



Doctoral Thesis

Darstellung, Struktur und Eigenschaften von Stanniden sowie Tetrelid-Silicaten und Silicaten

Author(s):

Hoffmann, Stefan

Publication Date:

2002

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004502945> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Dissertation ETH Nr. 14941

**Darstellung, Struktur und Eigenschaften von Stanniden
sowie Tetrelid-Silicaten und Silicaten**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Stefan Hoffmann

Dipl. Chem., Humboldt-Universität zu Berlin

geboren am 27.01.1973

deutscher Staatsangehöriger

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. R. Nesper, Referent

Prof. Dr. H. Grützmacher, Korreferent

Prof. Dr. T. F. Fässler, Korreferent

Zürich 2002

Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit strukturellen und physikalischen Untersuchungen von Na-, Sr- und Ba-Stanniden sowie von Alkalimetall- Tetrelid-Silicaten und Rb-Silicaten. Neben der Synthese neuer Verbindungen im System Erdalkalimetall / Zinn war das Ziel, phasenreine Proben für magnetometrische Untersuchungen herzustellen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die neuen Verbindungen $\text{Na}_7\text{Sn}_{12}$, Sr_3Sn_5 , SrSn_3 , SrSn_4 , $\text{Rb}_{14}[\text{Ge}_4][\text{Si}_6\text{O}_{17}]$, $\text{Cs}_{14}[\text{Si}_4][\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ und $\text{Rb}_{10}[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ hergestellt und strukturell charakterisiert. Die bisher aus Röntgenpulverdaten abgeleitete Struktur von $\text{Rb}_2[\text{SiO}_3]$ wurde durch eine Einkristalluntersuchung bestätigt. Von den neu synthetisierten Verbindungen sind SrSn_3 und SrSn_4 Supraleiter. Diese Eigenschaft konnte ebenfalls für die Phase BaSn_5 nachgewiesen werden.

Durch die Umsetzung der Elemente Natrium und Zinn gelang die Synthese der als *Zintl*-Phase zu beschreibenden Verbindung $\text{Na}_7\text{Sn}_{12}$. Die Struktur des Stannids besteht aus Sn-Schichten mit zwei-, drei- und vierbindigen Sn-Atomen. In den Schichten werden zwei charakteristische Kanäle aus Sn-Atomen ausgebildet. Strukturell wird in einem Kanal eine zum *Hittorfschen* Phosphor analoge Verknüpfung von Sn-Atomen vorgefunden. Der zweite Kanal besteht aus mit Na-Ionen zentrierten Sn-Polyedern, die über Fünfecke miteinander verbunden sind. Die ausgeprägte zweidimensionale Struktur der Verbindung weist auf die Möglichkeit des Herauslösens der Na-Ionen aus der Struktur hin. Dies wurde experimentell bestätigt.

Das System Sn / Sr wurde auf der zinnreichen Seite mittels Differenzthermoanalyse (DTA) untersucht. Dabei wurde die Verbindung Sr_3Sn_5 , die bisher aus thermoanalytischen Untersuchungen nicht vermutet wurde, gefunden. Weiterhin konnten mit Hilfe der DTA-Experimente die Synthesebedingungen für die inkongruent schmelzenden Verbindungen Sr_3Sn_5 , SrSn_3 und SrSn_4 so optimiert werden, dass neben der Strukturaufklärung an Einkristallen auch deren Synthese in guten Ausbeuten gelang, so dass

magnetometrische Messung durchgeführt werden konnten. Die Phasen SrSn_3 und SrSn_4 gehen bei 5.4 K bzw. 4.8 K in den supraleitenden Zustand über.

Die Struktur von Sr_3Sn_5 ist isotyp zu der von Pu_3Pd_5 . Die charakteristische Baueinheit in dieser Phase ist eine nahezu quadratische Pyramide aus Sn-Atomen. Diese $[\text{Sn}_5]^{6-}$ -Einheit kann als ein *Wade*-Cluster vom arachno-Typ angesehen werden. SrSn_3 kristallisiert im Mg_3In -Typ und besteht aus verzerrt hexagonalen AB_3 -Schichten, die sich entlang einer Raumrichtung in geordneter Art und Weise stapeln. Die Struktur der Phase SrSn_4 zeigt sowohl Bereiche, welche mit kovalenten Sn—Sn-Bindungen beschrieben werden können als auch Bereiche, welche die für intermetallische Phasen charakteristischen Atomkoordinationen aufweisen. SrSn_4 fällt somit in den Grenzbereich zwischen *Zintl*- und intermetallische Phasen.

Die Bedingungen für die Synthese von Ba_3Sn_5 , BaSn_3 und BaSn_5 wurde mittels DTA optimiert. Magnetometrische Messungen zeigten, dass die beiden Phasen BaSn_3 und BaSn_5 bei 2.4 K bzw. 4.4 K supraleitend werden. Der teilweise Ersatz der Ba-Atome durch Sr-Atome führte im Falle des BaSn_3 zu keiner nennenswerten Veränderung der kritischen Temperatur, für BaSn_5 hingegen beobachtet man eine Erhöhung.

Beim Versuch, gemischte Tetrelide der leichteren Homologen herzustellen, wurde die neue Verbindungsklasse der Tetrelid-Silicate entdeckt. Durch die Umsetzung der Edukte Rubidium, Germanium und Quarz gelang erstmals die Synthese des Germanid-Silicates $\text{Rb}_{14}[\text{Ge}_4][\text{Si}_6\text{O}_{17}]$, einer Verbindung, in der Elemente der Gruppe 14 mit einem Unterschied in den Oxidationszahlen von fünf auftreten. Die Struktur besteht aus Schichten des klassischen *Zintl*-Ions $[\text{Ge}_4]^{4-}$ und Schichten des bisher unbekanntes Silicatanions $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$. Dieses ist aus sechs $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern aufgebaut, welche über gemeinsame Sauerstoff-Ecken zu zwei Dreieringen verbunden sind. Diese sind wiederum über ein O-Atom verbrückt. Ausserdem gelang die Synthese des reinen Rubidiumsilicates $\text{Rb}_{10}[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$, welches ebenfalls dieses neue Silicatanion enthält. DTA- und HT-XRD-Experimente ergaben, dass bei der Synthese dieser

Verbindung aus Rubidium und Quarz zuerst das Dreieringsilicat $\text{Rb}_2[\text{SiO}_3]$ entsteht, welches bei höheren Synthesetemperaturen durch Kondensation zweier Dreieringe in das Silicatanion $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$ übergeht. Die IR-aktiven Schwingungen der Rb-Silicate $\text{Rb}_2[\text{SiO}_3]$ und $\text{Rb}_{10}[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ zeigen die für Ringsilicate charakteristischen Frequenzen im IR-Spektrum.

Systematische Untersuchungen des Reaktionsverhaltens der Alkalimetalle gegenüber Quarz lieferten den Beweis, dass Silicid-Silicate ohne Zusatz von elementarem Silicium hergestellt werden können. Dabei wurde die Verbindung $\text{Cs}_{14}[\text{Si}_4][\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ strukturell aufgeklärt. Wie weitere Untersuchungen belegten, entsteht diese Verbindung aus $\text{Cs}_{10}[\text{Si}_4][\text{Si}_3\text{O}_9]$ durch Kondensation der Silicatanionen bei höheren Temperaturen, ganz in Analogie zu den reinen Silicaten $\text{Rb}_2[\text{SiO}_3]$ und $\text{Rb}_{10}[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$.

Abstract

The work presented here deals with structural and physical investigations of sodium, strontium, and barium stannides as well as alkali tetrelid-silicates and rubidium silicates. Besides the synthesis of novel compounds in the system alkaline-earth metal / tin, the preparation of single-phase products was to the fore which allow the straight forward interpretation of magnetic measurements.

The structures of the novel compounds $\text{Na}_7\text{Sn}_{12}$, Sr_3Sn_5 , SrSn_3 , SrSn_4 , $\text{Rb}_{14}[\text{Ge}_4][\text{Si}_6\text{O}_{17}]$, $\text{Cs}_{14}[\text{Si}_4][\text{Si}_6\text{O}_{17}]$, and $\text{Rb}_{10}[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ were determined. The predicted structure of $\text{Rb}_2[\text{SiO}_3]$ was confirmed by a single crystal structure determination. The two new compounds SrSn_3 and SrSn_4 are superconductors. The same property was found for the structurally already characterised compound BaSn_5 .

$\text{Na}_7\text{Sn}_{12}$ was synthesised by the reaction of tin and sodium. The structure of this *Zintl* phase consists of layers, which are formed by two, three, and four bonded Sn atoms. Within those layers two characteristic channels of Sn atoms occur. One channel shows a connection of atoms, which is comparable to the one, found in *Hittorf's* phosphorous. The second channel can be described by polyhedra of Sn atoms, which are centred by Na atoms and which are condensed via pentagonal faces of the polyhedra. The distinct two-dimensional structure of the compound indicates the possibility of removing the Na atoms easily. This was confirmed experimentally.

The system Sn / Sr was re-investigated by differential thermal analysis (DTA) on the tin-rich side. In the course of experiments the new compound Sr_3Sn_5 was found, which was not expected from prior thermo-analytical measurements. In addition, the conditions of synthesis for the binary incongruently melting compounds Sr_3Sn_5 , SrSn_3 , and SrSn_4 were improved. As a result, magnetic properties could be measured as well as interpreted. SrSn_3 shows the transition to the superconducting state at 5.4 K and SrSn_4 at 4.8 K.

The structure of Sr_3Sn_5 is isotypic to one of Pu_3Pd_5 . The basic structural unit is a distorted square pyramid of Sn atoms. Those $[\text{Sn}_5]^{6-}$ anions can be regarded as a Wade's cluster of the arachno type. SrSn_3 crystallises in the Mg_3In -type, which consists of distorted hexagonal layers with AB_3 composition. The structure of SrSn_4 is characterised by regions, which can be described by covalent bonds between the Sn-atoms and regions with higher co-ordination numbers for Sn, which are typical for intermetallic compounds. Therefore, SrSn_4 is an example for the structural transition between *Zintl* phases and intermetallics.

The conditions for the synthesis of Ba_3Sn_5 , BaSn_3 , and BaSn_5 were optimised by DTA experiments of the corresponding stoichiometries of the binary phase system. Magnetic measurements showed that BaSn_3 and BaSn_5 become superconducting at 2.4 K and 4.4 K, respectively. A partial substitution of Ba atoms by Sr atoms causes for BaSn_3 no significant change of the critical temperature. A higher transition temperature is observed in BaSn_5 if a part of Ba is replaced by Sr.

During the investigations of mixed tetrelids the new class of tetrelid-silicates was discovered. The reaction of rubidium, quartz, and germanium yields the compound $\text{Rb}_{14}[\text{Ge}_4][\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ with the remarkable difference of oxidation states of five between the group 14 elements. The structure consists of layers of classical $[\text{Ge}_4]$ -tetrahedra and layers with the novel silicate anion $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$. This is built up of six $[\text{SiO}_4]$ tetrahedra which forms two dreier-rings by vertex sharing tetrahedral. The two rings are interconnected by a single oxygen bridge. The synthesis of the pure rubidium silicate $\text{Rb}_{10}[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ containing the same novel silicate unit could also be achieved. Detailed DTA and HT-XRD investigations revealed that during the synthesis of this compound first $\text{Rb}_2[\text{SiO}_3]$ containing units of isolated dreier-rings is formed and that the condensation of two dreier-rings under the formation of $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$ takes place in a second step. The IR spectra of both ring silicates show the characteristic frequencies expected for the rings.

Systematic investigation of the reaction of alkali metals with quartz proved that silicide-silicates could be obtained without using elemental silicon. This fact manifests in the successful synthesis and structural determination of $\text{Cs}_{14}[\text{Si}_4][\text{Si}_6\text{O}_{17}]$. Further investigations verified that this compound is formed by condensation of the silicate anions in $\text{Cs}_{10}[\text{Si}_4][\text{Si}_3\text{O}_9]$ at higher temperatures. This phenomenon compares well to the formation of $\text{Rb}_{10}[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ via $\text{Rb}_2[\text{SiO}_3]$.