Ba₂Sb₃, eine neue Zintlphase mit Sb₆-Ketten

On Ba₂Sb₃, a New Zintl Phase with Sb₆-Chains

Brigitte Eisenmann, Hanna Jordan und Herbert Schäfer*

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

Z. Naturforsch. **40b**, 1603–1606 (1985); eingegangen am 17. Juli 1985

Barium Antimonide, Crystal Structure, Zintl Phase

The new compound Ba₂Sb₃ crystallizes in the monoclinic system, space group P₂/c (No. 14) with the lattice constants $a = 693.4(3)$ pm, $b = 1345.3(6)$ pm, $c = 1581.7(6)$ pm, $\beta = 90.25(15)^\circ$.

The compound is isotypic to the Sr₂Sb₃ structure with discrete Sb₆⁸⁻ chain anions.

Die Strukturen des Ca₂As₃ [1] und Sr₂Sb₃ [2] unterscheiden sich in ihren anionischen Teilstrukturen deutlich. Trotz gleicher Stöchiometrie werden im Sr₂Sb₃ Sb₆-Kettenstücke, im Ca₂As₃ As₄- und As₈-Kettenstücke im Molverhältnis 1:1 ausgebildet. Beide Strukturen haben jedoch eine weitgehend analoge Kationenteilstruktur und lassen sich nach [3] als Defektvarianten einer gemeinsamen, bisher allerdings noch nicht realiter gefundenen AB₂-Mutterstruktur beschreiben. Es hat uns interessiert, ob durch die noch größeren Ba-Ionen eine weitere Variante in der Halbmetallverknüpfung induziert wird. Wir haben daher die neue Verbindung Ba₂Sb₃ synthetisiert und strukturell aufgeklärt.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung

Zur Darstellung wurde ein stöchiometrisches Gemenge der Elemente mit einem Gradienten von 1°/min auf 1000 °C aufgeheizt und mit gleicher Heizrate wieder abgekühlt. Es entstand ein hell metallisch glänzender Regulus, der sich an feuchter Luft sehr rasch mit schwarzen Zersetzungsprodukten bisher unbekannter Zusammensetzung überzog. Unter getrocknetem, schwerem Paraffinöl konnten aber unter dem Mikroskop plättchenförmige Kristalle abgespalten und in Markröhrchen eingeschmolzen werden. Die Stöchiometrie stützt sich auf eine vollständige Röntgenstrukturanalyse mit Einkristalldaten.

Strukturbestimmung

Weissenbergaufnahmen (CuK α) zeigten die Auslöschungsbedingungen: Reflexe ($h0l$) nur vorhanden für $l = 2n$ und Reflexe ($0k0$) nur vorhanden für $k = 2n$. Danach war nur die Raumgruppe P₂/c möglich. Die Elementarzellenkonstanten wurden aus den Winkelwerten von 25 ausgewählten zentrierten Reflexen (automatisches Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100, MoK α , Graphitmonochromator) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt (Tab. I). Nach der Metrik des Gitters sowie nach der Intensitätsverteilung der Reflexe war die Verbindung dem Sr₂Sb₃ isotyp. Von den 4624 innerhalb eines Viertelausschnitts der Ewaldkugel im Winkelbereich von $5^\circ \leq 2\vartheta \leq 60^\circ$ vermessenen Reflexen verblieben nach den üblichen winkelabhängigen Korrekturen und Mittelung der Äquatorreflexe 4306 symmetrieunabhängige Reflexe mit $F^2 \geq 2\sigma F^2$. Die Absorption wurde der Kristallform entsprechend näherungsweise korrigiert. Zur Bestimmung der Atomparameter wurde von den Positionsparametern des Sr₂Sb₃ ausgegangen und diese einschließlich anisotrop aufgespaltenen Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert [4] (Tab. I).

Strukturbeschreibung

Ba₂Sb₃ ist dem Sr₂Sb₃ [2] isotyp. Dementsprechend liegt ein Sb₆-Kettenanion vor, das in der Abb. 1 dargestellt ist. Die äußeren Atomabstände dieser Einheit sind mit Werten von 286,5 bis 288,4 pm nur wenig kürzer als der Sb–Sb-Abstand innerhalb der Sechsecknetze in der Elementstruktur von 290,8 pm. Der Sb–Sb-Abstand in der Mitte der Kette ist mit 300,6 pm gedehnt, ist aber noch deutlich kürzer als der kürzeste Sb–Sb-Abstand zwi-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Herbert Schäfer.

Tab. I. Die kristallographischen Daten der Verbindung Ba₂Sb₃ (Standardabweichungen in Klammern, U-Werte in pm²). Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als: $(-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} + \dots))$.

Kristallsystem:	monoklin, P2 ₁ /c (Nr. 14)								
Gitterkonstanten (pm):	$a = 693,4(3)$, $b = 1345,3(6)$, $c = 1581,7(6)$, $\beta = 90,25(15)^\circ$								
Zahl der Formeleinheiten:	8								
Volumen der EZ (pm ³):	$1475,44 \cdot 10^6$								
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ (l/cm):	207,76								
Dichte röntg. (g/cm ³)	5,76								
Quelle der zur Rechnung verwendeten Atomformfaktoren: Internationale Tabellen									
Atomparameter	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ba(1) auf 4e	0,7522(3)	0,1227(1)	0,9921(1)	153(8)	90(8)	109(8)	12(6)	-22(6)	15(7)
Ba(2) auf 4e	0,2509(3)	0,3737(1)	0,9924(1)	146(8)	98(8)	127(8)	8(7)	-38(6)	9(7)
Ba(3) auf 4e	0,0241(3)	0,2728(1)	0,2387(1)	129(8)	71(8)	141(8)	1(6)	-9(6)	-15(6)
Ba(4) auf 4e	0,5267(3)	0,0246(1)	0,7553(1)	132(8)	81(8)	142(8)	9(6)	-48(6)	-10(6)
Sb(1) auf 4e	0,7402(3)	0,3664(2)	0,0708(1)	145(10)	80(9)	166(10)	22(8)	1(7)	7(7)
Sb(2) auf 4e	0,4929(3)	0,2291(2)	0,1590(1)	137(9)	87(9)	126(9)	0(7)	-19(7)	8(7)
Sb(3) auf 4e	0,5900(3)	0,2950(2)	0,8352(1)	151(10)	72(9)	148(10)	20(7)	3(7)	31(7)
Sb(4) auf 4e	0,8982(3)	0,0481(2)	0,3423(1)	168(10)	88(9)	127(9)	6(7)	-58(7)	-21(8)
Sb(5) auf 4e	0,0025(3)	0,4785(2)	0,6679(1)	125(9)	72(9)	133(9)	25(7)	-33(7)	-9(7)
Sb(6) auf 4e	0,2416(3)	0,1161(2)	0,9202(1)	150(10)	63(9)	203(10)	-33(8)	-60(8)	1(7)
R-Wert:	0,100								
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe:	4306								
Zahl der Reflexe mit $F^2 \leq 2\sigma F^2$:	620								
Zahl der verfeinerten Parameter:	91

Abb. 1. Das Sb₆-Kettenanion im Ba₂Sb₃ (Atomabstände in pm, Winkelangaben in °).

schen den Netzen im Element (335,5 pm). Diese Aufweitung ist verständlich aus der Ableitung dieser Struktur von der hypothetischen AB₂-Grundstruktur, die nach [3] in der Raumgruppe P4₂/mmc beschrieben werden kann. In dieser Basisstruktur liegt ein Sb-Gerüst vor, in dem jedes Sb-Atom von 6 Ba-Atomen in Form eines trigonalen Prismas umgeben ist. Über den Viereckseiten dieser Prismen sitzt jeweils ein weiteres Sb-Atom. Diese Prismen sind parallel zueinander zu Doppelschichten angeordnet, die als Ausschnitte aus der AlB₂-Struktur interpretiert werden können und die längs der tetragonalen Achse jeweils um 90° gedreht übereinander gesetzt sind. Aus dieser Grundstruktur entsteht die Atom-anordnung des Sr₂Sb₃, wenn ein Viertel der trigonalen Ba-Prismen gesetzmäßig unbesetzt bleibt. Sowohl durch die dadurch erzeugten Lücken als auch durch Verschieben der Sb-Atome aus den Zentren der anderen Prismen und deren Verzerrung wird der Sb-Verband teilweise aufgebrochen. Andererseits werden aber auch über leere Prismen hinweg wieder neue Bindungen geknüpft. Es resultieren schließlich die bereits beschriebenen Sb₆-Kettenstücke. Diese strukturelle Ableitung ist in der Abb. 2 schematisch

Abb. 2. Ableitung der Sr_2Sb_3 -Struktur von der hypothetischen AB_2 -Mutterstruktur nach [3].

dargestellt. Die in dieser Abbildung eingezeichnete idealisierte Elementarzelle des Ba_2Sb_3 geht mit nur geringfügigen Verzerrungen in die gefundene Zelle des Ba_2Sb_3 über. Die lange Sb–Sb-Bindung in der Mitte der 6-Kette ergibt sich aus der Neuknüpfung einer Bindung über ein leeres Prisma hinweg. Die Atomabstände der nächsten Nachbarn um die Ba-Atome errechnen sich für Ba–Ba zwischen 426,2 und 465,4 pm und für Ba–Sb zwischen 346,1 und 375,9 pm. Die Koordinationszahlen weichen, bedingt durch die Ausbildung von Leerstellen und der damit verbundenen Verzerrungen im ehemaligen Sb-Gerüst, vom Idealwert 12 ab. Sie ergeben sich zu 9–12. Die ursprünglich trigonal prismatische Umge-

bung der Sb-Atome mit Ba-Atomen bleibt, wenn auch mit stark schwankenden Sb–Ba-Abständen, erhalten. Von den vorher 3 Sb-Atomen um die Äquatorebene der Prismen verbleiben je nach Position im Sb_6 -Kettenstück nur noch 2 bzw. 1 Nachbar. Als nächster Sb–Sb-Abstand zwischen unterschiedlichen Kettenstücken errechnet sich ein Wert von 366,9 pm.

Die Ausbildung der 6-Kette mit der langen Mittelbindung wurde bisher neben dem hier beschriebenen Ba_2Sb_3 nur noch bei den Antimoniden Sr_2Sb_3 und Eu_2Sb_3 [3, 5, 6] beobachtet. Der Größe der Kationen entsprechend sind die Bindungsabstände in der Kette des Ba_2Sb_3 am stärksten aufgeweitet. Im Ge-

gensatz zum Übergang vom Ca_2As_3 zum Sr_2Sb_3 oder Eu_2Sb_3 kann die Sr_2Sb_3 -Struktur durch Dehnung der Sb–Sb-Bindungen die Auswirkungen der vergrößerten Ba-Prismen ausgleichen, ohne daß ein neues Verknüpfungsmotiv in der Sb-Teilstruktur der AB_2 -Grundstruktur notwendig wird.

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

-
- [1] K. Deller und B. Eisenmann, Z. Naturforsch. **31b**, 1023 (1976).
[2] B. Eisenmann, Z. Naturforsch. **34b**, 1162 (1979).
[3] R. Nesper und H. G. v. Schnering, Tschemaks Min. Petr. Mitt. **32**, 195 (1983).
[4] G. Sheldrick, SHEL-X-76-Programmsystem, Univ. Cambridge, Cambridge, England 1976, unveröffentlicht.
[5] M. Wittmann, W. Schmettow, D. Sommer, W. Baumhofer und H. G. v. Schnering, 6. Int. Conf. Solid Compounds Transition Elements, Abstracts Po III, 20, Stuttgart 1979.
[6] G. Chapuis, F. Hulliger und R. Schmelzer, J. Solid State Chem. **31**, 59 (1980).