Zur Darstellung und Kristallstruktur von $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Se}_8$

On the Preparation and Crystal Structure
of $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Se}_8$

KLAUS-PETER DOTZEL und HERBERT SCHÄFER

Abteilung II für Anorganische Chemie
im Eduard-Zintl-Institut
der Technischen Hochschule in Darmstadt

(Z. Naturforsch. **32b**, 1488–1489 [1977];
eingegangen am 6. Oktober 1977)

Ternary Selenides, Crystal Structure

The new ternary selenide $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Se}_8$ has
been prepared and structurally characterized.
It crystallizes orthorhombic with

$$a = 1330 \pm 3 \text{ pm}, b = 632 \pm 2 \text{ pm and}$$

$$c = 772 \pm 2 \text{ pm},$$

space group $\text{Pna}2_1\text{-C}_{2v}^9$. The relations to the
 Mg_2SiO_4 and Li_3PO_4 structure are demon-
strated.

Im MgSe sind die Mg-Atome oktaedrisch koordiniert (NaCl-Struktur); hingegen sind in den bisher untersuchten Al_2Se_3 -Modifikationen die Aluminiumatome tetraedrisch umgeben. Im quasibinären Schnitt $\text{MgSe}/\text{Al}_2\text{Se}_3$ treten, wie vor kurzem gezeigt¹, die Phasen MgAl_2Se_4 und $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Se}_5$ mit ausgeprägten Schichtstrukturen auf, die aus einer speziellen Besetzung der Oktaeder- und Tetraederlücken der dichtesten Selenpackungen resultieren. Zusätzlich zu den oben genannten Verbindungen fanden wir nun die Verbindung $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Se}_8$, die analytisch gesichert und strukturell aufgeklärt werden konnte.

Darstellung

Zur Darstellung wurden stöchiometrische Mengen der Elemente bei 0,1 Torr in Quarzglasampullen eingeschmolzen, 12 h lang auf 1000 °C erhitzt und danach über einen Zeitraum von 12 h abgekühlt. Die Verbindung kristallisierte in spröden, durchsichtigen, fast farblosen Quadern, die sich an feuchter Luft sofort mit einer roten Selen-schicht überzogen, wobei ein intensiver Geruch nach Selenwasserstoff auftrat. Die Dichte wurde unter trockenem Toluol zu 4,08 g/cm³ bestimmt. Zur Analyse wurden unter trockenem Petroleum Einkristalle ausgelesen. Sie wurden in Salpetersäure gelöst, Magnesium und Aluminium komplexometrisch, Selen gravimetrisch bestimmt.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. HERBERT SCHÄFER, Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Abt. Anorganische Chemie II, Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt.

Ber. Mg 15,1 Al 6,7 Se 78,3,
Gef. Mg 14,8 Al 6,5 Se 77,8.

Strukturbestimmung

Von der Verbindung wurden Einkristallaufnahmen nach dem Weissenberg- ($\text{CuK}\alpha$) und Präzessionsverfahren ($\text{MoK}\alpha$) angefertigt. Sie kristallisierte orthorhombisch mit den Gitterkonstanten der Tab. I. Aus dem reziproken Gitter ergaben sich die Auslöschungsbedingungen: Reflexe $h0l$ nur vorhanden für $h = 2n$ und Reflexe $0kl$ nur vorhanden für $k + l = 2n$. Damit sind die Raumgruppen Pmna-D_{2h}^{16} und $\text{Pna}2_1\text{-C}_{2v}^9$ möglich. Mit der experimentell bestimmten Dichte errechnen sich zwei Formeleinheiten in der Zelle. Zur Bestimmung der Atomparameter wurde ein Satz integrierter Präzessionsaufnahmen mit einem Mikrodensitometer vermessen und die nach Mittelung symmetrieabhängiger Reflexe erhaltenen 296 Intensitätswerte nach L- und P-Faktoren korrigiert. Bis zur endgültigen Justierung waren die Kristalle mit einer dicken, aufgebrochenen Selen-schicht überzogen, so daß keine verlässliche Absorptionskorrektur durchgeführt werden konnte. Die Interpretation der dreidimensionalen Pattersonfunktion führte auf eine nahezu hexagonal dichteste Packung der Selenatome, die in der Raumgruppe $\text{Pna}2_1$ beschrieben werden muß. Eine dreidimensionale Differenz-fouriersynthese, die mit den Selenatomen auf den so hergeleiteten Lagen gerechnet wurde, zeigte, daß sowohl Oktaeder- als auch Tetraederlücken in dieser Packung besetzt sind. Optimale Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten F-Werten wurde dann erhalten, wenn durch eine vierzählige Lage 1/8 der Tetraederlücken vollständig und alle Oktaederlücken im wechselnden Maß statistisch besetzt wurden (Tab. I). Röntgenographisch konnte dabei zwischen Magnesium und Aluminium wegen des nahezu gleichen Streubeitrags beider Atome nicht unterschieden werden. Alle Atomparameter wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate optimiert², wobei isotrope Temperaturfaktoren eingeführt wurden. In Tab. I sind die erhaltenen Ergebnisse mit den Standardabweichungen zusammengestellt. Die Lage $\text{Se}(1)$ wurde zur Nullpunktfixierung festgehalten.

Diskussion

Besonders interessant ist der Vergleich der gefundenen Struktur mit der Atomanordnung im Olivin (Mg_2SiO_4) und im Li_3PO_4 . Wie in diesen Strukturen liegt auch im $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Se}_8$ eine verzerrte, hexagonal dichteste Kugelpackung der Chalkogenatome vor, auf die auch bereits das a/b -Achsenverhältnis hinweist. Die Kationen finden sich im Falle des Li_3PO_4 alle auf Tetraederlücken, während im Falle des Olivins von den hoch geladenen Kationen (Si^{4+}) nur 1/8 der Tetraederlücken besetzt ist. Die Erdalkalitionen dieser Verbindung nehmen dagegen die Hälfte der Oktaederlücken ein. Auch im $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Se}_8$ ist 1/8 der Tetraederlücken durch Katio-

Tab. I. Die kristallographischen Daten von $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Se}_8$. (In Klammern die Standardabweichungen.)
(Der isotrope Temperaturfaktor U ist definiert als: $U = \exp(-8\pi^2 U \cdot \sin^2\theta/\lambda^2)$, k = Faktor für die Besetzungsdichte.)

Kristallsystem	orthorhombisch		
Achsen [pm]	$a = 1330 \pm 3$ $b = 632 \pm 2$ $c = 772 \pm 2$		
Volumen d. EZ [pm ³]	$648,9 \cdot 10^6$		
Dichte [g/cm ³] exp.	4,08		
Dichte [g/cm ³] rön.	4,13		
Zahl der Formeleinheiten	2		
Raumgruppe	$\text{Pna}2_1\text{-C}_{2v}^9$		
Punktlagen	Alle Atome auf 4a mit den folgenden Parametern:		
Selen:	4 Se(1):	$x = 0,320(1)$ $U = 0,001(2)$	$y = 0,243(1)$ $z = 0,049(0)$
	4 Se(2):	$x = 0,080(1)$ $U = 0,001(2)$	$y = 0,252(1)$ $z = 0,268(2)$
	4 Se(3):	$x = 0,894(1)$ $U = 0,010(2)$	$y = 0,726(1)$ $z = 0,287(2)$
	4 Se(4):	$x = 0,664(1)$ $U = 0,001(2)$	$y = 0,746(1)$ $z = 0,018(2)$
Magnesium:	4 Mg(1):	$x = 0,004(5)$ $U = 0,001(8)$	$y = 0,485(5)$ $k = 0,80 (5)$ $z = 0,061(6)$
	4 Mg(2):	$x = 0,238(7)$ $U = 0,006(14)$	$y = 0,530(6)$ $k = 0,35 (5)$ $z = 0,282(9)$
	4 Mg(3):	$x = 0,504(6)$ $U = 0,006(15)$	$y = 0,530(5)$ $k = 0,50 (5)$ $z = 0,530(7)$
	4 Mg(4):	$x = 0,729(5)$ $U = 0,001(8)$	$y = 0,508(4)$ $k = 0,84 (5)$ $z = 0,303(5)$
Aluminium:	4 Al:	$x = 0,420(4)$ $U = 0,007(5)$	$y = 0,405(3)$ $z = 0,286(4)$
<i>R</i> -Wert: 0,120 (296 symmetrieunabhängige Reflexe)			

nen besetzt. Nach Größe (Radienquotientenregel) und nach der Paulingschen Valenzregel kommen dafür nur die Al^{3+} -Ionen in Betracht. Die Mg-Ionen sind auf die Oktaederlücken verteilt, die aber entsprechend der Stöchiometrie nur statistisch besetzt sind. Die Freigabe der Besetzungszahlen ergab, daß die Besetzungsdichten der Lagen um so geringer sind, je näher sich der betreffende Oktaederplatz an dem tetraedrisch koordinierten Kation befindet. So weisen die Oktaederplätze, denen zwei tetraedrisch koordinierte Al^{3+} -Ionen in Abständen von 226 und 233 pm benachbart sind, eine Besetzungsdichte von 0,34, solche die nur einem AlSe_4 -Tetraeder im Abstand von 255 pm zugeordnet sind, eine Besetzungsdichte von 0,49 auf. Diese betrachteten Oktaeder und das Tetraeder haben dabei jeweils eine Fläche gemeinsam. Diejenigen Oktaederlücken, die mit den angrenzenden AlSe_4 -Tetraedern nur Kanten gemeinsam haben, zeigen höhere Besetzungsdichten. Im Falle von zwei angrenzenden AlSe_4 -Tetraedern mit Mg-Al-Abständen von 321 und 355 pm wird eine Besetzungsdichte von 0,79, bei nur einem

benachbarten AlSe_4 -Tetraeder (Al-Mg-Abstand: 393 pm) eine Besetzungsdichte von 0,81 gefunden. Insgesamt ergibt sich dabei ein Verhältnis der oktaedrisch koordinierten zu den tetraedrisch koordinierten Kationen von 5:2. Außerdem garantiert diese Kationenverteilung eine optimale Absättigung der Ladungen der Anionen durch die elektrostatischen Bindungsstärken der Kationen nach PAULING.

Die Se-Se-Abstände in der Struktur schwanken zwischen den Extremwerten von 432 pm bis 349 pm bei einem Mittelwert von 389 pm. Die Mg-Se-Abstände liegen zwischen den Extremwerten von 240 pm und 308 pm (verzerrt oktaedrische Koordination) bei einem Mittelwert von 274 pm, die Al-Se-Abstände ergeben sich zu 232 pm, 236 pm ($2 \times$) und 248 pm (verzerrt tetraedrische Koordination), wobei die Verzerrungen im wesentlichen durch die bereits diskutierten Kation-Kation-Wechselwirkungen bedingt sein dürften.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten.

¹ P. DOTZEL, H. SCHÄFER und G. SCHÖN, Z. Anorg. Allg. Chem. **426**, 260 [1976].

² G. SHELDRIK, Programmsystem Shel-X-76, Cambridge, unveröffentlicht.