Verbindungen mit Pentelid-Hanteln M_2: $A^{I}_{11}M_6$ und $A^{II}_{11}M_{10}$ (A = Rb, Cs, Ba; M = Sb, Bi)

Compounds with Pentelide Dumbbells M_2: $A^{I}_{11}M_6$ and $A^{II}_{11}M_{10}$ (A = Rb, Cs, Ba; M = Sb, Bi)

Franziska Emmerling, Nina Längin, Frank Pickhard, Marco Wendorff, and Caroline Röhr

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-79104 Freiburg, Deutschland

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. C. Röhr. E-mail: caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de

Z. Naturforsch. **59b,** 7 – 16 (2004); eingegangen am 21. Oktober 2003

The new ternary alkali pentelides $A_{11}M_6$ (A = Rb, Cs; M = Sb/Bi) all contain non electron-precise isolated dumbbells statistically composed of Sb/Bi. Their phase ranges as determined from single crystal data were found to be on the Sb-rich side of the overall composition $A_{11}Sb_{6-x}Bi_x$ in the case of the Rb compound (*i. e.* $Rb_{11}Sb_{5.4}Bi_{0.6}$: orthorhombic *Immm*, a = 766.7(3), b = 1052.2(3), c = 1732.7(6) pm, Z = 4, $R1$ = 0.0554), and on the Bi-rich side of the overall composition $A_{11}Sb_{6-x}Bi_x$ in the case of A = Cs (*i.e.* $Cs_{11}Sb_{1.6}Bi_{4.4}$). In the series of known alkaline earth compounds $A_{11}M_{10}$, containing pentelide dumbbells among isolated Zintl anions, a redetermination of the structure of $Ba_{11}Sb_{10}$ (orthorhombic, *Immm*, a = 1265.3(2), b = 1316.1(3), c =1947.2(5) pm, Z = 4, $R1$ = 0.0724) shows, that it represents a distorted variant of the tetragonal $Ho_{11}Ge_{10}$ structure type. This distortion is not only of crystallographic importance, as it results in a major change in the nature of the anions and their bonding, which is supported by DFT band-structure calculations. Likewise, the Zintl phase $BaSb_2$ (monoclinic, $P2_1/m$, a = 1167.9(9), b = 438.1(5), c = 1257.1(9) pm, β = 100.53(2)°, Z = 6, $R1$ = 0.0648) crystallizes with a superstructure of the $CaSb_2$-type previously reported.

Key words: Bismuthides, Antimonides, Zintl Phases

Einleitung

Die binären Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle (A) mit den schweren Pentelen (M) Antimon und Bismut gehören zwar überwiegend zur Verbindungsklasse der Zintl-Phasen, besonders bei den Pentel-ärmeren Verbindungen treten jedoch zum Teil auch interessante Abweichungen von der einfachen Strukturchemie der elektronenpräzisen Zintl-Phasen auf.

Hier reichen die bekannten Polyanionen von isolierten Ionen M^{3-} (in den Zintl-Phasen A^{I}_3M) über verschiedene, nur z. T. elektronenpräzise Hanteln und Kettenstücke bis hin zu Selen-isosteren, d. h. wiederum elektronenpräzisen Ketten M^- (in den Zintl-Phasen $A^{I}M$ bzw. $A^{II}M_2$):

Die A-reichsten Phasen der Systeme A^{I}–M sind die inzwischen gut untersuchten Zintl-Phasen A_3M mit Edelgas-isosteren isolierten Anionen M^{3-} [1 – 5]. Bei den zunächst als A^{II}_2M beschriebenen Verbindungen mit isolierten Pentelidionen handelt es sich dagegen um Oxidpentelide A_4M_2O, bei $A^{II}_5M_3$ um Hydridpentelide $A^{II}_5M_3H$ [6]. Aufgrund kristallographischer Probleme bleiben Unsicherheiten in der Zusammensetzung der als $A^{II}_{16}M_{11}$ mit isolierten M^{3-}-Ionen beschriebenen Erdalkalimetallpentelide [7].

Halogen-isostere 14e$^-$-Hanteln $Sb_2{}^{4-}$ sind in binären Alkalimetallverbindungen bisher lediglich in Cs_4Sb_2 [8] bekannt. Die Bismutide mit isolierten Hanteln haben dagegen die Zusammensetzung A_3Bi_2 und enthalten damit nicht elektronenpräzise Radikal-Anionen $[Bi_2]^{3-}$ mit 13 Valenzelektronen, die gegenüber Einfachbindungen deutlich verkürzte Bi-Bi-Abstände aufweisen [5, 9]. Die neuen, im folgenden beschriebenen gemischten Pentelide $A^{I}_{11}M_6$ (A^{I} = Rb, Cs; M = Sb/Bi) liegen bezüglich der Zusammensetzung zwischen dem Antimonid (A_4M_2) und den Bismutiden (A_3M_2) und enthalten damit ebenfalls nicht elektronenpräzise isolierte Pentelid-Hanteln.

Von den Erdalkalimetallen ist mit Ba_5Sb_4 [10] eine elektronenpräzise Zintl-Phase bekannt, in deren Kristallstruktur gemäß $A^{II}_5[M_2][M]_2$ isolierte Pentelid-Ionen M^{3-} neben Hanteln $[M_2]^{4-}$ vorliegen. Die Erdalkalimetallverbindungen $A_{11}M_{10}$ enthalten ebenfalls

0932–0776 / 04 / 0100–0007 $ 06.00 © 2004 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 1 Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung der Titelverbindungen.

		$Ba_{11}Sb_{10}$	$Rb_{11}Sb_{5.4}Bi_{0.6}$	$BaSb_2$
Kristallsystem		orthorhombisch		monoklin
Raumgruppe		*Immm*, Nr. 71		$P2_1/m$, Nr. 11
Gitterkonstanten	*a*	1265.3(2)	766.7(3)	1167.9(9)
[pm,°]	*b*	1316.1(3)	1052.2(3)	438.1(5)
	c	1947.2(5)	1732.7(6)	1257.1(9)
	β			100.53(2)
Volumen der EZ [10^6 pm^3]		3242.5(9)	1397.8(8)	632.5(8)
Z		8	4	6
Dichte (röntgenogr.) [g/cm^3]		5.589	4.073	5.999
Diffraktometer		Nonius Kappa CCD	Bruker AXS CCD	
		Mo-K$_\alpha$-Strahlung, Graphitmonochromator		
Absorptionskoeffizient $\mu_{Mo-K\alpha}$ [mm^{-1}]		21.26	27.39	21.71
θ-Bereich [°]		1.9 – 25.0	2.5 – 28.7	1.6 – 25.0
Zahl der gemessenen Reflexe			4285	3173
Zahl der unabhängigen Reflexe		1611	977	1267
R_{int}			0.0912	0.0492
Korrekturen		Lorentz, Polarisation, Absorption		
		Multi-Scan [41]	[42]	
Strukturbestimmung		SHELXS-97 [27]		
Verfeinerung		SHELXL-97 [29]		
Zahl der freien Parameter		67	31	55
Goodness-of-fit on F^2		1.187	0.857	1.133
R-Werte (für Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$)	*R*1	0.0724	0.0554	0.0648
	*wR*2	0.2281	0.1352	0.1614
R-Werte (alle Daten)	*R*1	0.0732	0.1042	0.0867
	*wR*2	0.2285	0.1441	0.1864
Restelektronendichte [e$^- \cdot 10^{-6}$ pm^{-3}]		4.4/−3.0	2.6/−1.8	2.7/−3.5

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter [pm^2] in der Kristallstruktur von $Ba_{11}Sb_{10}$.

Atom	Wyckhoff-Lage	*x*	*y*	*z*	$U_{äquiv.}$
Sb(1)	4*i*	0	0	0.3847(2)	211(10)
Sb(2)	4*j*	$\frac{1}{2}$	0	0.2458(2)	156(9)
Sb(3)	4*h*	0	0.3482(3)	$\frac{1}{2}$	167(9)
Sb(4)	4*f*	0.1145(4)	$\frac{1}{2}$	0	193(10)
Sb(5)	16*o*	0.21374(17)	0.21135(17)	0.18437(10)	178(6)
Sb(6)	8*n*	0.1097(3)	0.1291(3)	0	271(9)
Ba(1)	8*l*	0	0.3232(2)	0.10958(14)	199(7)
Ba(2)	4*i*	0	0	0.1502(2)	228(10)
Ba(3)	8*l*	0	0.2524(2)	0.31332(14)	182(7)
Ba(4)	8*m*	0.3273(2)	0	0.09990(14)	187(7)
Ba(5)	8*m*	0.2499(2)	0	0.30527(14)	206(7)
Ba(6)	8*n*	0.3246(3)	0.3344(2)	0	281(8)

diese beiden Anionensorten nebeneinander. Sie kristallisieren im tetragonalen $Ho_{11}Ge_{10}$-Strukturtyp, der für Valenzelektronenzahlen/FE von 72 (z. B. $Ba_{11}Sb_{10}$) über 73 (z. B. $Ho_{11}Ge_{10}$) bis hin zu 74 (z. B. $Hf_{11}Ga_{10}$) stabil ist. Bei einer formal ionischen Zerlegung ergeben sich für die Pentelide mit 72 VE/FE [11 – 13]

Tab. 3. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung $Ba_{11}Sb_{10}$.

Atome	Abstand	Hfk.	CN	Atome	Abstand	Hfk.	CN
Sb(1) - Ba(5)	352.0(4)	2x		Sb(2) - Ba(5)	337.0(3)	2x	
- Ba(3)	360.0(3)	2x		- Ba(3)	345.6(3)	2x	
- Ba(6)	383.6(4)	4x		- Ba(4)	358.5(4)	2x	
- Ba(2)	456.7(6)		8+1	- Ba(1)	365.3(4)	2x	8
Sb(3) - Ba(6)	327.1(4)	2x		Sb(4) - Sb(4)	289.8(9)		
- Ba(4)	354.3(3)	4x		- Ba(6)	343.7(5)	2x	
- Ba(3)	384.8(3)	2x	8	- Ba(1)	347.4(3)	4x	
				- Ba(5)	416.2(3)	2x	1+8
Sb(5) - Sb(5)	290.0(4)			Sb(6) - Sb(6)	277.7(7)		
- Ba(1)	340.6(3)			- Sb(6)	339.7(8)		
- Ba(4)	353.6(3)			- Ba(1)	360.6(4)	2x	
- Ba(3)	365.4(2)			- Ba(2)	365.6(4)	2x	
- Ba(5)	367.3(3)			- Ba(4)	377.4(4)	2x	
- Ba(3)	373.0(3)			- Ba(6)	383.3(5)		2+7
- Ba(5)	383.2(2)						
- Ba(2)	393.6(2)						
- Ba(6)	418.1(3)		1+8				
Ba(1) - Sb(5)	340.6(3)	2x		Ba(2) - Sb(6)	365.6(4)	4x	
- Sb(4)	347.4(3)	2x		- Sb(5)	393.6(2)	4x	8
- Sb(6)	360.6(4)	2x					
- Sb(2)	365.3(4)		7				
Ba(3) - Sb(2)	345.6(3)			Ba(4) - Sb(5)	353.6(3)	2x	
- Sb(1)	360.0(3)			- Sb(3)	354.3(3)	2x	
- Sb(5)	365.4(2)	2x		- Sb(2)	358.5(4)		
- Sb(5)	373.0(3)	2x		- Sb(6)	377.4(4)	2x	7
- Sb(3)	384.8(3)		7				
Ba(5) - Sb(2)	337.0(3)			Ba(6) - Sb(3)	327.1(4)		
- Sb(1)	352.0(4)			- Sb(4)	343.7(4)		
- Sb(5)	367.3(2)	2x		- Sb(6)	383.3(5)		
- Sb(5)	383.2(2)	2x		- Sb(1)	383.6(4)	2x	
- Sb(4)	416.2(3)		7	- Sb(5)	418.1(3)	2x	7

als Bauelemente pro doppelter Formeleinheit gemäß $A_{22}[M]_8^{3-}[M_2]_4^{4-}[M_4]^{4-}$ neben den isolierten Pentelidionen M^{3-} und elektronenpräzisen Hanteln $[M_2]^{4-}$ auch planarquadratische Anionen M_4^{4-}. Die in der Literatur beschriebenen Strukturbestimmungen dieser Phasen zeigen allerdings – besonders für die Atome des $[M_4]$-Rings – ungewöhnliche anisotrope Temperaturfaktoren und die M-M-Abstände sind mit der genannten ionischen Zerlegung nicht konsistent. Die in dieser Arbeit beschriebene Neubestimmung der Kristallstruktur von $Ba_{11}Sb_{10}$ sowie die Bandstrukturrechnung auf DFT-Niveau zeigen, daß eine Überstrukturvariante der berichteten Struktur vorliegt, die mit einer gravierenden Änderung der Pentel-Bauelemente und der Bindungsverhältnisse verknüpft ist.

Im Zusammensetzungsbereich zwischen den beschriebenen Verbindungen und den Zintl-Phasen mit M^--Ketten (s. u.) sind neben weiteren elektronen-

Tab. 4. Gegenüberstellung der Lageparameter des tetragonalen $Ho_{11}Ge_{10}$- und des orthorhombischen $Eu_{11}As_{10}$-Typs.

$Ho_{11}Ge_{10}$-Typ $I4/mmm$							$Eu_{11}As_{10}$-Typ $Immm$					
M(1)	4*e*	0	0	*z*	$z = 0.3848$	⟶	M(1)	4*i*	0	0	*z*	$z = 0.3847$
M(2)	4*d*	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$		⟶	M(2)	4*j*	$\frac{1}{2}$	0	*z*	$z = 0.2458$
M(3)	8*j*	*x*	$\frac{1}{2}$	0	$x = 0.1332$	⟶	M(3)	4*h*	0	*x*	$\frac{1}{2}$	$x = 0.3482$
						↘	M(4)	4*f*	*x*	$\frac{1}{2}$	0	$x = 0.1145$
M(5)	16*m*	*x*	*x*	*z*	$x = 0.2126$; $z = 0.1841$	⟶	M(5)	16*o*	*x*	*y*	*z*	$x = 0.2137$; $y = 0.2114$; $z = 0.1844$
M(6)	8*h*	*x*	*x*	0	$x = 0.1185$	⟶	M(6)	8*n*	*x*	*y*	0	$x = 0.1097$; $y = 0.1291$
A(1)	16*n*	0	*x*	*z*	$x = 0.3255$; $z = 0.1050$	⟶	A(1)	8*l*	0	*y*	*z*	$y = 0.3232$; $z = 0.1096$
						↘	A(4)	8*m*	*x*	0	*z*	$x = 0.3273$; $z = 0.0999$
A(2)	16*n*	0	*x*	*z*	$x = 0.2512$; $z = 0.3095$	⟶	A(3)	8*l*	0	*y*	*z*	$y = 0.2524$; $z = 0.3133$
						↘	A(5)	8*m*	*x*	0	*z*	$x = 0.2499$; $z = 0.3053$
A(3)	4*e*	0	0	*z*	$z = 0.1504$	⟶	A(2)	4*i*	0	0	*z*	$z = 0.1502$
A(4)	8*h*	*x*	*x*	0	$x = 0.3297$	⟶	A(6)	8*n*	*x*	*y*	0	$x = 0.3246$; $y = 0.3344$

präzisen Zintl-Phasen (wie z. B. den Erdalkalimetallantimoniden $A^{II}_2Sb_3$ mit $[Sb_6]^{8-}$-Kettenstücken) auch Bismutide mit metallischen Packungsstrukturen (wie z. B. Ba_2Bi_3 [14]) sowie mit den Alkalimetallverbindungen $A^{I}_5M_4$ [15, 16] weitere Phasen mit nicht elektronenpräzisen radikalischen Polyanionen (planare Viererkettenstücke $[M_4]^{5-}$) beschrieben.

Die Zintl-Phasen mit schraubenförmigen ($A^{I}M$) bzw. planaren ($A^{II}M_2$) Ketten Selen-isosterer Anionen $[M]^-$ sind in den betrachteten Systemen A^{I}/A^{II}-Sb/Bi inzwischen (mit der Ausnahme der Erdalkalimetall-Bismutide) für alle Elementkombinationen ausführlich untersucht [5, 14, 17 – 26]. Allerdings finden sich auch hier für das Ba-Antimonid $BaSb_2$ [26] wiederum ungewöhnliche Schwingungsellipsoide, die auch für diese Verbindung eine Neubestimmung der Kristallstruktur interessant erscheinen ließen.

Experimenteller Teil

Synthesen

Die Verbindungen $Rb_{11}Sb_{6-x}Bi_x$ bzw. $Cs_{11}Sb_{6-x}Bi_x$ wurden zunächst als Beiprodukte bei Synthesen der Mischkristallreihen $Rb_3Sb_{1-x}Bi_x$ bzw. $Cs_3Sb_{1-x}Bi_x$ erhalten. Die elementaren Alkalimetalle und Pentele (Rb, Cs: Alkali-Metallhandel GmbH, Bonn 99.9 %; Sb: Sigma-Aldrich 99.8 %, Bi: ABCR 99.999 %) wurden im Verhältnis Rb:Sb:Bi wie 4:0.8:0.2 (706.2 mg (8.26 mmol) Rb, 202.1 mg (1.66 mmol) Sb, 85.8 mg (0.41 mmol) Bi) bzw. Cs:Sb:Bi wie 4:0.25:0.75 (680.5 mg (5.12 mmol) Cs, 54.8 mg (0.42 mmol) Sb, 267.5 mg (1.26 mmol) Bi) in Korundfingertiegeln unter Schutzgasatmosphäre bei 740 °C, d. h. oberhalb der Schmelzpunkte der Verbindungen A_3M (A = Rb, Cs, M = Sb, Bi), zur Reaktion gebracht. Die Proben wurden bei dieser Temperatur dem Ofen entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch den gegenüber der Zielzusammensetzung eingewogenen Alkalimetallüberschuß wurde der in vorangegangenen Experimenten beobachtete Verlust der Alkalimetalle durch Reaktion mit dem Tiegelmaterial kompensiert. Die schwarzen, metallisch glänzenden, schichtartig auffächernden Kristalle der Verbindungen $A_{11}Sb_{6-x}Bi_x$ lassen sich unter dem Mikroskop gut von den kompakten, muschelige Bruchkanten aufweisenden, ebenfalls schwarz metallisch glänzenden Kristallen der Pentelide A_3M unterscheiden. In allen Fällen ließen sich in den Röntgenpulverdiagrammen der Probenquerschnitte (Transmissions-Pulverdiffraktometersystem Fa. Stoe & Cie, Darmstadt, Mo-K_α-Strahlung. Graphit-Monochromator) die Reflexe der Zielverbindungen $Rb_{11}Sb_{6-x}Bi_x$ bzw. $Cs_{11}Sb_{6-x}Bi_x$ neben denen der gut streuenden Pentelide $Rb_3Sb_{1-x}Bi_x$ bzw. $Cs_3Sb_{1-x}Bi_x$ [5] auch bei langen Belichtungszeiten nicht nachweisen. Wegen der Schwierigkeiten bei der phasenreinen Synthese und der extrem guten Streuung der Beiprodukte A_3M wurden die Zusammensetzungen und Phasenbreiten einer Reihe von Phasen $A_{11}M_6$ röntgenographisch auf der Basis von Einkristalldaten ermittelt. Hierbei wurden nur geringe Phasenbreiten und typische Zusammensetzungen für $Rb_{11}Sb_{6-x}Bi_x$ von $x \approx 0.4 - 0.6$ bzw. für $Cs_{11}Sb_{6-x}Bi_x$ von $x \approx 4.4 - 4.6$ ermittelt. Exemplarisch für diese Einkristalluntersuchungen sind die kristallographischen Daten eines Kristalls der Zusammensetzung $Rb_{11}Sb_{5.4}Bi_{0.6}$ aus der oben beschriebenen Probe in Tab. 1 aufgenommen. Versuche binäre Antimonide

Tab. 5. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter [pm^2] in der Kristallstruktur von $Rb_{11}Sb_{5.4}Bi_{0.6}$.

Atom	Wyckhoff-Lage	*x*	*y*	*z*	$U_{äquiv.}$	Besetzungsfaktor
Sb(1)	4*e*	0.1928(2)	0	0	158(4)	
Sb(2)	8*m*	0.30538(16)	0	0.32361(6)	202(4)	0.848(9)
Bi(2)	8*m*	0.30538(16)	0	0.32361(6)	202(4)	0.152(9)
Rb(1)	4*g*	0	0.3314(3)	0	277(7)	
Rb(2)	8*l*	0	0.16611(18)	0.17942(10)	286(5)	
Rb(3)	8*l*	0	0.3231(2)	0.36336(12)	384(6)	
Rb(4)	2*c*	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	612(16)	

Tab. 6. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung $Rb_{11}Sb_{5.4}Bi_{0.6}$ (M = Sb/Bi).

Atome	Abstand	Hfk.	CN	Atome	Abstand	Hfk.	CN
Sb(1) - Sb(1)	295.7(4)			M(2) - M(2)	298.4(3)		
- Rb(1)	378.8(3)	2x		- Rb(2)	381.7(2)	2x	
- Rb(3)	382.3(2)	4x		- Rb(1)	383.6(2)	2x	
- Rb(2)	386.1(2)	4x	1+10	- Rb(2)	384.4(2)	2x	
				- Rb(4)	385.0(1)		
				- Rb(3)	402.3(2)	2x	
				- Rb(3)	418.5(2)	2x	1+11
Rb(1) - Rb(1)	354.7(5)			Rb(2) - Rb(2)	349.6(4)		
- Rb(2)	356.2(2)	2x		- Rb(1)	356.2(2)		
- Sb(1)	378.8(2)	2x		- Rb(3)	359.0(3)		
- M(2)	383.6(2)	4x	9	- M(2)	381.7(2)	2x	
				- Sb(2)	384.4(2)	2x	
				- Sb(1)	386.1(2)		
				- Rb(3)	390.6(1)		9
Rb(3) - Rb(2)	359.0(3)			Rb(4) - M(2)	385.0(1)	4x	
- Rb(3)	372.3(5)			- Rb(3)	414.3(3)	4x	8
- Sb(1)	382.3(2)	2x					
- Rb(2)	390.6(1)	2x					
- M(2)	402.3(2)	2x					
- Rb(4)	414.3(3)						
- M(2)	418.5(2)		10				

oder Bismutide unter gleichen experimentellen Bedingungen zu erhalten, führten jeweils zur phasenreinen Bildung der Verbindungen A_3M, binäre Pentelide des Typs $A_{11}M_6$ konnten bisher nicht erhalten werden.

Zur Darstellung von $Ba_{11}Sb_{10}$ wurden 1706 mg (12.43 mmol) Barium (Alkali-Metallhandel GmbH, Bonn 99 %) und 1008 mg (8.276 mmol) Antimon im Korundfingertiegel unter Argon mit 200 °C/h auf 850 °C erhitzt. Anschließend wurde mit 100 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Der spröde Schmelzkuchen enthält dunkel metallisch glänzende Einkristalle von $Ba_{11}Sb_{10}$, die Röntgenpulveraufnahmen der Proben ließen sich vollständig mit den in den Tabellen 1 und 2 angegeben Daten indizieren. Die übrigen Antimonide und Bismutide $A_{11}M_{10}$ mit A = Ca, Sr und Ba lassen sich ausgehend von einem 1:1-Gemisch der beiden Metalle im Lichtbogen bei *ca.* 2 kV quantitativ und phasenrein als Pulver darstellen. Für Einkristalluntersuchungen geeignete Kristalle sind aus Schmelzen der Zusammensetzung 5:4 in Tantal- bzw. Korundtiegeln zugänglich, wenn die Edukte auf 1100 °C aufgeheizt, *ca.* 1 h homogenisiert, und mit 50 bis 100 °C wieder abgekühlt werden.

Die Darstellung von $BaSb_2$ erfolgte ebenfalls aus den Elementen in Korundtiegeln durch Aufheizen stöchiometrischer Anteile von Ba und Sb (T_{max} = 800 °C, $\dot{T}^{\uparrow}$ = 200 °C), 30 minütiges Halten und anschließendes Abkühlen ($\dot{T}^{\downarrow}$ = 100 °C/h). $BaSb_2$ bildet spröde silberhell glänzende unregelmäßig geformte Kristalle.

Kristallstrukturbestimmungen

Die Strukturbestimmungen der metallisch glänzenden, feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle erfolgte an unter getrocknetem Paraffinöl in Lindemann-Kapillaren (Durchmesser $\leq$ 0.1 mm) eingeschlossenen Kristallbruchstücken auf verschiedenen Diffraktometern mit ortsempfindlichen Zählern.

$A_{11}M_6$: Von den Phasen $A_{11}M_6$ (A = Rb, Cs; M = Sb/Bi) wurden verschiedene Einkristalle vermessen, da eine Charakterisierung der Phasenbreiten über Pulvermethoden nicht möglich war. Sämtliche Kristalle zeigten orthorhombisch innenzentrierte Gitter ohne weitere Auslöschungsbedingungen. Die Lösung der Struktur (mit der Bestimmung aller Atomlagen) gelang in der Raumgruppe *Immm* über direkte Vorzeichenbestimmungsverfahren (Programm SHELXS-97 [27]). Die Positionen der M_2-Hanteln, die aufgrund der charakteristischen M-M-Abstände zweifelsfrei zugeordnet werden konnten, wurden jeweils zur statistischen Verfeinerung mit Sb und Bi freigegeben. In den Tabellen 1 und 5 sind exemplarisch die verfeinerten Parameter für $Rb_{11}Sb_{5.4}Bi_{0.6}$ zusammengestellt (s. a. [28]).

$Ba_{11}Sb_{10}$: Die Indizierung der Reflexe zeigte das Vorliegen eines pseudotetragonalen orthorhomisch innenzentrierten Gitters mit signifikanten Unterschieden in den Längen der *a*- und *b*-Achse (*a* = 1265.3(2), *b* = 1316.1(3) pm). Auch die Pulverdiffraktogramme zeigen anhand der Aufspaltungen der Reflexe 042/402 bzw. 035/305 die Symmetrieerniedrigung vom tetragonalen zum orthorhombischen Kristallsystem. Da keine weiteren Auslöschungsbedingungen vorliegen, wurde die Lösung der Struktur in der Raumgruppe *Immm* ebenfalls über direkte Vorzeichenbestimmungsmethoden durchgeführt. Sie lieferte unmittelbar die Positionen aller Ba- und Sb-Atomlagen, die in den folgenden Verfeinerungszyklen (Programm SHELXL-97 [29]) anisotrop bis zu

Tab. 7. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter [pm^2] in der Kristallstruktur von $BaSb_2$.

Atom	Wyckhoff-Lage	*x*	*y*	*z*	$U_{äquiv.}$
Sb(1)	2*e*	0.74499(19)	1/4	0.72695(17)	157(6)
Sb(2)	2*e*	0.40036(19)	1/4	0.37222(17)	147(6)
Sb(3)	2*e*	0.7090(2)	1/4	0.13185(17)	155(6)
Sb(4)	2*e*	0.4038(2)	1/4	0.77274(18)	171(6)
Sb(5)	2*e*	0.0696(2)	1/4	0.0525(2)	204(6)
Sb(6)	2*e*	0.0562(3)	1/4	0.4495(3)	420(9)
Ba(1)	2*e*	0.37843(17)	1/4	0.08992(14)	143(5)
Ba(2)	2*e*	0.71396(17)	1/4	0.44010(15)	142(5)
Ba(3)	2*e*	0.05784(17)	1/4	0.76667(16)	163(5)

einem *R*1-Wert von 0.0523 verfeinert werden konnten. Im Unterschied zu eigenen bzw. den in der Literatur beschriebenen Verfeinerungen mit den Lageparametern der tetragonalen $Ho_{11}Ge_{10}$-Struktur zeigen sich keine Anomalien in den Schwingungsellipsoiden (s. a. die Diskussion unten). Die Ergebnisse der Verfeinerung des Strukturmodells in der Raumgruppe *Immm* sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt [28].

$A^{II}_{11}M_{10}$: Für die weiteren Vertreter der Strukturfamilie (A = Ca, Sr, Ba; M = Sb, Bi), bei denen die Differenzierung der A-M und M-M-Kontakte weniger deutlich ist als bei der Kombination Ba-Sb, wurden ebenfalls Kristalle präpariert und vollständige Datensätze auf einem Diffraktometer mit Flächenzähler aufgenommen. Die Beugungsmuster zeigen z. T. sehr schwache Überstrukturreflexe, die nur mit einer Vervierfachung einer der pseudotetragonalen Basisachsen indizierbar sind und die damit ebenfalls die tetragonale Symmetrie verletzen. Die Verfeinerungen des orthorhombischen Strukturmodells von $Ba_{11}Sb_{10}$ mit den erhaltenen Daten waren jedoch auch bei Annahme verschiedener meroedrischer bzw. pseudomeroedrischer Mehrlingsbildungen bisher nicht erfolgreich. Die Verfeinerungen des tetragonalen Modells von $Ho_{11}Ge_{10}$ lieferten zwar sämtlich *R*-Werte von *ca.* 5 %, besonders im Fall der Antimon-Verbindungen wird hierbei jedoch zunächst durch die ungewöhnlichen Temperaturparameter bzw. in detaillierten Analysen der Elektronendichtekarten (Programm JANA2000 [30]) deutlich, daß auch hier eine Abweichung vom tetragonalen Muttertyp vorliegt.

$BaSb_2$: Die Beugungsbilder metallisch glänzender Kristallbruchstücke zeigten ein monoklines primitives Gitter mit der zusätzlichen Auslöschungsbedingung Reflexe *0k0* nur vorhanden für $k = 2n$. Die Werte der Gitterkonstanten zeigten, daß eine Überstrukturvariante des $CaSb_2$-Typs [24] vorliegt. Die Lösung der Struktur war in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/m$ erfolgreich, Verfeinerungen mittels Least-Squares-Verfahren und anisotrope Behandlung aller Temperaturfaktoren ermöglichen die Anpassung der Strukturparameter bis auf *R*1 = 0.0648 (s. Tab. 1 und 7 sowie [28]).

Tab. 8. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur der Verbindung $BaSb_2$.

Atome	Abstand	Hfk.	CN	Atome	Abstand	Hfk.	CN
Sb(1) - Sb(2)	290.9(3	2x		Sb(2) - Sb(1)	290.9(3)	2x	
- Ba(2)	355.8(5)			- Ba(1)	351.1(5)		
- Ba(3)	359.6(5)			- Ba(2)	360.6(5)		
- Ba(1)	365.9(3)	2x	2+4	- Ba(2)	364.7(3)	2x	2+4
Sb(3) - Sb(4)	292.4(3)	2x		Sb(4) - Sb(3)	292.4(3)	2x	
- Ba(3)	354.6(4)	2x		- Ba(2)	353.6(3)	2x	
- Ba(1)	380.0(5)			- Ba(1)	355.6(3)	2x	
- Ba(2)	386.5(5)		2+4	- Ba(3)	402.7(5)		
				- Ba(1)	405.2(5)		2+6
Sb(5) - Sb(5)	289.8(4)	2x		Sb(6) - Sb(6)	295.6(6)	2x	
- Ba(1)	355.2(5)			- Ba(2)	354.5(4)	2x	
- Ba(3)	357.1(5)			- Ba(3)	355.5(4)	2x	
- Ba(3)	366.3(3)	2x	2+4	- Ba(2)	397.7(6)		
				- Ba(3)	398.3(6)		2+6
Ba(1) - Sb(2)	351.1(5)			Ba(2) - Sb(4)	353.6(3)	2x	
- Sb(3)	354.6(3)	2x		- Sb(6)	354.5(4)	2x	
- Sb(5)	355.2(5)			- Sb(1)	355.8(5)		
- Sb(4)	355.6(3)	2x		- Sb(2)	360.6(5)		
- Sb(1)	365.9(3)	2x		- Sb(2)	364.7(3)	2x	
- Sb(3)	380.0(5)			- Sb(3)	386.5(5)		
- Sb(4)	405.2(5)		10	- Sb(6)	397.7(6)		10
Ba(3) - Sb(3)	354.6(4)	2x					
- Sb(6)	355.5(4)	2x					
- Sb(5)	357.1(5)						
- Sb(1)	359.6(5)						
- Sb(5)	366.3(4)	2x					
- Sb(6)	398.3(6)						
- Sb(4)	402.7(5)		10				

Bandstrukturrechnungen

Für $Ba_{11}Sb_{10}$ wurden Berechnungen der elektronischen Struktur im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) nach dem LAPW (Linear Augmented Plane Wave) Verfahren (Programm Wien2K [31]) durchgeführt, wobei der Austausch-Korrelations-Term in der GGA-Näherung (Generalized Gradient Approximation) beschrieben wurde. Als Muffin-Tin-Radien wurden für alle Atome 2.3 au (121.7 pm), als Konvergenzkriterium ein 'Charge Distance' von 0.00001 verwendet. Die Integration über die 27 k-Punkte der Brillouin-Zone erfolgte mit der Tetraedermethode.

Ergebnisse und Diskussion

$A_{11}M_{10}$

$Ba_{11}Sb_{10}$ kristallisiert in einer orthorhombisch verzerrten Variante des tetragonalen $Ho_{11}Ge_{10}$-Typs [32]. Dieser Strukturtyp wurde bei einer Reihe von Verbindungen mit vergleichbaren, aber nicht identischen Valenzelektronenzahlen beobachtet: Neben den Erdalkalimetallpenteliden kristallisieren auch Antimonide der zweiwertigen Lanthanoide in diesem Strukturtyp (je-

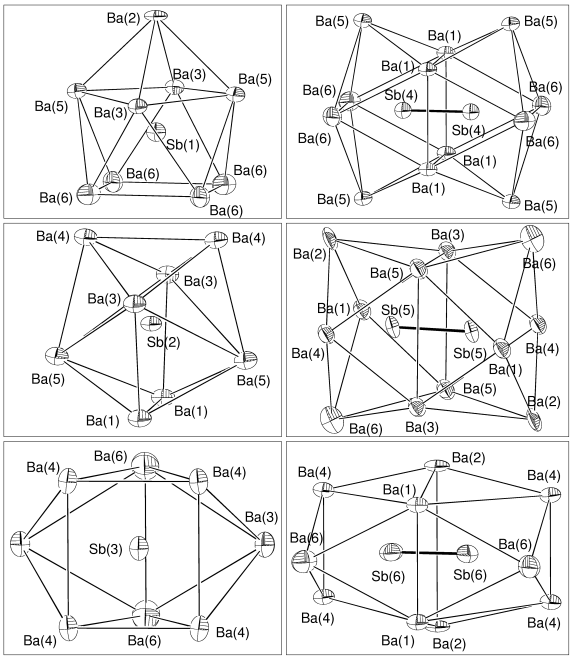

Abb. 1. Ortep-Darstellung [39] der Umgebung der Pentelid-Ionen in der Kristallstruktur von $Ba_{11}Sb_{10}$ (Ellipsoide mit 90 % Wahrscheinlichkeit).

weils 72 VE/FE). Von dreiwertigen Lanthanoiden sind isotype Ge- und Sn-Verbindungen (d. h. 73 VE/FE), mit vierwertigen Kationen Gallide wie z. B. $Hf_{11}Ga_{10}$ (d. h. 74 VE/FE) bekannt. Sowohl die publizierten [11 – 13] als auch eigene (s. o.) Strukturverfeinerungen der Erdalkalimetall-Antimonide und -Bismutide im tetragonalen Muttertyp zeigen für die M-Atome bei $z = 0$ extrem ungewöhnliche Temperaturfaktoren. Genauere Analysen der Elektronendichtekarten aller Verbindungen zeigen, daß offensichtlich nicht nur für $Ba_{11}Sb_{10}$ ein translationengleicher Symmetrieabbau vom Index 2 von $I4/mmm$ nach $Immm$ zur korrekten Beschreibung der Struktur erforderlich ist. Eine Verzerrung des tetragonalen Muttertyps wurde bereits für die ebenfalls 72 VE/FE enthaltende Phase $Eu_{11}As_{10}$ anhand von Röntgenpulveruntersuchungen festgestellt [33]. Zur Verdeutlichung der strukturellen Konsequenzen der geänderten Symmetrie sind in Tabelle 4 die Lageparameter aus der Verfeinerung der Daten von $Ba_{11}Sb_{10}$ in der tetragonalen (links) und in der orthorhombisch verzerrten (rechts) Struktur einander gegenübergestellt. In beiden Strukturen sind die Positionen aller Atome, die nicht auf der Höhe $z = 0$ liegen, weitgehend vergleichbar: Für den Sb-Verband sind dies die vier isolierten Sb(1)- und Sb(2)-Atome sowie die vier Hanteln $[Sb(5)_2]$ (s. Abb. 1 in Ortep-Darstellung mit Ba-Koordination), die in beiden Modellen für Einfachbindungen charakteristische Sb-Sb-Abstände von 290 pm aufweisen (vgl. Cs_4Sb_2: 292.3 pm [8]; Ba_3Sb_2O: 284 und 286 pm [34]; Ba_5Sb_4: 288.5 pm [10]; KBa_4Sb_3O: 285.6 und 289.9 pm [35]) und damit als einfache Zintl-Anionen $[Sb_2]^{4-}$ beschrieben werden können. Auf der Höhe $z = 0$ hingegen ergeben sich durch die orthorhombische Verzerrung gravierende Unterschiede zwischen den beiden Strukturen: Bei Annahme tetragonaler Symmetrie folgen acht isolierte Sb(3)-Atome und planare quadratische Vierringe $[Sb(6)_4]$, so daß in diesem Fall die allgemeine ionische Zerlegung gemäß:

$$2A_{11}M_{10} \longrightarrow 22A^{2+} + 8[M(1,2,3)]^{3-} + 4[M(5)_2]^{4-} + [M(6)_4]^{4-}$$

vorgenommen wurde. Neben den ungewöhnlichen anisotropen Temperaturfaktoren von Sb(3) und Sb(6) (ADPs mit stark unterschiedlichen Hauptachsen, s. Abb. 2c) sind auch die für Einfachbindungen im Vierring $[Sb(6)_4]^{4-}$ ungewöhnlich langen Sb-Sb-Bindungen ($d_{Sb-Sb} = 305.2$ pm) auffällig. In der Verfeinerung mit orthorhombischer Symmetrie, in der alle Auslenkungsparameter physikalisch sinnvolle Werte zeigen, liegen drei kristallographisch unterschiedliche Sb-Atome auf der Höhe $z = 0$ (Sb(3,4,6)): Die $8j$-Lage (isolierte Sb(3)) der tetragonalen Obergruppe spaltet in zwei Lagen (Sb(3) auf $4h$ und Sb(4) auf $4f$) auf: Die Atome Sb(3) liegen isoliert als Sb^{3-} vor, die Atome Sb(4) bilden Hanteln mit einem für Einfachbindungen charakteristischen Sb-Sb-Abstand von 289.8 pm. Die Vierringe aus Sb(6) sind – wie auch die Lageparameter x und y zeigen – deutlich zu zwei eng benachbarten Hanteln $[Sb_2]$ mit kurzem Sb-Sb-Abstand von 278 pm verzerrt (s. Abb. 2). Damit ergibt sich für die orthorhombische Struktur die generelle ionische Zerlegung nach:

$$2A_{11}M_{10} \longrightarrow 22A^{2+} + 6[M(1,2,3)]^{3-} + 5[M(4,5)_2]^{4-} + 2[M(6)_2]^{3-}$$

und neben 14-e^--Hanteln $[Sb_2]^{4-}$ ($d_{Sb-Sb} = 290$ pm) zwei benachbarte 13-e^--Hanteln $[Sb_2]^{3-}$ ($d_{Sb-Sb} = 278$ pm). Derartige Mehrfachbindungsanteilen entsprechende Sb-Sb-Distanzen sind z. B. auch vom aromatischen Vierringanion Sb_4^{2-} in $(crypt\text{-}K)_2Sb_4$ [36]

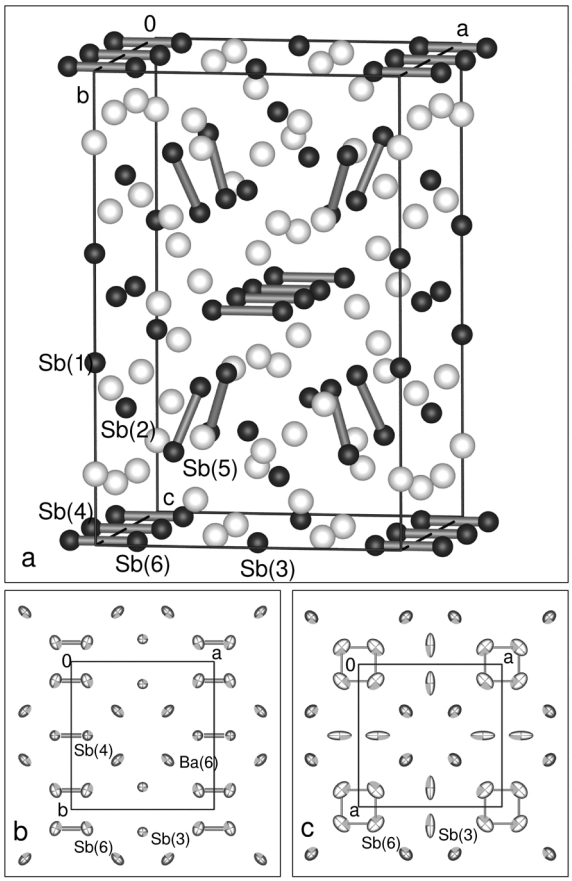

Abb. 2. Kristallstruktur von $Ba_{11}Sb_{10}$. Oben: Darstellung der Elementarzelle; unten: Ausschnitte aus der Kristallstruktur (Atome mit $z = 0$) in der Projektion auf die pseudotetragonale c-Achse mit Schwingungsellipsoiden (99 % Wahrscheinlichkeit) bei orthorhombischer (links) bzw. tetragonaler (rechts) Verfeinerung (große hellgraue Kugeln: Ba; kleine schwarze Kugeln: Sb [40]).

($d_{Sb-Sb} = 275$ pm) und für M = Bi in den Alkalimetallverbindungen A_3Bi_2 [9] (13-e^--Hanteln mit $d_{Bi-Bi} = 297.6$ pm) sowie im Anion Bi_2^{2-} (12-e^--Hanteln mit Bi-Bi-Doppelbindungen und $d_{Bi-Bi} = 283.8$ pm [37]) bekannt.

Die Koordination der Sb-Anionen durch Ba-Kationen ist in Abb. 1 in Ortep-Darstellung wiedergegeben. Die isolierten Sb^{3-}-Anionen sowie die Sb-Atome der elektronenpräzisen Hanteln sind von acht, die Sb-Atome der Doppelhantel (zusätzlich zu den beiden Sb-Nachbarn) von sieben Ba-Atomen koordiniert. Der kürzeste Sb-Ba-Kontakt beträgt 327.1 pm und ist damit nur unwesentlich kleiner als in den anderen binären Zintl-Phasen des Systems Ba-Sb. Für die Ba-Atome folgen Koordinationszahlen zwischen sieben und acht.

Die aus der Bandstrukturrechnung erhaltene totale Zustandsdichte zeigt die für Zintl-Phasen typische sehr schmale Bandlücke. Die Valenzbänder im Bereich von *ca.* −4 eV bis zur Fermikante bestehen ausschließlich aus Antimon p-Zuständen. In Abb. 3 sind exemplarisch die partiellen Zustandsdichten der unterschiedlichen Sb-Baueinheiten dargestellt: Abb. 3 a) zeigt (exemplarisch für Sb(2)) die typische gesamte (oben) und die nach magnetischen Quantenzahlen differenzierte (unten) partielle Zustandsdichte für ein isoliertes Edelgasisosteres Sb^{3-}-Anion: Die drei *p*-Zustände haben identische Integrale und Bandverläufe, bindende und antibindende *p*-Zustände sind besetzt. Die Zustandsdichten der Hanteln $[Sb_2]^{4-}$ sind in Abb. 3 b) exemplarisch für Sb(5) wiedergegeben: Da die Hantel $[Sb(5)_2]^{4-}$ mit der Achse etwa entlang *z* ausgerichtet ist, hat die Bandunterkante bindenden p_z-Charakter. Bindende und antibindende p_x- und p_y-Zustände sind fast vollständig besetzt, die antibindenden p_z^*-Zustände bleiben – entsprechend der Interpretation als Einfachbindung zwischen den beiden Sb-Atomen – unbesetzt und liegen entsprechend deutlich oberhalb E_F. Die Bindungssituation der durch die orthorhombische Verzerrung zu einem Rechteck mit den Kantenlängen 278 bzw. 340 pm deformierten $[Sb(6)_4]$-Baueinheit ist den partiellen Zustandsdichten in Abb. 3 c) zu entnehmen: Da die kurzen Sb(6)-Sb(6)-Kontakte in *x*-Richtung verlaufen, ist entsprechend wie bei den Hanteln $[Sb(5)_2]$ der antibindende p_x^*-Zustand unbesetzt (p_x-DOS oberhalb E_F). Da die Hanteln jedoch nur 13 Valenzelektronen besitzen, kommt es – vergleichbar der Situation in den Polyiodo-Kationen I_4^{2+} [38] – zu einer schwachen Wechselwirkung der beiden Hanteln in *y*-Richtung. Daraus resultiert für beide Hanteln zusammen ein bindender (p_y-DOS unterhalb E_F) und ein antibindender (p_y-DOS oberhalb E_F) p_y-Anteil.

$A_{11}^{I}M_6$

In den neuen ternären Verbindungen $A_{11}^{I}M_6$ (A^I = Rb, Cs; M = Sb/Bi), die bezüglicher ihrer Zusammensetzung zwischen den Bismutiden A_3Bi_2 und der Zintl-Phase Cs_4Sb_2 liegen, treten die Pentele wie in diesen Verbindungen ausschließlich in (zwei kristallographisch unabhängigen) M_2-Hanteln auf (s. Abb. 4). Im Unterschied zu den Bindungsverhältnissen in $A_{11}^{II}M_{10}$ kommt es aufgrund der verdoppelten Zahl voluminöser

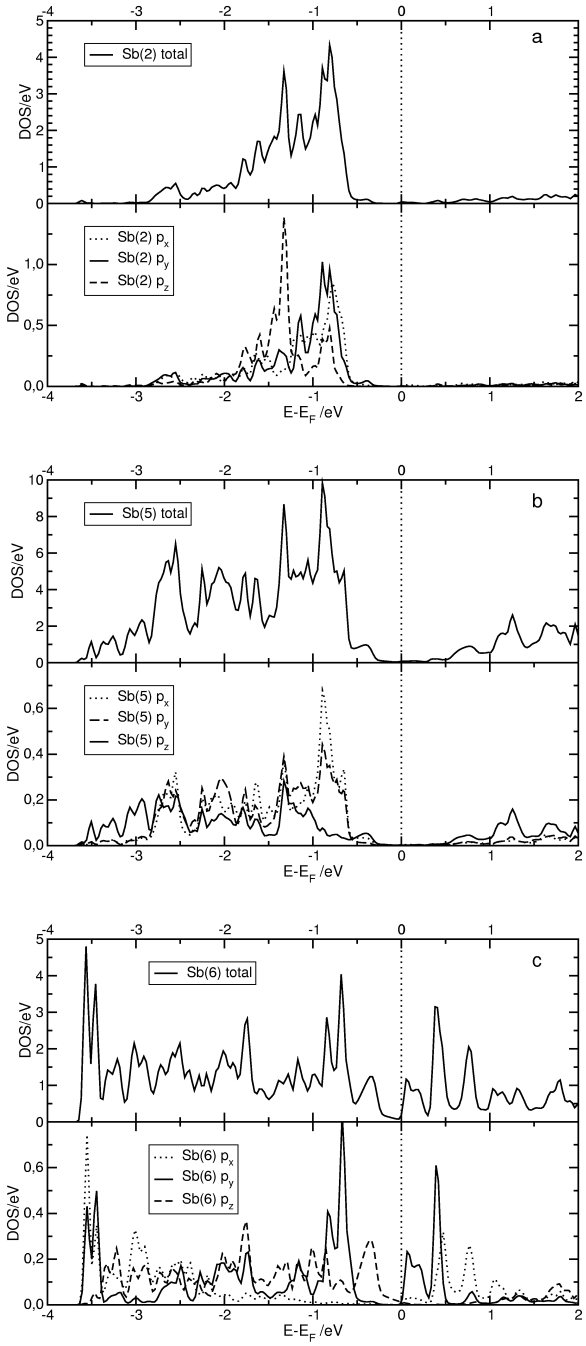

Abb. 3. Partielle Sb-p-Zustandsdichten unterschiedlicher Sb-Anionen: a) isolierte Anionen $[Sb(2)]^{3-}$; b) elektronenpräzise Hanteln $[Sb(5)_2]^{4-}$; c) Doppel aus 13-e$^-$-Hanteln $[Sb(6)_2]^{3-}$ (oben: gesamte partielle Sb-DOS; unten: partielle $p_{x,y,z}$-Sb-DOS).

Alkalimetall-Gegenionen nicht zu Wechselwirkungen zwischen den ebenfalls nicht elektronenpräzisen Hanteln. Die Abb. 5 zeigt die Anordnung der Hanteln in der orthorhombischen Elementarzelle: Sämtliche Hanteln sind entlang [100] ausgerichtet und bilden annähernd eine hexagonal dichte Stabpackung, in der die Hanteln allerdings in Reihen auf unterschiedlichen Höhen ($x = 0$ bzw. $x = \frac{1}{2}$) zu liegen kommen. Die M(1)-Position (4*e*), die sowohl in der Sb-reichen Rb- als auch in der Bi-reichen Cs-Verbindung den grösseren Sb-Anteil der beiden M-Lagen zeigt, hat entsprechend die niedrigere Koordinationszahl (1 M- und 10 A-Atome) und die jeweils kürzeren M-M-Distanzen (A = Rb: $x = 0.6$; M(1) = 100 % Sb: $d_{Sb-Sb} = 295.7$ pm; A = Cs: $x = 4.4$; M(1) = 40 % Sb/60 % Bi: $d_{M-M} = 302.3$ pm). Die M(2)-Lage (8*m*) mit der etwas höheren Koordination durch A-Kationen (1 M- und 11-A-Atome) weist jeweils einen höheren Bi-Anteil an der statistischen Sb/Bi-Besetzung auf und zeigt längere M-M-Distanzen (A = Rb: $x = 0.6$; M(2) = 85 % Sb/15 % Bi: $d_{M-M} = 298.4$ pm; A = Cs: $x = 4.4$; M(2) = 15 % Sb/85 % Bi: $d_{M-M} = 307.0$ pm). Entsprechend der ionischen Aufspaltung der Formel nach $A_{11}[M_2]_2^{4-}[M_2]^{3-}$ und der Zusammensetzung der neuen Phasen zwischen den bekannten Bismutiden A_3Bi_2 und dem Antimonid Cs_4Sb_2 bilden von drei Hanteln pro Formeleinheit im Mittel zwei elektronenpräzise Zintl-Anionen (wie in Cs_4Sb_2) und eine ein radikalisches 13e$^-$-System (wie in A_3Bi_2). Die Zuordnung der Bindungssituation zu den beiden kristallographischen M-Positionen erübrigt sich aufgrund der statistischen Sb/Bi-Besetzung und der 8-Zähligkeit (bei $Z = 4$) der M(2)-Position. Die Abstände d_{M-M} liegen jedoch sämtlich im Bereich bekannter Sb-Sb- bzw. Bi-Bi-Einfachbindungen ($d_{Sb-Sb} = 292.3$ pm in Cs_4Sb_2 und $d_{Bi-Bi} = 315$ pm in den elektronenpräzisen Hanteln in $Ba_{11}Bi_{10}$) und die Differenzen sind mit der Sb/Bi-Verteilung auf den Hantelpositionen korreliert. Die A-Atome sind insgesamt acht- bis zehnfach koordiniert (s. Tab. 6). Daß hierbei die A-A-Kontakte z. T. kürzer sind als die A-M-Abstände ergibt sich aus dem Kationen-Reichtum der Phasen und wird z. B. auch bei den Verbindungen $A_3^{I}M$ [1–4] und bei Cs_4Sb_2 [8] beobachtet.

$A^{II}Sb_2$

Die Antimonide $CaSb_2$ [24], $SrSb_2$ [25] und $BaSb_2$ enthalten planare Zickzack-Ketten zweibindiger Sb^--

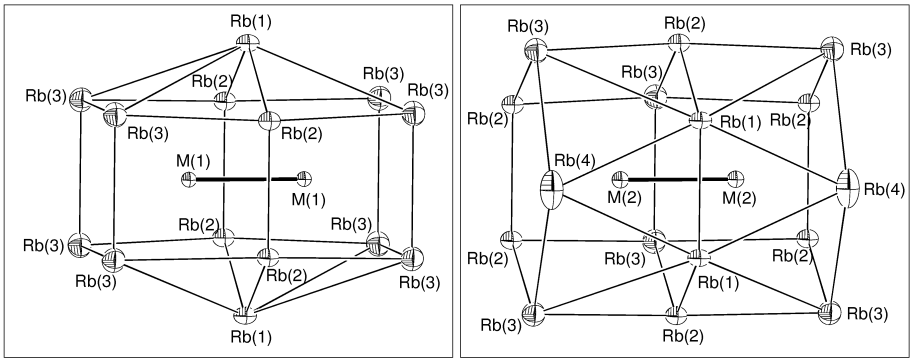

Abb. 4. Ortep-Darstellung [39] der Rb-Umgebungen der beiden kristallographisch unabhängigen Pentelid-Hanteln M_2 in der Kristallstruktur von $Rb_{11}Sb_{5.4}Bi_{0.6}$ (Ellipsoide mit 90 % Wahrscheinlichkeit).

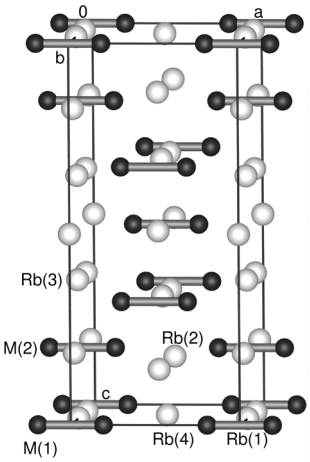

Abb. 5. Elementarzelle der Kristallstruktur von $A^{I}_{11}M_6$ (A = Rb, Cs; M = Sb/Bi) (große hellgraue Kugeln: A^{I}; kleine schwarze Kugeln: Sb/Bi [40]).

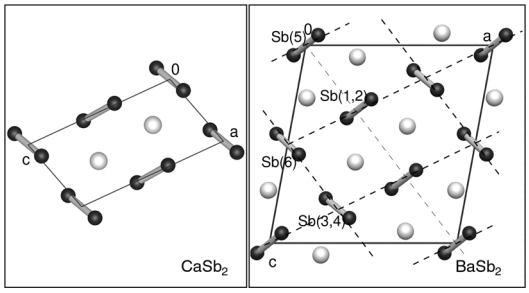

Abb. 6. Vergleich der Elementarzellen der Kristallstrukturen von $CaSb_2$ und $BaSb_2$ in Projektionen auf die monokline *b*-Achse (große hellgraue Kugeln: Ca/Ba; kleine schwarze Kugeln: Sb [40]).

Atome und stellen damit elektronenpräzise Zintl-Phasen dar. Während $CaSb_2$ und $SrSb_2$ isotyp sind, kristallisiert $BaSb_2$ – im Gegensatz zur zunächst publizierten Isotypie [26] – in einer Überstrukturvariante des $CaSb_2$-Typs. Abb. 6 zeigt den Zusammenhang zwischen $CaSb_2$ und $BaSb_2$. Die beiden Elementarzellen, deren Volumina im Verhältnis 1:3 stehen, lassen sich durch Transformation mit der Matrix (2 0 1;0 1 0;1 0 −1) ineinander überführen. In $BaSb_2$ liegen vier kristallographisch unabhängige Kettenanionen vor: Sb(1) und Sb(2) sowie Sb(3) und Sb(4) bilden alternierend planare Ketten ohne kristallographische Inversionssymmetrie, Sb(5) und Sb(6) sind jeweils miteinander zu planaren inversionssymmetrischen Ketten verknüpft. Die Sb-Sb-Abstände innerhalb der vier kristallographisch unabhängigen Ketten liegen im Bereich von 289.8 bis 295.6 pm, die Bindungswinkel am Sb betragen 95.6 bis 98.2° und sind damit signifikant kleiner als in den Alkalimetall-Monoantimoniden mit 4_1-Schraubenketten ($\angle_{Sb-Sb-Sb} = 108.0-114.3°$). Die leichte Verdrehung und Verschiebung der Ketten führt in $BaSb_2$ dazu, daß – im Unterschied zum $CaSb_2$-Typ, in dem Ca von neun Sb-Atomen koordiniert ist – die Koordinationssphäre der Ba-Kationen auf 10 Sb-Atome erweitert ist (s. Tab. 8). Die Unterschiede in den beiden Strukturtypen sind somit primär auf die Größe des Gegenions zurückzuführen.

Dank

Wir danken der ‘Adolf-Messer-Stifung’ und der ‘Deutschen Forschungsgemeinschaft’ für die großzügige finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. Manfred Keller (Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Freiburg) danken wir für die Messung des Datensatzes von $Ba_{11}Sb_{10}$ am Kappa-CCD.

[1] D. E. Sands, D. H. Wood, W. J. Ramsey. Acta Crystallogr. **16**, 316 (1963).
[2] H. Kerber, H.-J. Deiseroth, R. Walther, Z. Krist. NCS **213**, 473 (1998).
[3] Ch. Hirschle, C. Röhr, Z. Kristallogr. Suppl. **No. 17**, 164 (2000).
[4] K. A. Tschuntonov, S. P. Yatsenko, A. N. Kuznetsov, S. I. Alyamovskii, K. K. Abrashev, Kristallografiya **22**, 641 (1977).
[5] F. Emmerling, N. Längin, D. Petri, M. Kroeker, C. Röhr, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
[6] W. M. Hurng, J. D. Corbett, Chem. Mater. **1**, 311 (1989).
[7] E. A. Leon-Escamilla, W. M. Hurng, E. S. Peterson, J. D. Corbett, Inorg. Chem. **36**, 703 (1997).
[8] Ch. Hirschle, C. Röhr, Z. Anorg. Allg. Chem. **626**, 1992 (2000).
[9] F. Gascoin, S. C. Sevov, J. Am. Chem. Soc. **122**, 10251 (2000).
[10] E. Brechtel, G. Cordier, H. Schäfer, Z. Naturforsch. **36b**, 1340 (1981).
[11] K. Deller, B. Eisenmann, Z. Naturforsch. **31b**, 29 (1976).
[12] A. Rehr, S. M. Kauzlarich, Acta Crystallogr. **C 49**, 1859 (1994).
[13] G. Derrien, M. Tillard-Charbonnel, A. Manteghetti, L. Monconduit, C. Belin, J. Solid State Chem. **164**, 169 (2002).
[14] F. Pickhard, C. Röhr, Z. Kristallogr. Suppl. **17**, 164 (2000).
[15] M. Somer, M. Hartweg, K. Peters, H. G. von Schnering, Z. Kristallogr. **195**, 103 (1991).
[16] F. Gascoin, S. C. Sevov, Inorg. Chem. **40**, 5177 (2001).
[17] D. T. Cromer, Acta Crystallogr. **12**, 41 (1959).
[18] W. Hönle, H. G. von Schnering, Z. Kristallogr. **155**, 307 (1981).
[19] H. G. von Schnering, W. Hönle, G. Krogull, Z. Naturforsch. **34b**, 1678 (1979).
[20] Ch. Hirschle, F. Emmerling, C. Röhr, Acta Crystallogr. **C 57**, 501 (2001).
[21] F. Emmerling, Ch. Hirschle, C. Röhr, Z. Anorg. Allg. Chem. **628**, 559 (2002).
[22] W. Hönle, H. G. von Schnering, Acta Crystallogr. **A34**, S152 (1978).
[23] F. Emmerling, C. Röhr, Z. Naturforsch. **57b**, 963 (2002).
[24] K. Deller, B. Eisenmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **425**, 104 (1976).
[25] K. Deller, B. Eisenmann, Z. Naturforsch. **31b**, 1146 (1976).
[26] B. Eisenmann, C. Gieck, U. Rössler, Z. Kristallogr. NCS **216**, 36 (2001).
[27] G. M. Sheldrick, Programm SHELXS-97, Universität Göttingen (1997).
[28] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 413518 ($Ba_{11}Sb_{10}$), 413519 ($BaSb_2$) bzw. 413520 ($Rb_{11}Sb_{5.4}Bi_{0.6}$) angefordert werden (e-mail: crysdata@fiz-karslruhe.de).
[29] G. M. Sheldrick, Programm SHELXL-97, Universität Göttingen (1997).
[30] V. Petricek, M. Dusek, Program JANA 2000, Institute of Physics, Academy of Science of the Czech Republic, Prague (2000).
[31] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Badsen, D. Krasnicka, J. Luitz, WIEN2K – An Augmented Plane Wave and Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties, TU Wien, ISBN3-9501031-1-2 2001.
[32] G. S. Smith, Q. Johnson, A. G. Tharp, Acta Crystallogr. **23**, 640 (1967).
[33] J. B. Taylor, L. D. Calvert, Z. Utsunomiya, Yu. Wang, J. G. Despault, J. Less Common Met. **57**, 39 (1978).
[34] M. Boss, F. Pickhard, C. Röhr, Acta Crystallogr. **C 57**, 503 (2001).
[35] B. Eisenmann, C. Gieck, U. Rössler, Z. Anorg. Allg. Chem. **625**, 1331 (1999).
[36] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, Inorg. Chem. **23**, 770 (1984).
[37] L. Xu, S. Bobev, J. El-Bahraoui, S. C. Sevov, J. Am. Chem. Soc. **122**, 1838 (2000).
[38] R. Faggiani, R. J. Gillespie, R. Kapoor, C. J. L. Lock, J. E. Vekris, Inorg. Chem. **27**, 4350 (1988).
[39] M. N. Burnett, C. K. Johnson, Program ORTEP-III, ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee USA (1996).
[40] M. Kroeker, L. W. Finger, Program DRAWxtl, http://www.lwfinger.net/drawxtl.
[41] R. H. Blessing, Acta Crystallogr. **A51**, 33 (1997).
[42] Siemens Industrial Automation Inc. Madison WI, SADABS: Area-Detector Absorption Correction (1996).