwärmen, Na_4Ge_9 -Lösungen erleiden dagegen schon bei 100°C irreversible Zersetzung. Eine Kristallisation der Verbindungen durch Abdestillieren des Äthylendiamins unter vermindertem Druck läßt sich nicht erreichen. Bei Na_4Sn_9 bildet sich dabei über hochviskose Zwischenstufen eine glasartige fast schwarze Masse, die auch nach mehrwöchigem Aufbewahren keine Anzeichen von Kristallisation erkennen läßt. Zugabe von en führt zu Wiederauflösung der Substanz ohne Rückstand.

[$\text{Na}_4 \cdot 7\text{en}$] Sn_9 : Zu 3.0 g Na/Sn-Legierung (Atomverhältnis 2 : 5) werden 150 ml Äthylendiamin gegeben. Im Laufe von mehreren Tagen und unter gelegentlichem Erwärmen auf 50–60°C bildet sich eine dunkelrotbraune Lösung. (Durch Verwendung einer größeren Menge Legierung lassen sich Na_4Sn_9 -Lösungen bis zu einer Konzentration von etwa 0.1 mol/Liter erhalten.) Es wird vom Ungelösten abfiltriert und die Lösung durch Abkondensieren auf 40 ml eingengt. 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 (2.5 g, 61%, bezogen auf das eingesetzte Sn und die Formel [$\text{Na}_4 \cdot 7\text{en}$] Sn_9) 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 Äthylendiamingehalts³⁾. Besser ausgebildete Kristalle der exakten Zusammensetzung [$\text{Na}_4 \cdot 7\text{en}$] Sn_9 erhält man, wenn die konzentrierte dunkle Lösungsphase mit dem dreifachen Volumen [(CH_3)₂N]₃PO (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 (v/v) etwa 1 : 3]. Durch stärkeres Erwärmen wird noch einmal alles in Lösung gebracht, dann werden durch langsames Abkühlen bis zu 3 mm große Kristalle von [$\text{Na}_4 \cdot 7\text{en}$] Sn_9 erhalten. Sie werden abfiltriert, mit THF gewaschen und durch Absaugen getrocknet. Die Verbindung ist sehr stabil (unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß). Sie bleibt auch nach Jahren und unter langzeitiger Röntgenbestrahlung in Zusammensetzung und Struktur unverändert. Die geringen Unterschiede im Äthylendiamingehalt früherer Proben³⁾ sind durch das damals angewandte Kristallisationsverfahren bedingt. Schmp. 80°C.

[$\text{C}_{14}\text{H}_{56}\text{N}_{14}\text{Na}_4$] Sn_9 (1581.0) Ber. en 26.61 Na 5.82 Sn 67.57

Gef. en 26.83 Na 5.71 Sn 67.46 Mol.-Masse 1300

[$\text{Na}_4 \cdot 5\text{en}$] Ge_9 : 7.0 g Na/Ge-Legierung (1 : 2) werden mit Äthylendiamin (200 ml) versetzt. Es tritt unter Schütteln nur sehr langsame Lösung zunächst unter schwacher Rotgelbfärbung der Lösung ein. Durch Erwärmen auf 70°C wird der Lösungsvorgang beschleunigt. Nach mehreren Wochen wird die Lösung tiefrot, ist aber im Gegensatz zu den Na_4Sn_9 - und Na_3Sb_7 -Lösungen noch durchsichtig. Die durchschnittliche Endkonzentration von solchen Lösungen betrug 0.03 mol/Liter Na_4Ge_9 . Die Lösung wird filtriert und auf ein Drittel ihres Volumens eingengt. Zugabe des vierfachen Volumens an Monoglym (zwei Phasen), Ausschütteln, Abtrennen der oberen (Monoglym/Äthylendiamin) Phase führt zu einer auf etwa ein Viertel ihres ursprünglichen Volumens konzentrierten, dunkelroten, öligen Phase. Nach ein- bis zweimaliger Wiederholung des Vorgangs führt schließlich nochmalige Zugabe der gleichen Menge Monoglym und kräftiges Durchrei-

ben der heterogenen Mischung mit einem Glasstab zum Ausfallen eines feinkristallinen, ockerfarbenen Niederschlags. Durch Dekantieren der Flüssigkeit und kurzes Trocknen durch Absaugen bei 20°C läßt sich $[\text{Na}_4 \cdot 5\text{en}]\text{Ge}_9$ isolieren.

Besser ausgebildete Kristalle erhält man folgendermaßen: Auf die auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens bis zu einem Öl eingeeengte Äthylendiaminlösung (bei 20°C) (hergestellt durch zweiwöchentliche Einwirkung von en auf 1 : 2-Legierung) wird das 0.7-fache Volumen (bezogen auf die ursprüngliche Lösung) HMPT (homogene Lösung) und anschließend THF in Anteilen von etwa 5 ml gegeben. Wenn man die Vermischung mit dem THF langsam vor sich gehen läßt, bilden sich insbesondere an den Flüssigkeitsgrenzflächen nadlige, kupferfarbene Kristalle (bis 5 mm Länge) aus. Nach Zugabe einer dem ursprünglichen Lösungsvolumen entsprechenden Menge THF ist die Fällung der Kristalle beendet. Die Kristalle sind in den Lösungen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß völlig beständig. Es wird dekantiert, zweimal mit einigen ml THF gewaschen und durch Absaugen bei 20°C getrocknet. Die Kristalle werden unter Argon aufbewahrt. Im Laufe von Tagen färben sie sich unter Äthylendiaminabgabe dunkel. Röntgenstrahlung beschleunigt diesen Vorgang. Schmp. 48–50°C.

$[\text{C}_{10}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{Na}_4]\text{Ge}_9$ (745.3) Ber. en 28.73 Na 8.79 Ge 62.47

Gef. en 27.86 Na 9.12 Ge 63.02

Mol.-Masse 790 (Wegen der geringen Haltbarkeit der Kristalle kam eine Lösung zur Messung, deren Na_4Ge_9 -Gehalt analytisch bestimmt wurde.)

$[\text{Na}_3 \cdot 4\text{en}]\text{Sb}_7$: 5 g Na/Sb-Legierung (1 : 3) werden mit 150 ml Äthylendiamin versetzt. Im Laufe mehrerer Tage bildet sich unter Schütteln eine tief dunkelrotbraune Lösung. Es wird vom Ungelösten abfiltriert und die Lösung durch Abkondensieren von en auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens eingengt. Dann wird mit der fünffachen Menge Diäthyläther ausgeschüttelt. Die schwach braungelbe Ätherphase, die en enthält, wird von der zähflüssigen, dunkelroten Verbindungsphase abgetrennt. Dieser Vorgang wird zweimal wiederholt. Anschließend wird auf das zurückbleibende Öl THF kondensiert. Bei genügender Menge löst sich das Öl vollkommen mit roter Farbe. Diese Lösung wird filtriert. Dann wird THF abkondensiert, bis so viel feste Verbindung ausgefallen ist, daß beim Erwärmen auf 65°C alles wieder gelöst wird. Beim langsamen Abkühlen fallen gut ausgebildete Kristalle (Größe bis mehrere mm) aus. Nach Abfiltrieren werden sie durch Absaugen bei 20°C getrocknet. Durch Abziehen von weiterem THF vom Filtrat läßt sich auf die beschriebene Weise das gesamte gelöste Na_3Sb_7 weitgehend ausfällen. $[\text{Na}_3 \cdot 4\text{en}]\text{Sb}_7$ ist bei Luft- und Feuchtigkeitsausschluß völlig stabil und bleibt auch unter Röntgenbestrahlung unverändert. Es kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 4$, $a = 17.95 \text{ \AA}$, $b = 14.78 \text{ \AA}$, $c = 12.47 \text{ \AA}$, $\beta = 93.5^\circ$). Schmp. 102–103°C.

$[\text{C}_8\text{H}_{32}\text{N}_8\text{Na}_3]\text{Sb}_7$ (1161.6) Ber. en 20.69 Na 5.94 Sb 73.37

Gef. en 19.59 Na 5.79 Sb 74.62 Mol.-Masse 997

Äthylendiaminärmere Präparate von $[\text{Na}_4 \cdot 7\text{en}]\text{Sn}_9$: Eine eingewogene Menge der kristallinen Verbindung wird in einer abgeschlossenen und evakuierten Versuchsvorrichtung auf 58°C erwärmt. Das dabei freigesetzte en kann in eine abtrennbare Falle kondensiert und ausgewogen werden. Auf diesem Wege sind Na_4Sn_9 -Präparate mit einem Äthylendiamingehalt von 7 bis 0 mol erhältlich. Für die magnetischen Messungen wurden von 889.9 mg $[\text{Na}_4 \cdot 6.4\text{en}]\text{Sn}_9$ (Ber. Na 5.95 Sn 69.15 Gef. Na 5.95 Sn 70.37) insgesamt 221.3 mg en (24.87%) abkondensiert (Ber. 24.90%). Ausgangs- und Endprodukt gelangten zur Messung. Das en-freie Präparat wurde dann vorsichtig so hoch erwärmt, daß eine homogene Schmelze entstand (Schmelzbeginn bei etwa 400°C).

$\text{Na}_4\text{Sn}_9(\text{Na}_4\text{Ge}_9) + \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$: Lösungen von Na_4Sn_9 in en scheiden bei Zutritt von Sauerstoff sofort Zinn aus. Bei genügender Sauerstoffmenge ist die Abscheidung quantitativ. In der überstehenden Lösung läßt sich Zinn nicht mehr nachweisen. Das ausgeschiedene Zinn wird nach Filtration und Auswaschen mit en mit üblichen Nachweisreaktionen nachgewiesen. Es enthält

kein Natrium. Bei der Reaktion der Lösungen mit Wasser tritt sofort Wasserstoffentwicklung ein. Außerdem findet Zinnausscheidung statt (Nachweis wie oben). Bei genügender Wassermenge wird das gesamte Na_4Sn_9 umgesetzt (kein Zinn in der Lösung). Die übrigen erwähnten H-aciden Verbindungen reagieren ebenso. Na_4Ge_9 -Lösungen bilden bei Zutritt von Wasser unter Wasserstoffentwicklung einen pulvrigen dunkelbraunen Niederschlag. Er löst sich nicht in HCl und NaOH, dagegen in H_2O_2 . Mit konz. Salpetersäure bildet sich ein farbloser Niederschlag (GeO_2). Das getrocknete braune Pulver verpufft bei gelindem Erwärmen unter Bildung eines schwarzen Rückstandes (Ge). Im IR-Spektrum tritt eine Bande bei 2080 cm^{-1} auf (νGeH). Schon kleine Mengen Sauerstoff oder Wasser können bei Na_4Ge_9 -Lösungen in en katalytische Selbstzersetzung auslösen.

$\text{Na}_4\text{Sn}_9 + \text{Ph}_4\text{P}(\text{As})\text{Cl}$: Zu einer Lösung von 84 mg $\text{Ph}_4\text{P}\text{Cl}$ in 3 ml en wird eine etwa 0.1 M en-Lösung von Na_4Sn_9 getropft. Es bildet sich unter Entfärbung sofort ein grauer Niederschlag (Sn, Röntgenpulverdiagramm). In der überstehenden Lösung ist Zinn nicht nachzuweisen. Bei Zugabe von weiterem Na_4Sn_9 bleibt die Verbindungsfarbe schließlich bestehen. Ausfällung mit Monoglym ergibt $[\text{Na}_4 \cdot 7\text{en}]\text{Sn}_9$ (Röntgenpulverdiagramm). Da bei der obigen Reaktion keine Zinnverbindung entsteht, wurde eine weitere Untersuchung der übrigen Reaktionsprodukte und der Stöchiometrie nicht durchgeführt. Die Umsetzung mit Ph_4AsCl verläuft in gleicher Weise mit gleichem Ergebnis.

$\text{Na}_4\text{Sn}_9 + \text{Na}(\text{K})$: Zu einer Na_4Sn_9 -Lösung in en werden kleine Na(K)-Stücke gegeben. Bei Raumtemp. tritt eine Farbvertiefung der Reaktionslösung ein. Im Laufe von Tagen, schneller bei Erwärmen bis 70°C , entwickelt sich langsam Wasserstoff (Entfernung mit Töplerpumpe), und Zinn wird ausgeschieden. An den Gefäßwandungen scheidet sich eine farblose Substanz ab. Diese reagiert unter Wasserstoffentwicklung mit Methanol, wobei en freigesetzt wird (PMR). Sie enthält $\text{Na}^+(\text{K}^+)$, dagegen kein Sn (Alkaliamide).

$\text{Na}_4\text{Sn}_9 + \text{NaOCH}_3$ (NaOC_2H_5): Zu einer Aufschlammung von 94 mg NaOCH_3 in 5 ml en wird eine Na_4Sn_9 -Lösung in en getropft. Es tritt langsame Gasentwicklung (H_2) unter Bildung eines metallischen Schwammes (Sn) ein. Erwärmen beschleunigt diesen Vorgang. Eine Auftrennung des Reaktionsgemisches war nicht möglich. Die Wasserstoffbildung zeigte jedoch eine Reaktion des en unter Amidbildung an. Die Ergebnisse mit NaOC_2H_5 sind analog.

$\text{Na}_4\text{Sn}_9 + \text{bipy}$: Zu einer Lösung von 172 mg bipy (1.1 mmol) in 10 ml en wird langsam eine Lösung von 284 mg Na_4Sn_9 (0.25 mmol) in 5 ml en getropft. Kurz nach jeder Zugabe fällt Sn aus. Die Lösung erhält die charakteristische, rotviolette Farbe von Nabipy. So lange das Molverhältnis $\text{Na}_4\text{Sn}_9 : \text{bipy} = 1 : 4$ noch nicht überschritten ist, läßt sich in der überstehenden Lösung kein Sn nachweisen. Nach Zugabe des gesamten Na_4Sn_9 (Überschuß) ist Sn in der Lösung nachweisbar.

$\text{Sn} + \text{Na}_2\text{bipy}$: 3.0 g Zinn (25 mmol) wurden an der Wandung eines Reaktionsgefäßes dünn ausgeschmolzen und mit 50 ml einer en-Lösung von 326 mg Na (14.2 mmol) und 1.11 g bipy (7.1 mmol) = Na_2bipy versetzt. Die grüne Farbe der Lösung veränderte sich im Laufe von zwei Wochen nach violettrot (Nabipy), wobei sich 2.4 g Zinn (20.2 mmol) gelöst hatten. Nach Abfiltrieren vom ungelösten Zinn wurde mit Monoglym $[\text{Na}_4 \cdot 7\text{en}]\text{Sn}_9$ ausgefällt (3.3 g, 75 %, bezogen auf Sn).

$\text{Na}_4\text{Sn}_9 + \text{Nabipy}$ (Na_2bipy): Es wurden jeweils stöchiometrische Mengen der Reaktanten in en-Lösungen zusammengegeben. Da jedoch keine (bei 25°C) oder nur Zersetzungsreaktionen (bei 85°C) eintraten, wird auf eine genaue Wiedergabe der Mengenverhältnisse verzichtet. Die Reaktionslösungen wurden mehrere Tage bei 25°C stehengelassen. Anschließend wurde mit Monoglym gefällt. In allen Fällen wurde $[\text{Na}_4 \cdot 7\text{en}]\text{Sn}_9$ gewonnen (Röntgenpulverdiagramme). Eine Reaktionslösung der Stöchiometrie $\text{Na}_4\text{Sn}_9 + \text{Na}_2\text{bipy} + 2\text{Nabipy}$ wurde 3 Wochen auf 85°C erhitzt. Dabei schied sich langsam unter Wasserstoffbildung Zinn in Form eines gut ausge-

bildeten Kristalls ab (negativer Zinnnachweis in der Lösung). Bei kürzeren Reaktionszeiten liegt das nicht umgesetzte Zinn in der Lösung als Sn_3^{4-} -Ion vor (Ausfällung von $[\text{Na}_4 \cdot 7\text{n}]\text{Sn}_9$ mit Monoglym).

*Nabipy und Na₂bipy*¹⁷⁾: Die Darstellung in Äthylendiamin ist noch nicht beschrieben. Entsprechende Mengen von kleinen Natriumstücken und bipy werden zusammengegeben und auf diese en kondensiert (10 ml/1 g bipy). Nach etwa einem Tag (Nabipy rotviolette Lösung) bis einer Woche (Na₂bipy grüne Lösung) sind die Reaktionen unter Verbrauch des Na beendet. Beim Na₂bipy empfiehlt sich die Verwendung überschüssigen Natriums, von dem anschließend abfiltriert wird. Die Umsetzungen sind quantitativ. Die Lösungen wurden direkt für die Umsetzungen verwendet.

¹⁷⁾ K. Lühder, Dissertation, Univ. Greifswald 1964.