Selenoantimonate(V):

Darstellung und Struktur von Na_3SbSe_4 , K_3SbSe_4 und $[\text{Ba}(\text{en})_4]_2[\text{Ba}(\text{en})_3](\text{SbSe}_4)_2$

Selenoantimonates(V):

Preparation and Crystal Structure of Na_3SbSe_4 , K_3SbSe_4 and $[\text{Ba}(\text{en})_4]_2[\text{Ba}(\text{en})_3](\text{SbSe}_4)_2$

Brigitte Eisenmann* und Roland Zagler

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt,
Abteilung Anorganische Chemie II, Hochschulstraße 10, D-6100 Darmstadt

Z. Naturforsch. **44b**, 249–256 (1989); eingegangen am 24. Oktober 1988

Selenoantimonates, Preparation, Crystal Structure

The crystal structures of Na_3SbSe_4 , K_3SbSe_4 and $[\text{Ba}(\text{en})_4]_2[\text{Ba}(\text{en})_3](\text{SbSe}_4)_2$ contain isolated tetrahedral anions SbSe_4^{3-} , which are the first examples of selenoantimonates(V). Na_3SbSe_4 (space group $\text{I}\bar{4}3\text{m}$, $a = 750.1(2)$ pm, $Z = 2$) is an isotype of the $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ -structure type; K_3SbSe_4 (space group $\text{R}\bar{3}\text{c}$, $a = 1137.5(4)$ pm, $c = 1359.6(4)$ pm, $Z = 6$) forms a slightly distorted variant. In the crystal structure of $[\text{Ba}(\text{en})_4]_2[\text{Ba}(\text{en})_3](\text{SbSe}_4)_2$ (space group $\text{P}2_1$, $a = 965.8(4)$ pm, $b = 1764.8(8)$ pm, $c = 1463.2(6)$ pm, $\beta = 90.8(1)^\circ$, $Z = 2$) the cations are in six- and eight-fold coordinations by the bidentate ligands.

Die Verbindungsklasse der Alkali- und Erdalkalthioantimonate weist sowohl Vertreter mit isolierten ψ -tetraedrischen Anionen SbS_3^{3-} [1–5], wie auch solche mit Tetraederanionen SbS_4^{3-} auf [6, 7]. In der Reihe der bisher bekannten Selenoantimonate waren mit den Verbindungen $[\text{Ba}(\text{en})_2]_3(\text{SbSe}_3)_2$ und $\text{Ba}_4\text{Sb}_4\text{Se}_{11}$ lediglich Beispiele bekannt, in denen isolierte ψ -tetraedrische Anionen vorliegen [8, 4]. Im Rahmen unserer präparativen und strukturellen Untersuchungen an höheren Chalkogeno-Homologen der Antimonate konnten wir nun die ersten Selenoantimonate(V) darstellen und strukturell charakterisieren.

Darstellung

Zur Synthese der Verbindungen wurde von stöchiometrischen Anteilen der Elemente ausgegangen, die direkt oder in Ethylendiamin umgesetzt wurden. Die Verbindungen sind außerordentlich luft- und feuchtigkeitsempfindlich und wurden daher unter trockenem Stickstoff in einem Handschuhkasten gehandhabt.

a) Na_3SbSe_4

Die Elemente wurden unter trockenem Argon eingewogen, die Gesamtmasse der Probe betrug ca. 3 g.

* Sonderdruckanforderungen an Dr. Brigitte Eisenmann.
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932–0776/89/0300–0249/\$ 01.00/0

Als Reaktionsgefäß diente eine Quarzglasampulle, deren Innenwandung zum Schutz gegen die Alkalischnmelze mit Pyrokohlenstoff beschichtet war. Die evakuierte, abgeschmolzene Probe wurde zunächst mit 30°C/h auf 300°C , dann mit 60°C/h auf 700°C erhitzt und anschließend innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Ampulle wurde unter trockenem Stickstoff geöffnet; der metallisch glänzende Regulus enthielt spröde, dunkelgelbe Kristalle. Zur Strukturbestimmung wurden quaderförmige Einkristalle in Röntgenkapillaren eingeschmolzen.

b) K_3SbSe_4 , $[\text{Ba}(\text{en})_4]_2[\text{Ba}(\text{en})_3](\text{SbSe}_4)_2$

Die Synthese der Kalium- bzw. Bariumverbindung erfolgte in Ethylendiamin. Hierzu wurden 0,6342 g K (16,2 mmol) bzw. 1,2703 g Ba (9,25 mmol) jeweils in ca. 25 ml über CaH_2 getrocknetem, frisch destilliertem Ethylendiamin gelöst. Die klaren, dunkelblauen Lösungen wurden mit elementarem Antimon und Selen in stöchiometrischen Anteilen versetzt, wobei in beiden Fällen schmutziggüne Suspensionen entstanden. Zur vollständigen Umsetzung wurde jeweils etwa 24 h unter Rückfluß erhitzt ($T = 116,5^\circ\text{C}$), bis klare, intensiv gelblichgrün gefärbte Lösungen entstanden waren. Aus diesen kristallisierten beim Abkühlen in einem Thermostaten (5°C/h) im Falle der Bariumverbindung orangegelbe, durchsichtige, äußerst dünne (ca. 0,01 mm Durchmesser) Nadelchen von $[\text{Ba}(\text{en})_4]_2[\text{Ba}(\text{en})_3](\text{SbSe}_4)_2$, die in Vor-

zugsrichtung wie auch senkrecht dazu häufig verwachsen waren. Im Falle der Kaliumverbindung entstanden in einer noch nicht näher charakterisierten, mikrokristallinen Matrix honiggelbe, vielblättrige, isometrische Einkristalle von K_3SbSe_4 mit ca. 0,01–0,1 mm Durchmesser. Zur Strukturanalyse wurden von beiden Verbindungen geeignete Einkristalle in Markröhrchen eingeschmolzen.

Strukturbestimmungen

Mit Hilfe von Weißenberg- (CuK_α) bzw. Precessionaufnahmen (MoK_α) wurden Laueklassen und Auslöschungsbedingungen bestimmt. Die Gitterkonstanten wurden jeweils mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (PW 1100, MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator) aus den Winkelwerten von 25 zentrierten Reflexen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt und zur Strukturbestimmung die Intensitäten einer geeigneten

Tab. I. Die kristallographischen Daten der Verbindung Na_3SbSe_4 (Standardabweichungen in Klammern, U-Werte in pm^2). Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als: $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$.

Kristallsystem	kubisch			
Raumgruppe	I43m, Nr. 217			
Gitterkonstanten [pm]	$a = 750,1(2)$			
Volumen der EZ [pm^3]	$422,04 \cdot 10^6$			
Zahl der Formeleinheiten	2			
Dichte, röntg. [$g\ cm^{-3}$]	4,07			
	x	y	z	U_{eq}
Na1 auf 6b	0	1/2	1/2	658(133)
Sb1 auf 2a	0	0	0	67(8)
Se1 auf 8c	0,1902(3)	0,1902(3)	0,1902(3)	201(10)
R-Wert	0,065			
Quelle der zur Rechnung benutzten Atomformamplituden	International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England (1974)			
Datensammlung	Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100, Graphitmonochromator, MoK_α -Strahlung ($\lambda = 71,07\ pm$), $\omega-2\theta$ -scan, $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, $\mu(MoK_\alpha) = 219,09\ cm^{-1}$			
Datenkorrekturen	Untergrund, LP-Faktor, empirische Absorptionskorrektur [21]			
Datenstatistik	1241 Reflexe gemessen, davon 138 symmetrieunabhängig, die alle zur Verfeinerung herangezogen wurden, 7 verfeinerte Parameter			
Strukturbestimmung	Full-Matrix-Least-Squares-Verfeinerung [20], ausgehend von den Lagereparametern der isotypen Verbindung $(NH_4)_3SbS_4$			

Tab. II. Die kristallographischen Daten der Verbindung K_3SbSe_4 (Standardabweichungen in Klammern, U-Werte in pm^2).

Kristallsystem	trigonal-rhomboedrisch			
Raumgruppe	R3c, Nr. 161			
Gitterkonstanten [pm]	$a = 1137,5(4)$ $c = 1359,6(4)$			
Volumen der EZ [pm^3]	$1523,51 \cdot 10^6$			
Zahl der Formeleinheiten	6			
Dichte, röntg. [$g\ cm^{-3}$]	3,63			
	x	y	z	U_{eq}
K1 auf 18b	0,4724(6)	0,9973(8)	0,9965(7)	462(26)
Sb1 auf 6a	0	0	0	143(6)
Se1 auf 18b	0,1329(2)	0,8964(2)	0,0603(3)	235(9)
Se2 auf 6a	0	0	0,8181(3)	262(12)
R-Wert	0,055			
Datensammlung	$\omega-2\theta$ -scan, $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, $\mu(MoK_\alpha) = 192,75\ cm^{-1}$			
Datenkorrekturen	s. Tab. I			
Datenstatistik	1592 Reflexe gemessen, davon 518 symmetrieunabhängig, 509 F^2 -Werte mit $ F \geq 2,5\ \sigma(F)$ wurden zur Verfeinerung herangezogen, 24 verfeinerte Parameter			
Strukturbestimmung	Statistische Phasenbestimmungsmethoden (Sb, Se) [23], Differenzfouriersynthese (K) [20]			

Tab. III. Die kristallographischen Daten der Verbindung $[Ba(en)_4]_2[Ba(en)_3](SbSe_4)_2$ (Standardabweichungen in Klammern, U-Werte in pm^2). Der isotrope Temperaturfaktor ist definiert als: $\exp[-8\pi^2 \cdot U \cdot \sin^2\theta/\lambda^2]$.

Kristallsystem	monoklin			
Raumgruppe	P2 ₁ , Nr. 4			
Gitterkonstanten [pm, °]	$a = 965,8(4)$ $b = 2764,8(8)$ $c = 1463,2(6)$ $\beta = 90,8(1)$			
Volumen der EZ [pm^3]	$3906,71 \cdot 10^6$			
Zahl der Formeleinheiten	2			
Dichte, röntg. [$g\ cm^{-3}$]	1,66			
	x	y	z	U_{eq}
Ba1	0,1489(4)	0,2165(2)	0,3860(2)	563(23)
Ba2	0,1541(3)	1/2	0,7170(2)	555(20)
Ba3	0,6416(4)	0,2604(2)	0,8890(2)	567(24)
Sb1	0,7362(4)	0,1411(2)	0,3710(3)	515(25)
Sb2	0,2359(4)	0,3436(2)	0,8690(3)	502(25)
Se1	0,7036(7)	0,1970(3)	0,4978(5)	805(51)
Se2	0,7094(8)	0,1839(3)	0,2241(6)	805(50)
Se3	0,9722(6)	0,1048(3)	0,3832(5)	610(42)
Se4	0,5713(6)	0,0718(3)	0,3761(5)	661(45)
Se5	0,4785(6)	0,3724(3)	0,8755(5)	582(41)
Se6	0,0747(6)	0,4114(3)	0,8812(5)	660(45)
Se7	0,2006(8)	0,2854(3)	0,9971(6)	924(58)
Se8	0,1940(7)	0,3021(3)	0,7200(5)	716(45)

Tab. III (Fortsetzung).

	x	y	z	U _{iso}
N1	0,9524(50)	0,8105(19)	0,5136(33)	809(150)
N2	0,0688(58)	0,7835(21)	0,7007(39)	1044(181)
N3	0,6158(43)	0,7705(16)	0,5310(28)	599(121)
N4	0,7018(51)	0,7902(18)	0,7247(34)	845(152)
N5	0,9167(46)	0,6979(17)	0,8097(30)	707(129)
N6	0,6562(62)	0,6655(22)	0,7255(42)	1083(191)
N7	0,6704(45)	0,6556(16)	0,5035(30)	679(130)
N8	0,9214(39)	0,6947(14)	0,4237(26)	492(107)
N9	0,1497(56)	0,5694(21)	0,8740(38)	905(173)
N10	0,3920(50)	0,5013(21)	0,8431(33)	911(153)
N11	0,8450(81)	0,5193(31)	0,7685(52)	1507(271)
N12	0,9439(75)	0,4340(26)	0,6466(48)	1417(251)
N13	0,3354(44)	0,4239(16)	0,6562(30)	598(127)
N14	0,2007(46)	0,4865(17)	0,5264(30)	755(135)
N15	0,8180(50)	0,3355(18)	0,9916(35)	815(147)
N16	0,5702(54)	0,2769(20)	0,0759(36)	920(166)
N17	0,5249(141)	0,1965(50)	0,0009(96)	3181(591)
N18	0,3881(62)	0,2076(24)	0,8291(41)	1137(199)
N19	0,8581(49)	0,2071(19)	0,9958(33)	819(147)
N20	0,8522(78)	0,2017(29)	0,7804(52)	1517(268)
N21	0,5675(44)	0,2718(16)	0,6919(29)	629(124)
N22	0,8131(47)	0,3244(16)	0,7731(31)	724(134)
C1	0,0359(55)	0,8419(21)	0,5696(37)	669(155)
C2	0,1497(56)	0,8178(20)	0,6286(37)	638(156)
C3	0,5685(85)	0,8109(32)	0,5718(58)	1220(273)
C4	0,5656(100)	0,8037(36)	0,6735(69)	1527(338)
C5	0,8423(100)	0,6569(36)	0,8344(62)	1477(323)
C6	0,6978(99)	0,6448(37)	0,8154(64)	1482(326)
C7	0,7034(63)	0,6566(22)	0,4015(41)	767(177)
C8	0,8540(95)	0,6585(34)	0,3823(61)	1418(309)
C9	0,2501(78)	0,5554(28)	0,9505(50)	1007(231)
C10	0,3781(85)	0,5410(30)	0,9133(55)	1188(267)
C11	0,7577(186)	0,4705(69)	0,7656(130)	3069(892)
C12	0,7948(82)	0,4558(29)	0,6734(54)	1099(252)
C13	0,3917(72)	0,4304(26)	0,5684(49)	996(217)
C14	0,2783(85)	0,4419(31)	0,5025(57)	1197(273)
C15	0,7931(73)	0,3292(26)	0,0799(49)	980(219)
C16	0,6451(75)	0,3349(27)	0,1103(49)	952(227)
C17	0,4297(100)	0,1507(39)	0,9513(67)	1568(354)
C18	0,3880(73)	0,1610(27)	0,8476(49)	964(218)
C19	0,9186(76)	0,1732(28)	0,9398(53)	1065(241)
C20	0,9549(79)	0,1823(29)	0,8464(54)	1106(247)
C21	0,6412(59)	0,3091(22)	0,6539(39)	713(167)
C22	0,7922(47)	0,3086(17)	0,6691(31)	447(125)
R-Wert	0,084			
Datensammlung	ω -2 θ -scan, $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 62,42 \text{ cm}^{-1}$			
Datenkorrekturen	s. Tab. I			
Datenstatistik	3930 Reflexe gemessen, davon 3734 symmetrieunabhängig, 3265 F ² -Werte mit $F^2 \geq 2,5\sigma(F^2)$ wurden zur Verfeinerung heran- gezogen, 293 verfeinerte Para- meter			
Strukturbestimmung	Statistische Phasenbestimmungs- methoden (Ba, Sb) [23], Fourier- synthese (Se) [20], Differenzfour- iersynthese (N, C) [20], Full- Matrix-Least-Squares-Verfeine- rung [20], (C, N geblockt)			

ten Zahl von Reflexen vermessen. Nähere Angaben zur Datensammlung und zur Strukturbestimmung finden sich in den Tabellen I–III.

Strukturbeschreibungen

In den Kristallstrukturen von Na₃SbSe₄, K₃SbSe₄ und [Ba(en)₄]₂[Ba(en)₃](SbSe₄)₂ liegen als anionische Baugruppen dem PO₄³⁻ entsprechende SbSe₄³⁻-Anionen vor. Na₃SbSe₄ kristallisiert in der kubischen (NH₄)₃SbS₄-Struktur [6], während K₃SbSe₄ als verzerrte Variante von Na₃SbSe₄ im trigonal-rhomboedrischen Kristallsystem vorliegt. Die Komplexverbindung [Ba(en)₄]₂[Ba(en)₃](SbSe₄)₂ kristallisiert monoklin.

Na₃SbSe₄

In Na₃SbSe₄ (Abb. 1) besetzen die Sb-Atome die Ecken und das Zentrum eines Würfels und sind jeweils von vier auf den Raumdiagonalen gelegenen Se-Atomen ideal tetraedrisch im Abstand von 245,9(4) pm umgeben. Die Summe der kovalenten Tetraederradien nach Pauling beträgt im Vergleich dazu 250 pm [9]. Die Natriumatome sind auf den Kanten- und Flächenmitten positioniert und werden von je vier Selenatomen im näheren Abstand von 307,6(2) pm und vier in deutlich weiterer Entfernung von 358,9(2) pm koordiniert. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Abständen Na–Se in Na₂Se [10] von 295,0 pm, Na₂Se₂ [11] von 306,6 pm bzw. Na₂TeSe₃ [12] von 298,8–304,1–(350,6) pm.

K₃SbSe₄

Im Vergleich zur kubischen Struktur von Na₃SbSe₄ ist die Struktur von K₃SbSe₄ geringfügig rhomboedrisch verzerrt (Abb. 2 und Abb. 3). Die Se–Se-Abstände im SbSe₄³⁻-Anion betragen 247,3(4) pm (1×) und 247,5(4) pm (3×), die Se–Sb–Se-Winkel 109,4(1)° (3×) und 109,6(1)° (3×). Während die Tetraeder in Na₃SbSe₄ längs der Raumdiagonalen in identischer Orientierung aufeinanderfolgen, sind sie in K₃SbSe₄ leicht gegeneinander verdreht (Abb. 3). In beiden Fällen liegen Zentral- und ein Se-Atom auf der polaren dreizähligen Achse. Die Koordination der Kaliumkationen ist deutlich verzerrt. Während in Na₃SbSe₄ 4+4 jeweils gleichlange Abstände Na–Se beobachtet werden, ergeben sich in K₃SbSe₄ in der

Abb. 1. Die Struktur von Na_3SbSe_4 . Abb. 2. Die Struktur von K_3SbSe_4 .

engeren Koordination vier unterschiedliche Abstände im Bereich von 323,2(6)–330,8(6) pm sowie drei weitere von 354,3(6), 378,1(6) und 393,6(6) pm. Damit gut vergleichbare Abstände K–Se finden sich in K_2Se [13] mit 330,0 pm, K_2Se_3 [14], 326,1–345,7 pm bzw. in K_2TeSe_3 mit 328,3–335,1–(368,8) pm [12].

Verglichen mit den Tetraselenoantimonat(V)anionen in den Verbindungen Na_3SbSe_4 und K_3SbSe_4 finden sich in $[\text{Ba}(\text{en})_4]_2[\text{Ba}(\text{en})_3](\text{SbSe}_4)_2$ merklich verzerrte SbSe_4^{3-} -Einheiten. So betragen die Bindungs-

Abb. 3. Projektion der Struktur von K_3SbSe_4 längs $[001]$.

Tab. IV. Vergleich der Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^\circ$) in den bekannten SbS_4^{3-} - und SbSe_4^{3-} -Anionen.

	Gemessene Abstände	Gemessene Winkel	Gemittelter Abstand	Einfachbindungsabstand**	Doppelbindungsabstand**	Bindungsgrad [9]
Verbindung	$\text{Sb}-\text{S}(\text{Se})$	$(\text{Se})\text{S}-\text{Sb}-\text{S}(\text{Se})$	$(\text{Sb}-\text{S}(\text{Se}))_{\text{m}}$	$d_{1,\text{korr.}}$	$d_{2,\text{korr.}}$	n
$(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ [6]	235 (4×)	109,5	235			1,37
Na_3SbS_4 [6]	232 (4×)	109,5	232	244	224	1,52
K_3SbS_4 [6]	232 (4×)	109,5	232			1,52
$\text{Na}_3\text{SbS}_4 \times 9\text{H}_2\text{O}$ [7]	232,6	108,4 (3×)	232,9			1,47
	233,0 (3×)	110,5 (3×)				
$\text{Na}_3\text{SbSe}_4^*$	245,9(4) (4×)	109,5(1)	245,9			1,47
$\text{K}_3\text{SbSe}_4^*$	247,3(4)	109,4(1) (3×)	247,5	257	237	1,39
	247,5(2) (3×)	109,6(1) (3×)				
$[\text{Ba}(\text{en})_4]_2[\text{Ba}(\text{en})_3](\text{SbSe}_4)_2^*$	243,8(9) 244,5(8)	105,8(3)–112,1(3)	246,9			1,42
	246,4(9) 247,6(7)	108,6(3)–110,7(3)				
	249,3(8) 249,2(9)					
	249,5(7) 249,7(10)					

* Diese Arbeit; ** korrigierte $\text{Sb}-\text{S}(\text{Se})$ -Einfach- und Doppelbindungsabstände nach Shoemaker/Stevenson [18].

Abb. 4. Die Struktur von $[\text{Ba}(\text{en})_4]_2[\text{Ba}(\text{en})_3](\text{SbSe}_4)_2$.

Abb. 5. Ausschnitt aus der Struktur von $[\text{Ba}(\text{en})_4]_2[\text{Ba}(\text{en})_3](\text{SbSe}_4)_2$.

abstände der auf zwei unterschiedlichen kristallographischen Lagen befindlichen Sb-Atome zu den je vier umgebenden Se-Atomen 243,8(10)–249,5(10) pm bzw. 244,5(10)–249,7(10) pm, die Bindungswinkel variieren im Bereich von 105,8(3)–112,1(3)° bzw. 108,6(3)–110,7(3)° (Tab. IV). Die Koordination der Bariumatome ist in Abb. 5 als Ausschnitt aus der in Abb. 4 gezeigten Gesamtstruktur wiedergegeben. Deutlich zu erkennen ist in dieser Darstellung eine kettenartige Anein-

anderreihung von Baueinheiten mit der Abfolge $[\text{Ba}(\text{en})_4]^{2+}-\text{SbSe}_4^{3-}-[\text{Ba}(\text{en})_3]^{2+}-\text{SbSe}_4^{3-}-[\text{Ba}(\text{en})_4]^{2+}$. Neben einer achtfachen Koordination durch vier Ethylendiamin-Moleküle als Chelatliganden ist den beiden endständigen $[\text{Ba}(\text{en})_4]^{2+}$ -Einheiten der Barium-Lagen Ba1 und Ba3 jeweils noch ein weiteres Se-Atom im Abstand von 353,0(9) bzw. 348,0(9) pm zugeordnet. Das Barium-Atom Ba2 der mittleren $[\text{Ba}(\text{en})_3]^{2+}$ -Einheit wird einerseits chelatartig von drei en-Molekülen, andererseits von drei weiteren Selen-Atomen im Abstand von 346,1(9)–355,6(9) pm koordiniert, wobei die drei en-Moleküle im Sinne eines „Äquators“ angeordnet sind, so daß die drei Selen-Atome jeweils optimale Kontakte zum zentralen Bariumatom ausbilden können. Im Vergleich dazu werden als Ba–Se-Abstände in BaSe [15]: 330 pm, in BaSe₂ [16]: 328–336 pm, in BaSe₃ [16]: 336–345 pm und in $[\text{Ba}(\text{en})_{3,5}]\text{TeSe}_3$ [17]: 348,1 pm gemessen. Die Ba–N-Abstände variieren in einem relativ weiten Bereich von 266,9–314,6 pm, sie liegen jedoch im Rahmen der Bindungslängen, die in vergleichbaren kationischen Ba–en-Komplexen beobachtet werden. Die Ba–Se-Abstände zu benachbarten Fünfeinheiten sind größer als 537 pm, es findet also in einem kleinen Bereich der Struktur bereits Ladungsausgleich statt, so daß eine Quasi-Molekülstruktur resultiert.

In Tab. IV sind die Bindungsabstände und Winkel der SbSe_4^{3-} -Anionen untereinander und mit den entsprechenden Werten der Thioanionen SbS_4^{3-} verglichen. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der mittleren Bindungslängen Sb–S bzw. Sb–Se. Gemessen am Einfachbindungsabstand beobachtet man auch bei Berücksichtigung der Elektronegativitätsdifferenz nach [18] bei den SbS_4^{3-} - wie bei SbSe_4^{3-} -Anionen eine deutliche Bindungsverkürzung, die man als d_π – p_π -Doppelbindungsanteil interpretieren kann. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei den Thiosilikaten, -germanaten und -stannaten und deren höheren Homologen ist der Doppelbindungsanteil im Mittel bei den Thioanionen größer als bei den Selenoanionen.

Herrn Prof. Dr. R. Kniep danken wir für anregende Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt danken wir für ihre Unterstützung.

- [1] H. Sommer und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430**, 43 (1977).
- [2] H. A. Graf und H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **414**, 220 (1975).
- [3] G. Cordier und H. Schäfer, *Rev. Chim. Mineral.* **18**, 218 (1981).
- [4] G. Cordier, R. Cook und H. Schäfer, *Angew. Chem.* **92**, 310 (1980). G. Cordier, R. Cook und H. Schäfer, *Rev. Chim. Mineral.* **17**, 1 (1980).
- [5] W. Dörrscheidt und H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **36b**, 410 (1981).
- [6] H. A. Graf und H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **425**, 67 (1976).
- [7] A. Grund und A. Preisinger, *Acta Crystallogr.* **B35**, 19 (1979).
- [8] K.-Th. König, B. Eisenmann und H. Schäfer, *Rev. Chim. Mineral.* **21**, 640 (1984).
- [9] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim (1962).
- [10] E. Zintl, A. Harder und B. Dauth, *Z. Elektrochem. Angew. Physik. Chem.* **40**, 588 (1934).
- [11] H. Föppl, E. Busmann und F.-K. Frorath, *Z. Anorg. Chem.* **314**, 12 (1962).
- [12] R. Zagler und B. Eisenmann, *Z. Kristallogr.* **183**, 193 (1988).
- [13] W. Klemm, H. Sodomann, P. Langmesser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **241**, 281 (1939).
- [14] P. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **432**, 167 (1977).
- [15] E. Miller, K. Komarek und I. Cadoff, *Trans. AIME* **218**, 978 (1960).
- [16] F. Hulliger und T. Siegrist, *Z. Naturforsch.* **36b**, 14 (1981).
- [17] B. Eisenmann und R. Zagler, *Z. Kristallogr.* **185**, 473 (1988).
- [18] V. Shoemaker und D. P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 37 (1941).
- [19] Weitere Angaben zu den Strukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53615, der Autoren und des Zeitschriftenzitats bezogen werden.
- [20] G. Sheldrick, *SHELX-76* Programmsystem, Univ. Cambridge, Cambridge, England (1976), unveröffentlicht.
- [21] DIFABS: An Empirical Method for Correcting Diffractometer Data for Absorption Effects, N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A39**, 158 (1983).
- [22] SHELXS-86, G. M. Sheldrick in „Crystallographic Computing 3“, G. M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard, pp. 175–189, Oxford University Press (1985).
- [23] P. Main, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq und M. M. Woolfson, University of York, York, England (1978). Multan 78, A system of computer programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray diffraction data, in Kombination mit XMY 84; T. Debardeemaeker und M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr.* **A39**, 193 (1983).