Darstellung und Kristallstruktur von $[\text{Ba-4en}]\text{Se}_4 \cdot \text{en}$

Preparation and Crystal Structure of $[\text{Ba-4en}]\text{Se}_4 \cdot \text{en}$

Theo König, Brigitte Eisenmann und Herbert Schäfer

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

Z. Naturforsch. **37b**, 1245–1249 (1982); eingegangen am 13. Mai 1982

Polychalcogenides, Crystal Structure

Ba metal and Se powder react in dry ethylenediamine ($\triangleq \text{en}$) in the presence of 222-Crypt to $[\text{Ba-4en}]\text{Se}_4 \cdot \text{en}$. The new compound crystallizes in the monoclinic system, space group C2/c with the lattice constants: $a = 1187.9(7)$ pm, $b = 1546.9(7)$ pm, $c = 1497.9(7)$ pm, $\beta = 105.82(8)^\circ$. Significant structure units are Se_4^{2-} chain anions.

Einleitung

Löst man BaBiSe_3 in Ethylenediamin ($\triangleq \text{en}$) unter Zusatz des Cryptanden 222, so entsteht u. a. als Reaktionsprodukt das $[\text{Ba-222Crypt}]\text{Se}_4 \cdot \text{en}$, in dem erstmals das Se_4^{2-} -Anion gefunden wurde [1]. Wir haben nun versucht, diese Verbindung auf direktem Weg zu synthetisieren. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnten wir die neue Verbindung $[\text{Ba-4en}]\text{Se}_4 \cdot \text{en}$ isolieren und ihre Kristallstruktur aufklären.

Darstellung

Zur Darstellung wurden fein gepulvertes Selen und kleine Bariumstückchen im stöchiometrischen Verhältnis von 4:1 und – in Analogie zu früheren Versuchen [1, 2] – einem Drittel der zur Komplexbildung des Bariums notwendigen stöchiometrischen Menge an 222-Crypt (4.7.13.16.21.24-Hexaoxa-1.10-diazabicyclo-[8.8.8]-hexacosan) in einem großen Überschuß an mit CaH_2 getrocknetem Ethylenediamin 4 Tage unter ständigem Schütteln am Rückfluß gekocht. Es entstand eine braune Lösung, aus der sich schon während des Rückflußkochens braune, feinkristalline Reaktionsprodukte abschieden. Diese wurden zusammen mit den unumgesetzten Ausgangsmaterialien mit einem Soxhlet extrahiert. Aus der Lösung schieden sich beim Abkühlen braune, sehr weiche, quaderförmige Kristalle aus. Diese verwitern durch Abdampfen von Lösungsmitteln selbst in einer mit Ethylenediamin beladenen N_2 -Atmosphäre in wenigen Minuten zu einem Pulver, wobei aber die Kristallgestalt erhalten

bleibt. Zur röntgenographischen Charakterisierung mußten daher die Kristalle aus der gesättigten Lösung innerhalb weniger Minuten ausgelesen und zusammen mit Mutterlauge in scharf vorgetrocknete Markröhrchen eingeschmolzen werden. Bei allen Arbeitsgängen waren eine absolut trockene, sauerstofffreie Stickstoffatmosphäre und sehr saubere und trockene Gefäße bzw. Geräte unabdingbar. Wegen dieser enormen präparativen Schwierigkeiten konnten weder eine Analyse noch eine Dichtebestimmung durchgeführt werden. Die Stöchiometrie stützt sich auf eine vollständige Röntgenstrukturbestimmung mit Einkristalldaten.

Strukturbestimmung

Nach Weißenberg (CuK α)- und Precessionaufnahmen (MoK α) kristallisiert die Verbindung monoklin. Nach den beobachteten Interferenzbedingungen: Reflexe hkl nur vorhanden für $h+k=2n$ und Reflexe $h0l$ nur vorhanden für $l=2n$ sind die Raumgruppen C2/c und Cc möglich. Die Gitterkonstanten wurden aus den Winkelwerten von 25 genau zentrierten Reflexen (automatisches Vierkreisdiffraktometer, Philips PW 1100, MoK α , Graphitmonochromator) durch eine Angleichung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert (Tab. 1). Zur Bestimmung der Atomlagen wurden am genannten Diffraktometer die Intensitäten von 2567 Reflexen vermessen (ω -scan). Die Absorption wurde durch eine Polyederkorrektur annähernd berücksichtigt. Nach den üblichen winkelabhängigen Korrekturen und Mittelung über symmetrieäquivalente Reflexe sowie Eliminierung von Meßwerten mit $F^2 < 2,5\sigma(F^2)$ verblieben ($2\theta_{\text{max}} = 40^\circ$) 1077 unabhängige Strukturfaktoren. Die Lösung der Struktur gelang über statistische

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Herbert Schäfer.

Tab. I. Die kristallographischen Daten von [Ba-4en]Se₄ · en. In Klammern die Standardabweichungen, U-Werte in pm². Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:

$$[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23})].$$

Kristallsystem:	monoklin, C2/c (Nr. 15)			
Gitterkonstanten (pm):	$a = 1187,9(7)$	$b = 1546,9(7)$	$c = 1497,9(7)$	$\beta = 105,82(8)$
Volumen der EZ (pm ³):	$2,64824 \cdot 10^9$			
Dichte (g/cm ³):	röntg. 1,84			
Zahl der Formeleinheiten:	4, $\mu(\text{MoK}\alpha)$: 67,15 cm ⁻¹			
Quelle der zur Rechnung benutzten Atomformfaktoren: Internationale Tabellen				

Atomparameter und Temperaturfaktoren:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U 11	U 22	U 33	U 23	U 13	U 12
Ba 1 auf 4e	0,0	0,3536(1)	0,2500(0)	537(14)	472(14)	352(12)	0	197(10)	0
Se 1 auf 8f	0,3710(2)	0,1338(1)	0,3648(1)	870(15)	521(12)	700(14)	23(10)	411(12)	71(11)
Se 2 auf 8f	0,5060(2)	0,2276(1)	0,3293(1)	971(17)	671(14)	694(14)	-189(11)	394(12)	-180(12)
N 1 auf 8f	0,3730(16)	0,9981(10)	0,1655(11)	1088(140)	563(104)	675(111)	52(88)	151(105)	106(99)
C 2 auf 8f	0,7240(19)	0,9799(13)	0,4179(14)	888(162)	681(150)	781(149)	-139(119)	-80(131)	-25(125)
C 3 auf 8f	0,7831(19)	0,8912(16)	0,4078(18)	703(157)	910(182)	1305(209)	-42(158)	195(145)	168(144)
N 4 auf 8f	0,6947(17)	0,8211(11)	0,3994(11)	1144(152)	703(120)	710(117)	84(96)	98(105)	469(116)
N 5 auf 8f	0,4034(16)	0,8928(9)	0,3973(11)	1227(147)	461(97)	891(120)	-54(87)	644(113)	8(98)
C 6 auf 8f	0,6848(20)	0,1715(15)	0,5937(17)	886(168)	806(171)	1219(198)	32(148)	514(149)	12(137)
C 7 auf 8f	0,6371(22)	0,2608(14)	0,5921(15)	1372(212)	710(159)	791(155)	-187(126)	401(147)	-275(149)
N 8 auf 8f	0,6088(17)	0,2838(11)	0,6824(11)	1362(161)	707(117)	645(110)	-106(94)	345(108)	-133(113)
N 9 auf 8f	0,5656(34)	0,5421(28)	0,3417(26)	2162(374)	2700(481)	2041(370)	-535(326)	147(288)	931(352)
C 10 auf 8f	0,5569(40)	0,4824(24)	0,2844(30)	2162(468)	1332(309)	1872(438)	-303(277)	-587(312)	498(285)

R-Wert: 0,066.

Zahl der beobachteten Reflexe: 1077;

Zahl der nicht beobachteten Reflexe ($F^2 < 2,5\sigma(F^2)$): 148;

Zahl der verfeinerten Parameter: 114.

Phasenbestimmungsmethoden [3] und nachfolgende Fourier- und Differenzfouriersynthesen. Die erhaltenen Atomparameter einschließlich anisotroper Temperaturfaktoren wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nicht bestimmt, ebenso wurde eine Korrektur für die Extinktion nicht durchgeführt.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Strukturbestimmung ergab eindeutig, daß trotz der Zugabe des Cryptanden bei der Synthese, dieser die Ba²⁺-Ionen im Kristall nicht komplexiert. Es liegt aber ebenso wie im [Ba-222Crypt]Se₄ · en [1] in der hier untersuchten Verbindung ein Se₄²⁻-Kettenanion vor. Beide sind in der Abb. 1 mit ihren Atomabständen und Bindungswinkeln verglichen, sie sind auch dem im engeren Sinne isosteren As₄⁶⁻-Kettenanion im Sr₃As₄ [4] und dem S₄²⁻-Anion im BaS₄ · H₂O [5] gegenübergestellt. In allen Fällen ist der Abstand zwischen den beiden mittleren Atomen

der längste der Kette. Dies trifft auch für das As₄⁶⁻-Kettenstück zu, obwohl, bedingt durch die hohe Ladung, die Atomabstände innerhalb dieser Kette insgesamt stark aufgeweitet sind. Die Diederwinkel sind einander sehr ähnlich – es ist verständlich, daß wegen der hohen Formalladungen der As-

Abb. 1 a. Das Se₄²⁻-Anion im [Ba-4en]Se₄ · en. (Abstände in pm, Winkel in °.)

Abb. 1b. Das Se_4^{2-} -Anion im $[\text{Ba} \cdot 222\text{Crypt}] \text{Se}_4 \cdot \text{en}$. (Abstände in pm, Winkel in $^\circ$.) Abb. 1c. Das As_4^{6-} -Anion im Sr_3As_4 . (Abstände in pm, Winkel in $^\circ$.) Abb. 1d. Das S_4^{2-} -Anion im $\text{BaS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (Bindungsabstände und Winkel über die zwei asymmetrischen Einheiten gemittelt. Abstände in pm, Winkel in $^\circ$.)

Atome in der As_4^{6-} -Kette der Winkel am größten ist. Die Ba^{2+} -Ionen sind von 4 Ethylendiaminmolekülen umgeben, wie es in der Abb. 2 dargestellt ist.

Abb. 2. Das Koordinationspolyeder um die Ba^{2+} -Ionen.Tab. II. Atomabstände (pm) und wichtige Bindungswinkel ($^\circ$) im $[\text{Ba} \cdot 4\text{en}] \text{Se}_4 \cdot \text{en}$.

Die maximalen Standardabweichungen betragen für die Abstände Se-Se 0,4 pm, Ba-N 1,7 pm, C-C bzw. C-N 3,0 pm, für die Winkel Se-Se-Se 0,1 $^\circ$ und N-C-C 1,9 $^\circ$, N-Ba-N 0,5 $^\circ$.

Se ₄ -Kette:		Se 1-Se 2-Se 2'-Se 1'
Se 1-Se 2	232,9	Se 1-Se 2-Se 2' 112,1 $^\circ$
Se 2-Se 2'	234,2	

nächster Se-Se-Abstand zwischen zwei Se-Ketten:

387,5

Ba-Se-Abstände: > 500 pm

Ba-Ba-Abstände: > 700 pm

Ba-Koordinationspolyeder:

Ethylendiaminmoleküle: N 1-C 2-C 3-N 4
N 5-C 6-C 7-N 8

Ba -N 1	279,8 (2 $\times$)	Ba -N 5	281,6 (2 $\times$)
Ba -N 4	279,0 (2 $\times$)	Ba -N 8	281,6 (2 $\times$)
Ba -N 9 (Solvatmolekül):	> 435		
N 1 -C 2	147,6	N 1-C 2 -C 3	110,6 $^\circ$
C 2 -C 3	156,8	C 2-C 3 -N 4	108,7 $^\circ$
C 3 -N 4	149,1		
N 5 -C 6	147,7	N 5-C 6 -C 7	110,4 $^\circ$
C 6 -C 7	149,1	C 6-C 7 -N 8	112,1 $^\circ$
C 7 -N 8	152,2		
N 1 -Ba -N 4	63,5 $^\circ$	N 5-Ba -N 8	63,6 $^\circ$
Solvatmolekül:		N 9-C 10-C 10'-N 9'	
N 9 -C 10	124,6 (4,1)	N 9-C 10-C 10'	111,9 $^\circ$
C 10-C 10'	146,1 (7,1)		

Das von den 8 koordinierenden Stickstoffatomen gebildete, verzerrt tetragonale Prisma stellt dabei ein im Vergleich zum $[\text{Ba} \cdot 222\text{Crypt}] \text{Se}_4 \cdot \text{en}$ lockeres Polyeder dar. Im Gegensatz zu dieser Verbindung koordiniert weder ein Se-Atom der Ketten noch das weitere in der Struktur gefundene Ethylendiaminmolekül. Dabei sind die $[\text{Ba} \cdot 4\text{en}]^{2+}$ -Ionen in einer

Abb. 3.a. Anordnung der $[\text{Ba-4en}]^{2+}$ -Kationen || der a,b -Ebene mit den Se_4^{2-} -Anionen bzw. Solvatmolekülen in den Dreieckslücken. Zur Verdeutlichung der nahezu trigonalen Anordnung ist nur die Hälfte der Elementarzelle längs der c -Achse projiziert.

Abb. 3b. Ausschnitt aus der Elementarzelle des $[\text{Ba-4en}]\text{Se}_4 \cdot \text{en}$: Die Zuordnung der Ionen und Solvatmoleküle in Richtung der c-Achse.

nahezu hexagonal dichtesten Packung angeordnet, deren Dreieckslücken in den einzelnen Schichten (vgl. Abb. 3) abwechselnd von den Se_4^{2-} -Anionen bzw. Ethylendiaminmolekülen besetzt sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt danken wir für ihre finanzielle Unterstützung.

- [1] Th. König, B. Eisenmann u. H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* eingereicht.
- [2] Th. König, B. Eisenmann u. H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [3] G. Sheldrick, SHEL-X-76-Programmsystem, Uni-

versity of Cambridge, Cambridge, England 1976, unveröffentlicht.

- [4] K. Deller u. B. Eisenmann, *Z. Naturforsch.* **32b**, 1368 (1977).
- [5] S. C. Abrahams u. J. L. Bernstein, *Acta Crystallogr. B* **25**, 2365 (1969).