Zur Darstellung und Kristallstruktur von BaSb₂Se₄

On the Preparation and Crystal Structure of BaSb₂Se₄

Gerhard Cordier und Herbert Schäfer*

Abteilung II für Anorganische Chemie im Eduard-Zintl-Institut
der Technischen Hochschule in Darmstadt, Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

Z. Naturforsch. **34b**, 1053–1056 (1979); eingegangen am 25. April 1979

Bariumselenoantimonite, Crystal Structure

BaSb₂Se₄ crystallizes in the monoclinic system, space group P2₁/n, with $a = 923.7 \pm 0.8$ pm, $b = 2076 \pm 3$ pm, $c = 855.1 \pm 0.8$ pm, $\beta = 91.2 \pm 0.1^\circ$. One half of the Sb atoms form ψ -tetrahedra with three neighbouring selenium atoms, the other half forms ψ -trigonal bipyramids with four selenium atoms. These polyhedra are connected by common corners and edges to twisted chains which are ordered to sheets with Ba ions between them.

In Alkalithioantimoniten treten, wie früher gezeigt [1–9], strukturell sehr variationsreiche anionische Sb–S-Teilstrukturen auf. Diese Arbeiten haben wir auf entsprechende Selenverbindungen erweitert [10, 11] und konnten im Zuge dieser Untersuchungen das erste Erdalkaliselenoantimonit BaSb₂Se₄ darstellen, analytisch sichern und strukturell aufklären.

Darstellung und Charakterisierung

Zur Darstellung wurden stöchiometrische Mengen von Sb₂Se₃, Se und Ba in sorgfältig getrockneten Quarzampullen unter trockenem, sauerstofffreiem Argon eingewogen und unter einem Druck von 0,1 Torr eingeschmolzen. Die Proben wurden auf 980 °C aufgeheizt, ca. 10 min bei dieser Temperatur belassen und dann auf 620 °C abgekühlt. Bei dieser

Tab. I. Kristallographische Daten des BaSb₂Se₄. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als: $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23}) \cdot 10^4]$. (In Klammern die Standardabweichungen.)

Raumgruppe	P 2 ₁ /n								
Gitterkonstanten	$a = 923,7 \pm 0,8$ pm $b = 2076 \pm 3$ pm $c = 855,1 \pm 0,8$ pm $\beta = 91,2 \pm 0,1^\circ$								
Volumen der Elementarzelle	$1639,5 \cdot 10^6$ pm ³								
Zahl der Formeleinheiten	8								
Dichte röntg.	5,64 g/cm ³								
Dichte exp.	5,65 g/cm ³								
Atomlagen: x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	
Ba(1)	0,1089(1)	0,3092(1)	0,4477(1)	0,0110(6)	0,0137(6)	0,0058(5)	−0,0002(4)	0,0018(4)	0,0008(5)
Ba(2)	0,3912(1)	0,7027(1)	0,5618(1)	0,0094(6)	0,0119(6)	0,0090(6)	−0,0056(5)	−0,0021(4)	0,0017(5)
Sb(1)	0,1403(2)	0,8774(1)	0,4814(2)	0,0111(6)	0,0112(7)	0,0070(6)	−0,0007(5)	0,0013(5)	0,0013(5)
Sb(2)	0,6157(2)	0,8887(1)	0,4974(2)	0,0191(7)	0,0105(7)	0,0043(6)	−0,0009(5)	0,0005(5)	0,0002(5)
Sb(3)	0,8560(2)	0,5043(1)	0,3457(2)	0,0094(6)	0,0139(7)	0,0084(6)	−0,0033(5)	0,0014(5)	−0,0024(5)
Sb(4)	0,4061(2)	0,5340(1)	0,3010(2)	0,0139(7)	0,0154(7)	0,0084(7)	−0,0010(5)	0,0017(5)	0,0004(6)
Se(1)	0,3559(2)	0,2697(1)	0,1704(2)	0,0102(9)	0,0142(10)	0,0033(9)	0,0010(7)	0,0002(7)	−0,0017(8)
Se(2)	0,6387(2)	0,7826(1)	0,3478(2)	0,0130(10)	0,0113(10)	0,0059(9)	−0,0006(7)	−0,0004(7)	0,0013(8)
Se(3)	0,0704(2)	0,4424(1)	0,2039(3)	0,0076(9)	0,0166(11)	0,0124(10)	−0,0067(8)	0,0025(8)	−0,0004(8)
Se(4)	0,1758(2)	0,5878(1)	0,4406(3)	0,0100(10)	0,0119(10)	0,0107(10)	0,0014(8)	0,0036(8)	0,0004(8)
Se(5)	0,8344(2)	0,9616(1)	0,3481(3)	0,0077(10)	0,0351(14)	0,0151(11)	0,0152(10)	−0,0008(8)	−0,0018(9)
Se(6)	0,0719(2)	0,1555(1)	0,3400(2)	0,0134(10)	0,0111(10)	0,0068(9)	−0,0033(8)	0,0021(7)	0,0008(8)
Se(7)	0,6020(2)	0,5760(1)	0,5003(2)	0,0114(10)	0,0074(9)	0,0095(10)	0,0014(7)	0,0021(7)	0,0009(7)
Se(8)	0,8567(2)	0,6454(1)	0,1688(2)	0,0114(10)	0,0110(9)	0,0034(9)	0,0008(7)	0,0011(7)	0,0004(8)
R-Wert: 0,071 (3740 symmetrieunabhängige Reflexe).									

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Herbert Schäfer.

Temperatur wurde 20 min getempert und anschließend der Ofen abgeschaltet.

BaSb₂Se₄ kristallisiert in dunkelgrauen metallisch

Abb. 1. Ausschnitt aus den Sb-Se-Bändern in der Struktur des BaSb_2Se_4 . (Gepunktete Kreise $\triangleq$ Sb-Atome, leere Kreise $\triangleq$ Se-Atome).

Abb. 2. Projektion der Elementarzelle auf die a,b -Ebene. (Große leere Kreise $\triangleq$ Ba-Atome, kleine leere Kreise $\triangleq$ Se-Atome, gepunktete Kreise $\triangleq$ Sb-Atome.)

glänzenden Leisten, die häufig zu Platten verwachsen sind. Zur analytischen Sicherung wurden unter einer Stereolupe in trockenem schwerem Paraffinöl Einkristalle ausgelesen und in Königswasser unter Zugabe von Weinsäure gelöst. Barium und Antimon wurden atomabsorptionsspektrometrisch, Selen gravimetrisch als Element bestimmt.

Analysenergebnisse (Angaben in Gew.-%):

Gef.	Ba 19,7	Sb 34,5	Se 45,8.
Ber.	Ba 19,71	Sb 34,95	Se 45,34,

Die Dichte wurde unter trockenem Xylol zu 5,65 g/cm³ gemessen.

Strukturbestimmung

Zur Strukturbestimmung wurde ein leistenförmiger Einkristall unter Öl in ein Markröhrchen eingeschmolzen. Nach Weißenberg (CuK α)- und Precessionaufnahmen (MoK α) kristallisiert die Verbindung monoklin mit den Elementarzellenkonstanten der Tab. I. Die beobachtete zonale Interferenzbedingung, Reflexe $h0l$ nur vorhanden für $h+l=2n$, und die seriale Interferenzbedingung, Reflexe $0k0$ nur vorhanden für $k=2n$, führen zur Raumgruppe P2₁/n. Zur Bestimmung der Struktur wurden die Intensitäten der Reflexe eines Einkristalls an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Syntex P2₁, MoK α , Graphitmonochromator) im Winkelbereich $2\theta \leq 55^\circ$ gemessen. Die Absorption wurde empirisch (ψ -scan) ($\mu = 235,6 \text{ cm}^{-1}$) korrigiert. Nach den üblichen winkelabhängigen Korrekturen und Mittelung über symmetrieäquivalente Reflexe verblieben 3740 Strukturaktoren. Die Strukturbestimmung gelang über statistische Phasenbestimmungsmethoden und nachfolgende Differenzfouriersynthesen [12]. Die erhaltenen Parameter einschließlich anisotroper Temperaturfaktoren wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Der endgültige R -Wert betrug 0,071. Die erhaltenen Daten sind in der Tab. I zusammengestellt. Eine Tabelle der beobachteten und berechneten F -Werte wird von den Autoren auf Anfrage zur Verfügung gestellt.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Von besonderem Interesse ist die Sb-Se-Teilstruktur, die in der Abb. 1 im Ausschnitt dargestellt ist. Zwei der vier kristallographisch unterschiedlichen Sb-Atome sind von jeweils 3 Selenatomen umgeben. Sie bilden verzerrte trigonale SbSe₃-

Pyramiden, wobei die Sb-Atome die Apexposition einnehmen. Bei Berücksichtigung des freien Elektronenpaares am Sb-Atom resultieren somit ψ -Tetraeder. Die anderen Sb-Atome sind von 4 Selenatomen in der Weise koordiniert, daß verzerrte ψ -trigonale Bipyramiden gebildet werden. Das freie Elektronenpaar befindet sich dabei jeweils in der Äquatorialebene. Diese Sb-Se-Polyeder sind über gemeinsame Kanten und Ecken zu Bändern vernetzt (Abb. 1), die längs der Flächendiagonalen der a,c -Ebene ausgerichtet sind. Wie die Abb. 2 zeigt, sind diese Bänder in der Ebene senkrecht b auf der Höhe $y=0$ und $y=1/2$ einander so dicht zugeordnet, daß Schichten resultieren. Zwischen diesen Schichten sind die Bariumatome eingelagert. Diese sind von 8 bzw. 9 Selenatomen in einer sehr unregelmäßigen Weise koordiniert. Die Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in Tab. II zusammengestellt. Ein strukturechemischer Vergleich mit den anderen Thio- und Selenoantimoniten ist für eine spätere Arbeit vorgesehen.

Tab. II. Atomabstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) im BaSb₂Se₄. Die maximalen Standardabweichungen betragen für die Ba-Se- und Sb-Se-Abstände 0,3 pm, für die Se-Sb-Se-Bindungswinkel $0,1^\circ$.

Ba(1)-Se(6)	333,6	Ba(2)Se(4)	326,1
-Se(8)	342,1	-Se(1)	328,7
-Se(1)	342,4	-Se(1)	330,1
-Se(2)	345,7	-Se(8)	330,1
-Se(2)	341,8	-Se(7)	332,1
-Se(1)	345,7	-Se(2)	339,1
-Se(3)	347,7	-Se(2)	342,8
-Se(4)	353,7	-Se(6)	359,7
-Se(7)	359,9		
Sb(1)-Se(8)	258,7	Se(8)-Sb(1)-Se(1)	97,75
-Se(1)	258,0	Se(8)-Sb(1)-Se(6)	99,84
-Se(6)	260,1	Se(1)-Sb(1)-Se(6)	94,92
Sb(2)-Se(2)	255,9	Se(2)-Sb(2)-Se(3)	95,54
-Se(3)	265,2	Se(2)-Sb(2)-Se(5)	99,56
-Se(5)	284,7	Se(2)-Sb(2)-Se(8)	96,85
-Se(8)	291,8	Se(3)-Sb(2)-Se(5)	86,69
		Se(3)-Sb(2)-Se(8)	84,31
		Se(5)-Sb(2)-Se(8)	161,96
Sb(3)-Se(5)	255,0	Se(5)-Sb(3)-Se(4)	96,40
-Se(4)	266,5	Se(5)-Sb(3)-Se(3)	92,63
-Se(3)	267,2	Se(4)-Sb(3)-Se(3)	93,42
Sb(4)-Se(7)	261,0	Se(7)-Sb(4)-Se(4)	92,14
-Se(4)	270,2	Se(7)-Sb(4)-Se(6)	85,70
-Se(6)	280,4	Se(7)-Sb(4)-Se(7)	84,56
-Se(7)	285,0	Se(4)-Sb(4)-Se(6)	83,29
		Se(4)-Sb(4)-Se(7)	96,60
		Se(6)-Sb(4)-Se(7)	168,70

Der kleinste beobachtete Se-Se-Abstand liegt bei 363,3 pm.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die

Förderung dieser Untersuchungen. Herrn Dr. Peters vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart danken wir für die Vermessung des

Einkristalls am dortigen Vierkreisdiffraktometer. Frau H. Olschewski danken wir für die sorgfältige Präparation und Analyse der Verbindung.

-
[1] H. A. Graf u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. 27b , 735 (1972).	[7] K. Volk u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. 34b , 172 (1979).
[2] H. A. Graf u. H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. 414 , 211 (1975).	[8] B. Eisenmann u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. 34b , 383 (1979).
[3] G. Dittmar u. H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. 437 , 183 (1977).	[9] K. Volk, P. Bickert, R. Kolmer u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. 34b , 380 (1979).
[4] G. Dittmar u. H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. 441 , 98 (1978).	[10] G. Dittmar u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. 32b , 1346 (1977).
[5] K. Volk u. H. Schäfer, Z. Naturforsch. 33b , 827 (1978).	[11] B. Eisenmann u. H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck (1979).
[6] G. Dittmar u. H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. 441 , 93 (1978).	[12] G. Sheldrick, Programmsystem SHEL-X-76, Cambridge, unveröffentlicht.