

Neue Barium-Antimonid-Oxide mit den Zintl-Ionen $[\text{Sb}]^{3-}$, $[\text{Sb}_2]^{4-}$ und $^{1/\infty}[\text{Sb}_n]^{n-}$

New Barium Antimonide Oxides containing Zintl Ions $[\text{Sb}]^{3-}$, $[\text{Sb}_2]^{4-}$, and $^{1/\infty}[\text{Sb}_n]^{n-}$

Michael Boss, Denis Petri, Frank Pickhard, Peter Zönnchen und Caroline Röhr*

Freiburg, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 29. November 2004.

Professor Rüdiger Kniep zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract. A new kind of chiral chains $^{1/\infty}[\text{Sb}_n]^{n-}$ and O^{2-} ions tetrahedrally coordinated by Ba are the characteristic anions in $\text{Ba}_3[\text{Sb}_4][\text{O}]$ (monoclinic, space group $P2_1/c$, $a = 696.4(2)$, $b = 1280.7(3)$, $c = 1294.1(3)$ pm, $\beta = 112.39(1)^\circ$, $Z = 4$, $R1 = 0.0399$). Similarly, in $\text{RbBa}_4[\text{Sb}_2][\text{Sb}][\text{O}]$, that crystallizes isotypic with $\text{KBa}_4[\text{Sb}_2][\text{Sb}][\text{O}]$ (stuffed Cr_2B_3 -Typ, tetragonal, space group $I4/mcm$, $a = 893.7(4)$, $c = 1642.7(9)$ pm, $Z = 4$, $R1 = 0.0508$), the oxide ions occupy tetrahedral voids. The Zintl ions in this case are isolated $[\text{Sb}]^{3-}$ anions and dumbbells $[\text{Sb}_2]^{4-}$ respectively. The new hydrid-oxides $\text{Ba}_8[\text{M}]_4[\text{O}][\text{H}]_2$ ($\text{M} = \text{Sb/Bi}$, tetragonal, space group $I4/mmm$, $a = 515.34(12)/519.12(12)$, $c = 3791.7(3)/3837.6(3)$ pm, $Z = 4$, $R1 = 0.0319/0.0460$) and $\text{Rb}_2\text{Ba}_6[\text{Sb}_2][\text{Sb}][\text{O}][\text{H}]$ (tetra-

gonal, space group $I4/mcm$, $a = 879.71(4)$, $c = 2742.4(2)$ pm, $Z = 4$, $R1 = 0.0592$) can be structurally derived from the oxides $\text{Ba}_4\text{Sb}_2\text{O}$ and $\text{RbBa}_4[\text{Sb}_2][\text{Sb}][\text{O}]$ by intercalation (chemical twinning) of hydride antimonides. The synthesis of these air sensitive compounds exhibiting dark metallic luster was performed from melts of elemental Rb, Ba and Sb/Bi using $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$, BaH_2 and $\text{Ba}(\text{OH})_2$ as sources for oxide/hydride. The detailed comparison of the structures and the results of FP-LAPW band structure calculations show that the title compounds are electron precise Zintl phases with distinct band gaps.

Keywords: Pentelides; Zintl anions; Hydrides; Oxides

Einleitung

Binäre Alkali- und Erdalkalimetall-Metallide (z.B. Tetrelide und Pentelide) zeigen eine große Vielfalt unterschiedlicher homoatomarer Zintl-Anionen $[\text{M}_x]^{n-}$. In ternären Phasen mit weiteren Kationen (a) oder einfachen Anionen (b) lassen sich Bindungspartner der Zintl-Anionen gezielt und so weitgehend variieren, daß neben bekannten auch neuartige, bei den binären Phasen unbekannte homoatomare Zintl-Ionen zugänglich sind.

(a) Durch Einsatz zweier verschiedener Kationen, z.B. in ternären Alkali/Erdalkalimetall-Penteliden $\text{A}_x^I\text{A}_y^I\text{M}_z$, lassen sich u.a. die bekannten Zintl-Ionen (auch in neuen Verhältnissen) nebeneinander stabilisieren; dies zeigen bereits lange bekannte Beispiele wie $\text{Li}_4\text{A}^I\text{Sb}_4$ ($\text{A}^I = \text{Sr, Ba}$; $[\text{Sb}_2]^{4-}$ -Hanteln neben isolierten Sb^{3-} [1]) oder $\text{A}_2^I\text{A}^I\text{Sb}_4$ ($\text{A}^I = \text{Na, K}$; $\text{A}^I = \text{Sr}$; $[\text{Sb}_2]^{4-}$ -Hanteln [2, 3]). Darüberhinaus zeigen die Beispiele ternärer Arsenide, daß durch Variation der Ladung und Größe der Gegenkationen auch bekannte Anionen in neuen Konformationen (wie z.B. kompliziert ge-

faltete As^{3-} -Ketten in KBa_2As_5 [4]) bzw. bei den binären Arseniden unbekannte Polyanionen (wie z.B. As_3^{5-} -Kettensstücke in $\text{Na}_4\text{Ba}_3\text{As}_6$ [5] oder Fünfringe $[\text{As}_5]^{5-}$ in RbBa_2As_5 [4]) auftreten. Versuche zur Darstellung entsprechender gemischter Antimonide im System Rb-Ba-Sb waren dagegen bislang erfolglos bzw. lieferten erste Hinweise auf die Existenz der im folgenden beschriebenen Rb/Ba-Antimonid-Oxide und -Oxid-Hydride.

(b) Weitere einfache isolierte Anionen X^{z-} , die durch ihre Koordination durch A^I -Kationen als große komplexe Kationen $[\text{XA}_n]^{m+}$ ($n=4-6$) unterschiedlicher Dimensionalität fungieren, erlauben vor allem die Darstellung niederdimensionaler Zintl-Anionen. So lassen sich beispielsweise bei Anwesenheit von Halogenid (z.B. in $\text{Ba}_5\text{Sb}_3\text{F}$ [6]), Oxid (z.B. $\text{Ba}_4\text{Sb}_2\text{O}$ [7], $\text{Ba}_3\text{Sb}_2\text{O}$ [8]) oder Hydrid (z.B. $\text{Ba}_5\text{Sb}_3\text{H}$ [6]) Ba-Antimonide mit niederdimensionalen Anionen $[\text{Sb}]^{3-}$ und $[\text{Sb}_2]^{4-}$ erhalten, obwohl die korrespondierenden binären intermetallischen Phasen Ba_3Sb_2 und Ba_2Sb_2 unbekannt sind.

(a)+(b) Schließlich sind auch einige quaternäre Pentelide wie $\text{KBa}_{11}\text{M}_7\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{P, As}$) [9]) oder $\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ [2] (jeweils mit Hanteln $[\text{M}_2]^{4-}$ und isolierten $[\text{M}]^{3-}$) bekannt, die sowohl zwei Kationensorten als auch zusätzliche Anionen enthalten.

Im Folgenden berichten wir über Darstellung, strukturelle Charakterisierung sowie Berechnungen der elektroni-

* Prof. Dr.-Ing. Caroline Röhr
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Universität Freiburg
Albertstr. 21
D-79104 Freiburg
caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de

schen Strukturen neuer Ba-Antimonide, die einerseits mit dem Alkalimetall Rb^+ ein weiteres Kation, andererseits mit O^{2-} und/oder H^- ein oder zwei weitere Anionen enthalten und in denen als Zintl-Anionen isolierte $[\text{Sb}]^{3-}$, halogen-isostere Hanteln $[\text{Sb}_2]^{4-}$ bzw. neuartige chalkogen-isostere Ketten $[\text{Sb}_n]^{n-}$ auftreten.

Ergebnisse und Diskussion

Synthesen und Charakterisierung

Die Darstellung der Titelverbindungen erfolgte jeweils aus elementarem Barium, Rubidium und Antimon bzw. Bismut sowie Antimon(III)/Bismut(III)-Oxid unter Argon-Schutzgasatmosphäre in Korundtiegeln bei Maximaltemperaturen von bis zu 900°C . Bei den Hydrid-haltigen Verbindungen wurde entweder BaH_2 oder das Monohydrat von Bariumhydroxid als Wasserstoff-Quelle eingesetzt. Die Phasen $\text{Ba}_8[\text{M}]_4[\text{O}][\text{H}]_2$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}$) ließen sich in Form homogener Pulver auch im Lichtbogenofen erhalten. Die Darstellung des Antimonid-Oxids $\text{Ba}_3\text{Sb}_4\text{O}$ gelang bislang nur bei deutlich niedrigeren Temperaturen von 650°C und mit RbSb als zusätzlichem Edukt, wobei methodisch nur schwer zu klären sein wird, ob die in RbSb vorgebildeten $[\text{Sb}_n]^{n-}$ -Ketten bzw. entsprechende Sb-Kettenstücke oder die unterschiedlichen Schmelzpunkte von RbSb gegenüber Rb und Sb für die Bildung von $\text{Ba}_3\text{Sb}_4\text{O}$ entscheidend sind. Alle Verbindungen sind dunkel-metallisch glänzend und sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die Strukturbestimmungen erfolgten jeweils auf der Basis von Einkristalldaten. Details zur Präparation, zu den ^1H -MAS-NMR-Untersuchungen, den Röntgenstrukturanalysen und den

Bandstrukturechnungen sind im Abschnitt *Experimenteller Teil* zusammengestellt.

Strukturbeschreibungen und -vergleiche

Alle fünf Titelverbindungen sind klassische Zintl-Phasen mit zusätzlichen Anionen: Bei $\text{Ba}_3\text{Sb}_4\text{O}$ handelt es sich um ein elektronenpräzises Antimonid-Oxid, in dem neben kettenförmigen Zintl-Anionen $[\text{Sb}_4]^{4-}$ isolierte, tetraedisch koordinierte Oxid-Ionen vorliegen. In den drei tetragonalen Antimoniden sind gemäß $\text{RbBa}_4[\text{Sb}_2][\text{Sb}][\text{O}]$, $\text{Ba}_8[\text{Sb}]_4[\text{O}][\text{H}]_2$ bzw. $\text{Rb}_2\text{Ba}_6[\text{Sb}_2]_2[\text{Sb}][\text{O}][\text{H}]$ als Zintl-Anionen isolierte, edelgasisostere $[\text{Sb}]^{3-}$ - oder hantelförmige, halogen-isostere $[\text{Sb}_2]^{4-}$ -Ionen neben Oxid- (und Hydrid-) Ionen vorhanden. Die verschiedenen Anionen sind jeweils durch Kationen vollständig voneinander separiert, so daß

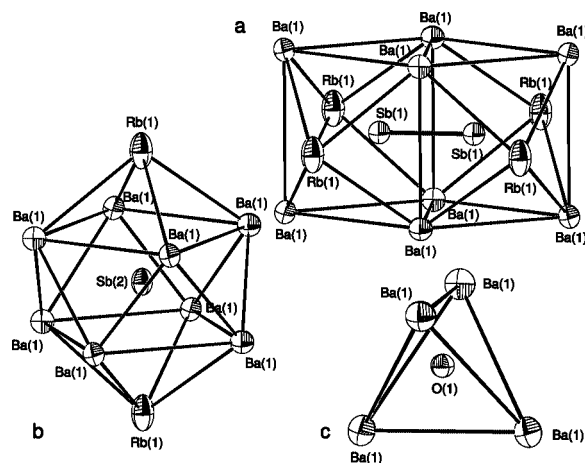


Abb. 2 Ortep-Darstellungen (90 % Ellipsoide, [36]) der Koordinationspolyeder um die Anionen in $\text{RbBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$: a) $[\text{Sb}(1)_2]^{4-}$ -Hanteln, b) isolierte $[\text{Sb}(2)]^{3-}$, c) Oxid-Ionen.

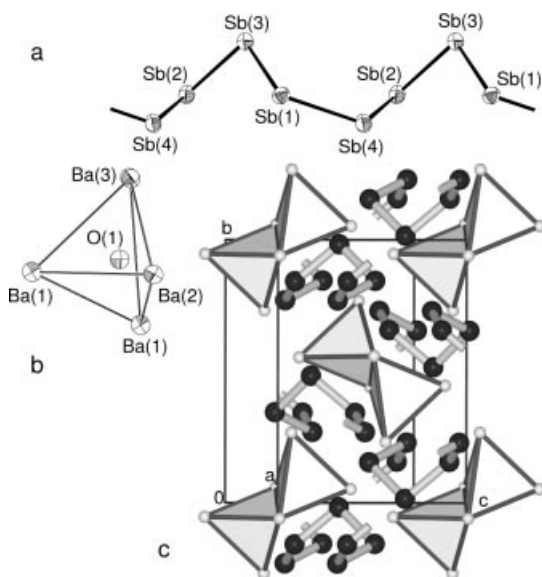


Abb. 1 Kristallstruktur von $\text{Ba}_3\text{Sb}_4\text{O}$: a) Ortep-Darstellung (90 %-Ellipsoide, [36]) der $[\text{Sb}_n]^{n-}$ -Ketten, b) Ortep-Darstellung der $[\text{OBa}_4]$ -Koordinationspolyeder um die Oxid-Ionen, c) Packung dieser beiden Bauelemente in der Elementarzelle (schwarze Kugeln: Sb; hellgraue Kugeln: Ba; graue Polyeder: $[\text{OBa}_4]$ -Tetraeder [37]).

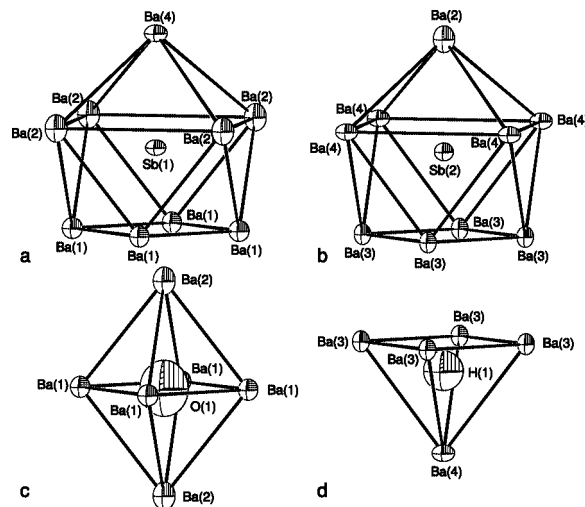


Abb. 3 Ortep-Darstellungen (90 %-Ellipsoide, [36]) der Koordinationspolyeder um die Anionen in $\text{Ba}_8\text{Sb}_4\text{OH}_2$: a) isolierte $[\text{Sb}(1)]^{3-}$, b) isolierte $[\text{Sb}(2)]^{3-}$, c) Oxid-Ionen, d) Hydrid-Ionen.

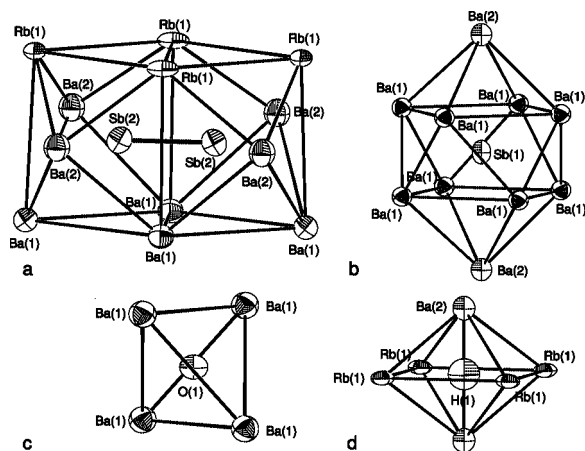


Abb. 4 Ortep-Darstellungen (90 %-Ellipsoide, [36]) der Koordinationspolyeder um die Anionen in $\text{Rb}_2\text{Ba}_6\text{Sb}_5\text{OH}$: a) isolierte $[\text{Sb}(1)]^{3-}$, b) Hanteln $[\text{Sb}(2)_2]^{4-}$, c) Oxid-Ionen, d) Hydrid-Ionen.

zunächst ein direkter Vergleich der einzelnen Anionen und ihrer Koordination durch Ba/Rb-Kationen vorgenommen werden kann:

Isolierte $[\text{Sb}]^{3-}$: Die isolierten Zintl-Anionen $[\text{Sb}]^{3-}$ sind in allen tetragonalen Verbindungen quadratisch antiprismatisch von Kationen koordiniert. Die Antiprismen sind dabei zusätzlich entweder einseitig (CN = 9, z.B. in $\text{Ba}_8\text{Sb}_4\text{OH}_2$, Abb. 3 a und b, und in $\text{Ba}_4\text{Sb}_2\text{O}$) oder zweiseitig (CN = 10, z.B. $\text{Sb}(2)$ in $\text{RbBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$, Abb. 2 b, und $\text{Sb}(1)$ in $\text{Rb}_2\text{Ba}_6\text{Sb}_5\text{OH}$, Abb. 4 b) von weiteren Kationen überlappt. Die Sb-Ba-Abstände liegen mit Werten zwischen 352 und 373 pm für die genannten Verbindungen im erwarteten Bereich. In den gemischten Rb/Ba-Phasen koordinieren

Tabelle 2: Ausgewählte interatomare Abstände/pm in der Kristallstruktur der Verbindung $\text{RbBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$.

Atome	Abstand	Hfk. CN	Atome	Abstand	Hfk. CN
$\text{Rb}(1) - \text{Sb}(1)$	359.5(2)	4x	$\text{Ba}(1) - \text{O}(1)$	253.8(2)	
$- \text{Sb}(2)$	410.7(2)	2x 0+6	$- \text{Sb}(1)$	353.8(2)	2x
			$- \text{Sb}(2)$	371.5(2)	2x
			$- \text{Sb}(1)$	383.7(3)	1+5
$\text{Sb}(1) - \text{Sb}(1)$	289.2(5)		$\text{Sb}(2) - \text{Ba}(1)$	371.5(2)	8x
$- \text{Ba}(1)$	353.8(2)	4x	$- \text{Rb}(1)$	410.7(2)	2x 10
$- \text{Rb}(1)$	359.5(2)	2x			
$- \text{Ba}(1)$	383.7(4)	2x 1+8	$\text{O}(1) - \text{Ba}(1)$	253.8(2)	4x 4

entsprechend der vergleichsweise hohen Ladung des Anions bevorzugt die zweiwertigen Ba-Kationen dieses Zintl-Ion. Lediglich in $\text{RbBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ sind die beiden überlappenden Positionen des quadratischen Antiprismas um Sb von Rb-Atomen besetzt ($d_{\text{Sb}-\text{Rb}} = 411$ pm).

$[\text{Sb}_2]^{4-}$ -Hanteln: Die beiden in der Raumgruppe $I4/mcm$ kristallisierenden Antimonide $\text{RbBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ und $\text{Rb}_2\text{Ba}_6\text{Sb}_5\text{OH}$ enthalten hantelförmige $[\text{Sb}_2]^{4-}$ -Ionen, in denen der Sb-Sb-Abstand von 286.6 (in $\text{Rb}_2\text{Ba}_6\text{Sb}_5\text{OH}$, Tab. 4) bzw. 288.7 pm (in $\text{RbBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$, Tab. 2) den Abständen in vielen anderen Zintl-Phasen entspricht (z.B. $\text{Ba}_3\text{Sb}_2\text{O}$ [8]: $d_{\text{Sb}-\text{Sb}} = 283.7(2)$ bzw. $285.7(2)$ pm; Ba_5Sb_4 [10]: $d_{\text{Sb}-\text{Sb}} = 288.5$ pm; Cs_4Sb_2 [11]: $d_{\text{Sb}-\text{Sb}} = 292.3$ pm). Diese Sb-Sb-Bindungslängen sowie die Ergebnisse der Bandstrukturrechnungen (s.u.) zeigen, daß es sich hier – im Unterschied zu einer Reihe anderer Pentelide wie z.B. $\text{Ba}_{11}\text{Sb}_{10}$ [12] oder K_3Bi_2 [13] – um voneinander vollständig isolierte, elektronenpräzise Zintl-Anionen mit einer σ -p-p-Einfachbindung handelt. Die Umgebung der Hanteln ist charakteristisch für dieses Zintl-Anion: Jedes Sb-Atom der Hantel ist Zentrum

Tabelle 1 Ausgewählte interatomare Abstände/pm in der Kristallstruktur der Verbindungen $\text{Ba}_3\text{Sb}_4\text{O}$.

Atome	Abstand	CN	Atome	Abstand	CN	Atome	Abstand	CN
$\text{Ba}(1) - \text{O}(1)$	250.3(10)		$\text{Ba}(2) - \text{O}(1)$	246.2(10)		$\text{Ba}(3) - \text{O}(1)$	246.9(11)	
$- \text{O}(1)$	257.0(11)		$- \text{Sb}(4)$	359.2(2)		$- \text{Sb}(1)$	355.3(2)	
$- \text{Sb}(1)$	364.6(1)		$- \text{Sb}(2)$	363.2(1)		$- \text{Sb}(3)$	355.9(2)	
$- \text{Sb}(1)$	364.7(2)		$- \text{Sb}(3)$	366.1(2)		$- \text{Sb}(2)$	363.7(2)	
$- \text{Sb}(3)$	370.4(2)		$- \text{Sb}(4)$	369.1(2)		$- \text{Sb}(1)$	365.7(2)	
$- \text{Sb}(2)$	371.5(2)	2+4	$- \text{Sb}(3)$	369.3(2)		$- \text{Sb}(2)$	367.5(2)	
			$- \text{Sb}(1)$	369.5(2)		$- \text{Sb}(4)$	373.3(2)	
			$- \text{Sb}(2)$	375.1(2)		$- \text{Sb}(4)$	379.1(2)	
			$- \text{Sb}(1)$	376.2(2)	1+8	$- \text{Sb}(3)$	392.6(2)	1+8
$\text{Sb}(1) - \text{Sb}(3)$	285.1(2)		$\text{Sb}(2) - \text{Sb}(4)$	283.9(2)		$\text{Sb}(3) - \text{Sb}(1)$	285.1(2)	
$- \text{Sb}(4)$	294.4(2)		$- \text{Sb}(3)$	286.2(2)		$- \text{Sb}(2)$	286.2(2)	
$- \text{Ba}(3)$	355.3(2)		$- \text{Ba}(2)$	363.2(1)		$- \text{Ba}(3)$	355.9(2)	
$- \text{Ba}(1)$	364.6(1)		$- \text{Ba}(3)$	363.7(2)		$- \text{Ba}(2)$	366.1(2)	
$- \text{Ba}(1)$	364.7(2)		$- \text{Ba}(3)$	367.5(2)		$- \text{Ba}(2)$	369.3(2)	
$- \text{Ba}(3)$	365.7(2)		$- \text{Ba}(1)$	371.5(2)		$- \text{Ba}(1)$	370.4(2)	
$- \text{Ba}(2)$	369.5(2)		$- \text{Ba}(2)$	375.1(2)	2+5	$- \text{Ba}(3)$	392.6(2)	2+5
$- \text{Ba}(2)$	376.3(2)	2+6						
$\text{Sb}(4) - \text{Sb}(2)$	283.9(2)		$\text{O}(1) - \text{Ba}(2)$	246.3(10)				
$- \text{Sb}(1)$	294.4(2)		$- \text{Ba}(3)$	246.9(11)				
$- \text{Ba}(2)$	359.2(2)		$- \text{Ba}(1)$	250.3(10)				
$- \text{Ba}(2)$	369.1(2)		$- \text{Ba}(1)$	257.0(11)	4			
$- \text{Ba}(3)$	373.3(2)							
$- \text{Ba}(3)$	379.1(2)	2+4						

Tabelle 3 Ausgewählte interatomare Abstände/pm in der Kristallstruktur der Verbindungen $\text{Ba}_8\text{M}_4\text{OH}_2$ (M = Sb, Bi).

Atome	Abstände		Hfk.	CN	Atome	Abstände		Hfk.	CN
	M = Sb	M = Bi				M = Sb	M = Bi		
Ba(1) – O(1)	257.7(1)	259.6(1)	2x		Ba(3) – H(1)	272(3)	273.3(1)	4x	
– M(1)	360.5(1)	365.4(3)	4x	2+4	– M(2)	369.0(1)	372.6(5)	4x	4+4
Ba(2) – O(1)	328.4(2)	329(1)			Ba(4) – H(1)	257(10)	261.0(9)		
– M(2)	355.4(2)	363(2)			– M(1)	352.1(2)	354.2(9)		
– M(1)	372.3(1)	374.1(2)	4x	1+5	– M(2)	373.0(1)	375.8(2)	4x	1+5
M(1) – Ba(4)	352.1(2)	354.2(9)			M(2) – Ba(2)	355.4(2)	361(2)		
– Ba(1)	360.5(1)	365.4(3)	4x		– Ba(3)	368.97(11)	372.6(5)	4x	
– Ba(2)	372.3(1)	374.1(2)	4x	9	– Ba(4)	373.00(9)	375.8(2)	4x	9
O(1) – Ba(1)	257.7(1)	259.6(1)	4x		H(1) – Ba(4)	257(10)	261.0(9)	1x	
– Ba(2)	328.4(2)	329(1)	2x	6	– Ba(3)	272(3)	273(6)	4x	5

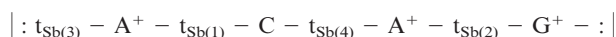
Tabelle 4 Ausgewählte interatomare Abstände/pm in der Kristallstruktur der Verbindungen $\text{Rb}_2\text{Ba}_6\text{Sb}_5\text{OH}$.

Atome	Abstand	Hfk.	CN	Atome	Abstand	Hfk.	CN	Atome	Abstand	Hfk.	CN
Rb(1) – H(1)	325	2x		Ba(1) – O(1)	253.3(1)			Ba(2) – H(1)	236		
– Sb(2)	375.6(1)	2x		– Sb(2)	354.1(1)	2x		– Sb(2)	355.1(1)	4x	1+4
– Sb(2)	376.1(1)	4x	2+6	– Sb(1)	367.0(1)	2x					
				– Sb(2)	380.6(1)		1+5				
Sb(1) – Ba(1)	367.0(1)	8x	8	Sb(2) – Sb(2)	286.6(1)			O(1) – Ba(1)	253.3(1)	4x	4
				– Ba(1)	354.1(1)	2x		H(1) – Ba(2)	236	2x	
				– Ba(2)	355.1(1)	2x		– Rb(1)	325	4x	6
				– Rb(1)	375.6(1)						
				– Rb(1)	376.1(1)	2x					
				– Ba(1)	380.6(1)		1+8				

eines dreifach überkappten trigonalen Prismas, das aus sechs Rb/Ba-Atomen (trigonales Prisma) und zwei weiteren Kationen bzw. dem Sb-Partner (Überkappungen) besteht (s. die Ortep-Darstellungen der Anionen in den Abbildungen 2 und 4 a). Die Sb-Ba- bzw. Sb-Rb-Abstände liegen zwischen 353 und 384 pm (Tab. 2 und 4) und sind damit wiederum gut vergleichbar mit den Abständen in einfachen binären Zintl-Phasen (z.B. $d_{\text{Sb-Ba}} = 360.8\text{--}384.0$ pm in Ba_5Sb_4 [10]).

[Sb_n]^{n−}-Ketten: $\text{Ba}_3\text{Sb}_4\text{O}$ enthält ungewöhnlich kompliziert aufgebaute Ketten aus vier kristallographisch unterschiedlichen, einfach negativ geladenen Sb-Atomen (Abb. 1 a). Die Sb-Sb-Abstände innerhalb der Ketten liegen zwischen 283.9 und 294.4 pm, die Bindungswinkel am Sb bilden deutlich zwei Gruppen: Der Sb-Sb-Sb-Valenzwinkel an Sb(1) und Sb(4) ist mit 117.3 bzw. 115.0° signifikant größer als an den beiden anderen Sb-Atomen der Kette ($\angle_{\text{Sb-Sb-Sb}} = 97.8^\circ$ (Sb(2)) bzw. 98.5° (Sb(3)). Wie am Beispiel der Arsenide mit As[−]-Baugruppen ausführlich beschrieben [4], können auch hier die Änderungen in den Bindungslängen und -winkeln mit der Konformation der Kette erklärt werden: Zunächst liegt im Unterschied zu den stärker gefalteten As[−]-Anionen eine chirale Kette vor, d.h. der Verknüpfungstyp ist rein transoid und die Torsionswinkel Θ haben (bis auf eine Ausnahme mit Θ nahe 0°) gleiche Vorzeichen. Allerdings variieren die Werte für die Torsionswinkel $\Theta_{\text{Sb-Sb-Sb-Sb}}$ zwischen der synperiplanaren trans-Anordnung ($\Theta_{\text{Sb(3)-Sb(1)-Sb(4)-Sb(2)}} = -2.0^\circ$) und

der syn- (gauche, G: $\Theta_{\text{Sb(4)-Sb(2)-Sb(3)-Sb(1)}} = 49.8^\circ$) bzw. anticlinalen (A: $\Theta_{\text{Sb(2)-Sb(3)-Sb(1)-Sb(4)}} = 109.1^\circ$ und $\Theta_{\text{Sb(1)-Sb(4)-Sb(2)-Sb(3)}} = 109.4^\circ$) Konformation. Bedingt durch die Tatsache, daß die syn- und die anticlinale Anordnung innerhalb einer Kette identisches Vorzeichen haben, entstehen insgesamt Schraubenketten, die zwischen Sb(1) und Sb(4) eingeebnet sind. Aus dieser Beschreibung der Konformation:



wird deutlich, daß die Sb-Ketten in $\text{Ba}_3\text{Sb}_4\text{O}$ einerseits Ähnlichkeiten mit den Ketten in den Alkalimetall-Monoantimoniden wie z.B. KSb [14] zeigen, die die für Schrauben charakteristische transoide synclinale Verknüpfung mit gleichem Vorzeichen ($| : t_{\text{Sb}} - \text{G}^+ - : |$) aufweisen. Andererseits zeigt sich im Bereich der Sb(1)-Sb(4)-Bindung mit der periplanaren Konformation (hier C = cis = synperiplanar) die Analogie zu den ebenen Ketten der binären Randverbindung BaSb_2 (hier T = trans = antiperiplanar: $| : t_{\text{Sb}} - \text{T} - : |$ [12]). An den Atomen Sb(1) und Sb(4), die der ebenen synperiplanaren Verknüpfung benachbart sind, liegen mit 117.3 bzw. 115.0° die größten Valenzwinkel vor, der Abstand zwischen diesen beiden Atomen ist mit 294.4 pm deutlich größer als in den geschraubten Bereichen der Kette. Diese Details in den Bindungsverhältnissen im Zintl-Anion $[\text{Sb}_n]^{n-}$ in $\text{Ba}_3\text{Sb}_4\text{O}$ lassen sich damit in gleicher Weise wie für die Arsenide $[\text{As}_n]^{n-}$ und zahlreiche Chalkogen-Modifi-

kationen auf die Überlappung der p-Zustände (idealer Torsionswinkel: 90°) zurückführen.

O²⁻: Alle im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Pentelide enthalten außer den Zintl-Anionen Oxid-Ionen, die sich entweder in oktaedrischer oder in tetraedrischer Koordination durch Ba befinden. Auch in den gemischten Rb/Ba-Verbindungen nehmen in Übereinstimmung mit den Pauling-Regeln die einwertigen Alkalimetall-Kationen nicht an der Koordination der zweiwertigen Oxid-Ionen teil. Erwartungsgemäß variieren die O-Ba-Abstände mit der Koordinationszahl deutlich: In $\text{Ba}_8\text{M}_4\text{OH}_2$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}$, Abb. 3 c) liegen elongierte Oktaeder mit O-Ba-Abständen zwischen 257.7 und 330.7 pm vor, die denen in $\text{Ba}_4\text{Sb}_2\text{O}$ ($d_{\text{O}-\text{Ba}} = 255.7$ pm bzw. 309.6 pm [7]) entsprechen. Die Fehlordnung der Oxid-Ionen in der z -Richtung (s. *Experimenteller Teil*), die auf eine quadratisch-prismatische Koordination von O²⁻ durch Ba²⁺ führt, ist vergleichbar für zahlreiche Verbindungen des anti-K₂NiF₄-Typs beschrieben [15]. Bei tetraedrischer Koordination, z.B. in $\text{Ba}_3\text{Sb}_4\text{O}$ (Abb. 1 b), $\text{RbBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ (Abb. 2 c) und $\text{Rb}_2\text{Ba}_6\text{Sb}_5\text{OH}$ (Abb. 4 c) sind die O-Ba-Abstände erwartungsgemäß deutlich kürzer, jedoch mit Werten von 246.3 bis 257.0 pm (in $\text{Ba}_3\text{Sb}_4\text{O}$), 253.3 pm (in $\text{Rb}_2\text{Ba}_6\text{Sb}_5\text{OH}$) und 254.4 pm (in $\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$) sowohl miteinander, als auch mit den Werten in anderen Oxiden mit isolierten OBa_4 -Tetraedern wie z.B. $\text{Ba}_3\text{Sb}_2\text{O}$ ($d_{\text{O}-\text{Ba}} = 252.8$ – 263.0 pm [8]) oder $\text{KBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ ($d_{\text{O}-\text{Ba}} = 254.4$ pm [2]) gut vergleichbar.

H⁻: Die Koordination von Hydrid-Ionen durch Ba in den verschiedenen Ba-reichen Verbindungen variiert zwischen oktaedrischer (z.B. in $\text{Ba}_5\text{Sb}_3\text{H}$ [6]), quadratisch-pyramidal (z.B. in BaH_2 [16, 17]) und tetraedrischer Umgebung (z.B. ebenfalls in BaH_2), wobei die H-Ba-Abstände erwartungsgemäß wieder mit der Koordinationszahl von

257 bis 270 (CN = 4) auf 280 bis 298 pm (CN = 5 und 6) zunehmen. In den Oxid-Hydriden $\text{Ba}_8\text{M}_4\text{OH}_2$ sind die Hydrid-Ionen quadratisch-pyramidal von Ba-Kationen umgeben, der H-Ba-Abstand beträgt bei Fixierung der Lageparameter im Zentrum des Polyeders 261 (1x) und 273 (4x) pm. In $\text{Rb}_2\text{Ba}_6\text{Sb}_5\text{OH}$ sind die Hydrid-Ionen in gestauchten Oktaedern (Abb. 4 d) positioniert. Die H-Rb/Ba-Abstände innerhalb des Oktaeders sind mit 236 (2x) und 325 pm (4x) sehr unterschiedlich und wie für O²⁻ in $\text{Rb}_2\text{Ba}_6\text{Sb}_5\text{OH}$ und $\text{Ba}_4\text{Sb}_2\text{O}$ befindet sich die genaue Position des Maximums der Elektronendichtekarten nicht exakt bei 0,0,0, sondern bei ca. 0,1,0,0. Unter der Annahme einer entsprechenden vierfachen Fehlordnung von H⁻ ergeben sich verzerrte Tetraeder (251 (3x) und 293 (1x) pm) als Koordinationspolyeder für H⁻. Der Vergleich der chemischen Verschiebungen der ¹H-Signale in den Festkörperkernresonanz-Spektren der phasenrein zugänglichen Verbindung $\text{Ba}_8\text{Sb}_4\text{OH}_2$ mit den Verschiebungen in $\text{Ba}_5\text{Sb}_3\text{H}$, BaH_2 (s. *Experimenteller Teil*) bzw. BaD_2 und $\text{Ba}_3\text{AlO}_4\text{D}$ [18] belegt zusätzlich die Existenz hydridischen Wasserstoffes in diesen Verbindungen.

Diskussion und Vergleich der Gesamtstrukturen

In $\text{Ba}_3\text{Sb}_4\text{O}$ verlaufen die oben beschriebenen schraubenförmigen chiralen Antimonid-Ketten $[\text{Sb}_4]^{4-}$ ohne Eigensymmetrie entlang der kurzen kristallographischen a -Achse. In der monoklinen Elementarzelle befinden sich dabei insgesamt vier Ketten ($Z = 4$) mit aufgrund der Symmetrie der Raumgruppe wechselnder Chiralität (s. Abb. 1 c). Die Ladung der Ketten wird durch Ba²⁺- und O²⁻-Ionen ausgeglichen, die inversionssymmetrische komplexe Kationen $[\text{O}_2\text{Ba}_6]^{8+}$ bilden, die aus zwei über eine gemeinsame Kante

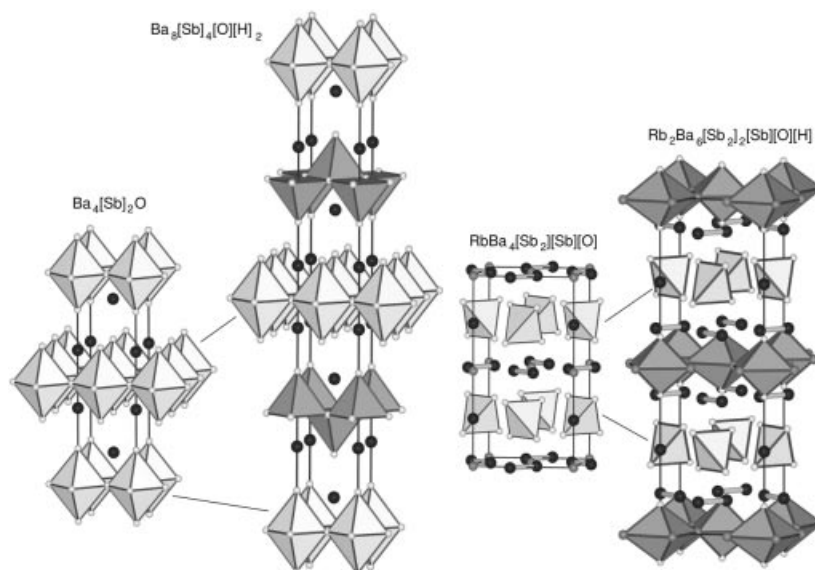


Abb. 5 Elementarzellen von und Strukturzusammenhänge zwischen $\text{Ba}_4\text{Sb}_2\text{O}$ und $\text{Ba}_8\text{Sb}_4\text{OH}_2$ (links, Raumgruppe $I4/mmm$, Verb. ohne Sb_2 -Hanteln) bzw. $\text{RbBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ und $\text{Rb}_2\text{Ba}_6\text{Sb}_5\text{OH}$ (rechts, Raumgruppe $I4/mcm$, Verb. mit Sb_2 -Hanteln) (schwarze Kugeln: Sb; hellgraue kleine Kugeln: Ba; mittelgraue mittelgrosse Kugeln: Rb; hellgraue Polyeder: Koordinationspolyeder um Oxid, dunkelgraue Polyeder: Koordinationspolyeder um Hydrid, [37]).

verknüpften OBa_4 -Tetraedern bestehen. Die $\text{Ba}(1)$ -Kationen, die die Tetraeder-Kanten bilden, sind neben den beiden O^{2-} noch von vier Sb^- koordiniert ($\text{CN}=2+4$), während $\text{Ba}(2)$ und $\text{Ba}(3)$ von einem O^{2-} und acht Sb^- ($\text{CN}=1+8$) umgeben sind (s. Tab. 1).

Die Abbildung 5 zeigt, daß die Strukturen des tetragonalen Ba-Antimonids $\text{Ba}_4\text{Sb}_2\text{O}$ und des Hydrids $\text{Ba}_8\text{Sb}_4\text{OH}_2$ (beide Raumgruppe $I4/mmm$; $a \approx 520$ pm; ausschließlich $[\text{Sb}]^{3-}$) sowie des Rb/Ba-Antimonids $\text{RbBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ und des Hydrids $\text{Rb}_2\text{Ba}_6\text{Sb}_5\text{OH}$ (beide Raumgruppe $I4/mcm$; $a \approx 890$ pm; $[\text{Sb}]^{3-}$ neben $[\text{Sb}_2]^{3-}$) eng miteinander verwandt sind. Bei den in Abbildung 5 hell dargestellten Koordinationspolyedern handelt es sich um O^{2-} -zentrierte, bei den dunkel dargestellten um H^- -zentrierte Kationen-Polyeder. Die Oxid-Ionen sind – wie oben beschrieben – ausschließlich von Ba koordiniert; als komplexe Kationen der Summenformel $[\text{OBa}_4]^{6+}$ betrachtet bilden sie entweder isolierte Tetraeder $[\text{OBa}_4]$ (in den Ba-Phasen) oder Schichten eckverknüpfter Oktaeder $[\text{OBa}_2\text{Ba}_{4/2}]$ (in den Rb/Ba-Phasen). Die Hydrid-haltigen komplexen Kationen-Schichten bestehen entweder gemäß $[\text{HBa}_2]^{3+}$ aus kantenverknüpften quadratischen Pyramiden $[\text{HBaBa}_{4/4}]$ oder gemäß $[\text{HRbBa}_2]^{4+}$ aus eckverknüpften Oktaedern $[\text{ORb}_{4/4}\text{Ba}^2]$.

Die neuen Phasen $\text{Ba}_8\text{M}_4\text{OH}_2$ können als chemische 1:2-Zwillinge des bekannten Antimonid-Oxids $\text{Ba}_4\text{Sb}_2\text{O}$ (Schichten $[\text{OBa}_4]^{6+} + 2 [\text{Sb}]^{3-}$, [7]) mit dem hypothetischen Antimonid-Hydrid Ba_2SbH (bzw. $[\text{HBa}_2]^{3+}$ (Pyramidenschichten) und $[\text{Sb}]^{3-}$) beschrieben werden (Abb. 5 links). Für $\text{M}=\text{Bi}$ ist mit $\text{Ba}_6\text{Bi}_3\text{OH}$ auch der entsprechende 1:1-Zwilling (Raumgruppe $P4/nmm$, $a = 520.7(1)$, $c = 2854.7(2)$ pm, $R1 = 0.0460$ [19]) bekannt.

$\text{RbBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ kristallisiert wie die isotype K-Verbindung [2] im gestopften Cr_5B_3 -Typ. Dieser, sowie der Bezug zur binären Phase Ba_5Sb_4 und zu $\text{K}_2\text{Ba}_3\text{Sb}_4$, in denen ebenfalls die beiden Antimonid-Anionen $[\text{Sb}]^{3-}$ und $[\text{Sb}_2]^{4-}$ nebeneinander auftreten, sind in [2] ausführlich beschrieben. Aus $\text{RbBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ läßt sich wiederum formal durch Einbau weiterer Hydrid/Antimonid-haltiger Schichten $\text{RbBa}_2\text{Sb}_2\text{H}$ (bzw.

$[\text{HRbBa}_2]^{4+}$ (Oktaederschichten) und $[\text{Sb}_2]^{4-}$) die Struktur von $\text{Rb}_2\text{Ba}_6\text{Sb}_5\text{OH}$ ableiten (Abb. 5 rechts).

Die Koordinationen der Rb/Ba-Kationen und die Kationen-Anion-Abstände in den tetragonalen Verbindungen sind in den Tabellen 2, 3 und 4 zusammengestellt. Die Rb-Kationen sind stets von sechs, alle Ba-Kationen lediglich von vier bzw. fünf Sb-Atomen koordiniert. In der Koordinationssphäre von Rb^+ findet sich in keinem Fall O^{2-} .

Bindungsverhältnisse und elektronische Strukturen

Für das Antimonid-Oxid $\text{RbBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$, das zwei verschiedene Zintl-Ionen enthält, und die Hydrid-haltige Phase $\text{Ba}_8\text{Sb}_4\text{OH}_2$ wurden exemplarisch für die Verbindungsklassen DFT-Bandstruktur-Berechnungen nach der FP-LAPW-Methode durchgeführt. Zum Vergleich wurden auch die elektronischen Strukturen des Barium-Antimonid-Oxids $\text{Ba}_4\text{Sb}_2\text{O}$ [7] und des -Hydrids $\text{Ba}_5\text{Sb}_3\text{H}$ [6, 20] berechnet. Details zu den Rechnungen sind im *Experimentellen Teil* und in Tabelle 5 zusammengefaßt. Die berechneten totalen (oben) und partiellen (unten) Zustandsdichten sind in Abbildung 6 dargestellt.

Die Bandstrukturen und die totalen Zustandsdichten der beiden Titelverbindungen $\text{RbBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ und $\text{Ba}_8\text{Sb}_4\text{OH}_2$ zeigen, daß die Oxid/Hydrid-Antimonide – in Übereinstimmung mit der Interpretation als klassische Zintl-Phasen – Halbleiter mit Bandlücken von 1.0 eV ($\text{RbBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$) bzw. 1.2 eV ($\text{Ba}_8\text{Sb}_4\text{OH}_2$) sind. Auch die Werte für die beiden Vergleichsverbindungen liegen in diesem Bereich.

Die Antimon-s- bzw. -p-artigen Zustände der isolierten $[\text{Sb}]^{3-}$ -Anionen (Sb(1) und Sb(2) in $\text{Ba}_8\text{Sb}_4\text{OH}_2$, Sb(2) in $\text{RbBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ sowie aller Sb-Atome in den beiden Vergleichsverbindungen $\text{Ba}_4\text{Sb}_2\text{O}$ und $\text{Ba}_5\text{Sb}_3\text{H}$) liegen einheitlich zwischen -7 und -8 eV bzw. zwischen -2.5 eV und der Fermikante E_F . Die s- und die p_z -Zustände der Sb(1)-Atome in $\text{RbBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$, die die Hantel $[\text{Sb}_2]^{4-}$ ausbilden, spalten jeweils in bindende und antibindende Bereiche auf, wobei die bindenden p_z^b -Bänder bei ca. -2 eV liegen und

Tabelle 5 Angaben zu den Berechnungen der elektronischen Strukturen von $\text{Ba}_4\text{Sb}_2\text{O}$, $\text{Ba}_5\text{Sb}_3\text{H}$, $\text{RbBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ und $\text{Ba}_8\text{Sb}_4\text{OH}_2$ (n: nichtbindend, b: bindend, ab: antibindend).

			$\text{Ba}_4\text{Sb}_2\text{O}$	$\text{Ba}_5\text{Sb}_3\text{H}$	$\text{RbBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$	$\text{Ba}_8\text{Sb}_4\text{OH}_2$
Strukturtyp			anti- K_2NiF_4	gestopfter Mn_5Si_3	gestopfter Cr_5B_3 [2]	$\text{Ba}_8\text{Sb}_4\text{OH}_2$
krist. Daten			[7]	[20]	Tab. 6, 8	Tab. 6, 9
R_{mt} (alle Atome)/pm				121.7		
$R_{\text{mt}} \cdot K_{\text{max}}$				8.0		
k-Punkte/IBZ			99	72	99	
k-Punkte/BZ			1000	810	1000	
Monkhorst-Pack Gitter			10x10x10	9x9x10	10x10x10	
Bandlücke/eV			1.1	0.9	1.2	1.0
Bandbereiche	O(1)	p^n	$-3.4 \dots -1.5$	–	$-3.5 \dots -2.6$	$-3.2 \dots -1.2$
/eV	H(1)	s^n	–	$-3.3 \dots -2.8$	–	$-4.2 \dots -3.2$
	Sb(1)	s^b (Hantel)	–	–	$-9 \dots -8.8$	–
		s^n (isoliert)	$-8.0 \dots -7.4$	$-8.2 \dots -7.5$	–	$-7.9 \dots -7.4$
		s^{ab} (Hantel)	–	–	$-7.3 \dots -7.0$	–
		p_z^b (Hantel)	–	–	$-2.2 \dots -2.0$	–
		p^{nb} (isoliert)	$-2.0 \dots 0$	$-2.2 \dots 0$	–	$-2.0 \dots 0$
		$p_{x,y}^{b,ab}$ (Hantel)	–	–	$-1.3 \dots 0$	–
	Sb(2)	s^{nb}	–	–	$-7.6 \dots -7.1$	$-7.9 \dots 7.4$
		p^{nb}	–	–	$-1.3 \dots 0$	$-1.7 \dots 0$

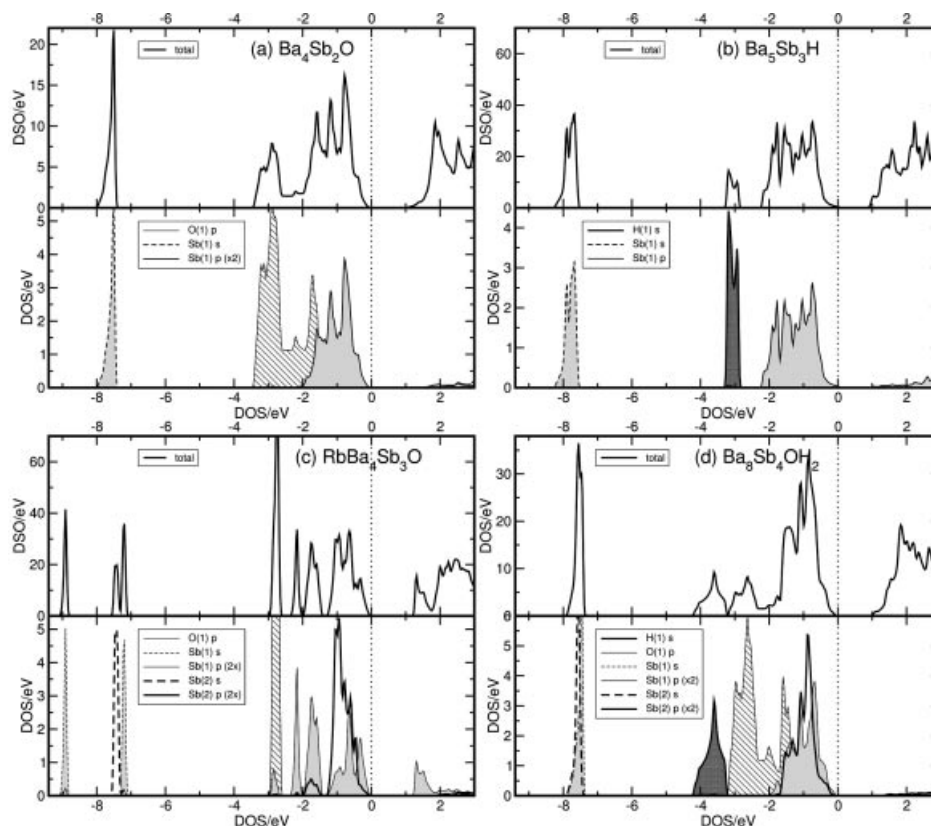


Abb. 6 Totale (oben) und partielle (unten) Zustandsdichten von $\text{Ba}_4\text{Sb}_2\text{O}$ (a), $\text{Ba}_5\text{Sb}_3\text{H}$ (b), $\text{RbBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$ (c) und $\text{Ba}_8\text{Sb}_4\text{OH}_2$ (d) im Bereich zwischen -8 und $+3$ eV relativ zu E_F (gestrichelte Linie). (partielle Zustandsdichten: O-p: schraffiert; H-s: dunkelgrau unterlegt; Sb-s,p: hellgrau unterlegt bzw. einfache Linie)

die antibindenden p_z^{ab} -Zustände das Leitungsband bilden. Die vollständig besetzten $p_{x,y}$ -Zustände von Sb(1) tragen zum Valenzbandbereich bei (-1.3 eV bis 0 eV). In Übereinstimmung mit den beobachteten Sb-Sb-Bindungslängen ist die Bindung innerhalb der Hantel somit als σ -p-p-Einfachbindung zu beschreiben.

Die Sauerstoff-p-Zustände liegen, entsprechend der Formulierung als reine O^{2-} -Ionen, zwischen -1.5 und -3.5 eV. Die Dispersion dieser Bänder ändert sich dabei deutlich mit der Koordination der Oxid-Ionen: Bei tetraedrischer Umgebung (in $\text{RbBa}_4\text{Sb}_3\text{O}$) treten sehr scharfe p-DOS-Peaks auf (-2.5 bis -3.0 eV), während die p-Bänder von oktaedrisch koordiniertem Sauerstoff deutlich größere Bandbreiten von ca. 2 eV zeigen. Als Ursache für diese relativ großen Dispersionen kommt auch die beschriebene geringe kristallographische Fehlordnung der Oxid-Ionen auf den Oktaederplätzen in Frage.

Wasserstoff ist in $\text{Ba}_8\text{Sb}_4\text{OH}_2$ und $\text{Ba}_5\text{Sb}_3\text{H}$ als echtes Hydrid-Ion eingebaut. Dies zeigt – neben den für hydridischen Wasserstoff charakteristischen NMR-Spektren – die Lage der Wasserstoff-1s-Zustände, die in beiden Verbindungen einheitlich zwischen -3 und -4 eV zu liegen kommen.

Im Unterschied zu einer Reihe binärer Erdalkalimetall-Antimonide (wie z.B. CaSb_2 oder BaSb_2 [4]) und -Tetrelide (wie z.B. Sr_5Sn_3 [21] oder Ca_5Ge_3 [22]) tragen Erdalkali-

metall-Zustände in den hier beschriebenen Antimonid-Oxiden/Hydriden nicht zur Zustandsdichte unterhalb von E_F bei. Die Bandlücken dieser Pentelide mit zusätzlichen einfachen Anionen sind daher deutlicher ausgeprägt als in den binären Zintl-Phasen. Der Einfluss zusätzlicher Anionen in polaren intermetallischen Phasen beschränkt sich damit nicht auf rein geometrische Aspekte ($[\text{XA}_n]^{m+}$ als voluminöse Gegenionen) sondern ist durch die Verstärkung des ionischen Charakters der Gesamtverbindungen auch elektronischer Natur.

Experimenteller Teil

Synthesen

Die Darstellung der Barium-Antimonid-Oxide erfolgte in Korundfingertiegeln, die in Stahlaufklappen eingeschlossen waren, unter Argonatmosphäre (99.998 %) in Rohröfen. Die Gesamteinwaagen betrugen zwischen 1 und 3 g. Pulverförmige Proben (z.B. für die MAS-NMR-Untersuchungen) wurden durch Lichtbogenschmelzen dargestellt. Als Edukte wurden neben den metallischen Elementen Ba (Alkali-Metallhandel GmbH, Bonn 99 %), Rb (Alkali-Metallhandel GmbH, Bonn 99.9 %) und Sb-Pulver (99 %, ABCR, Karlsruhe) als O-Quelle Sb_2O_3 (99.999 %, ABCR, Karlsruhe) und als H-Quellen BaH_2 (aus den Elementen bei 800°C dargestellt) bzw. $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (durch Zersetzung des Oktahydrates bei 280°C für 1 h erhalten) eingesetzt.

Die beiden isotypen Phasen **Ba₈Sb₄OH₂** und **Ba₈Bi₄OH₂** lassen sich aus stöchiometrischen Mengen von Barium, Bariumhydrid, M und M₂O₃ (M=Sb, Bi) in Ofenproben einkristallin und in Lichtbogen-Proben in Form homogener, sehr luftempfindlicher Pulver darstellen. Für die Lichtbogen-Proben wurden z.B. 120.1 mg (0.875 mmol) Ba, 17.1 mg (0.123 mmol) BaH₂, 50.1 mg (0.411 mmol) Sb und 12.0 mg (0.041 mmol) Sb₂O₃ unter Argon zu einer Tablette verpresst und unter He im Lichtbogen für ca. 20 bis 30 s aufgeschmolzen. Die Röntgenpulverdiffraktogramme (Transmissions-Pulverdiffraktometersystem STADI P mit linearem PSD, Fa. Stoe & Cie, Darmstadt, Mo K α -Strahlung, Graphit-Monochromator) der homogenen, dunkelmetallisch glänzenden Schmelzreguli liessen sich mit dem berechneten Diagramm von Ba₈Sb₄OH₂ vollständig erklären. Für die Ofenproben wurden vergleichbare stöchiometrische Mischungen unter Argon mit 200 °C/h auf 900 °C aufgeheizt, 2 h getempert und anschließend mit 20 °C/h wieder auf RT abgekühlt. Gut ausgebildete dunkelmetallisch glänzende spröde Kristalle von Ba₈M₄OH₂ (M=Sb, Bi) entstehen – bedingt durch den Wasserstoff-Gehalt elementaren Bariums [23, 24] – neben elementarem Barium auch aus Proben der Einwaagestöchiometrie Ba₇MO (M=Sb, Bi).

Das Hydrid-Oxid **Rb₂Ba₆Sb₅OH**, das zuerst in Form weniger dunkelmetallisch glänzender Kristalle bei Versuchen zur Darstellung gemischter Rb/Ba-Antimonide erhalten wurde, läßt sich aus annähernd stöchiometrischen Schmelzen (Einwaagestöchiometrie Rb₂Ba₆Sb₅OH_{1.3}) bei Einsatz von Rb, Ba, Sb und Ba(OH)₂·H₂O quantitativ herstellen: Hierzu wurden 322.7 mg (3.775 mmol) Rb, 1468.5 mg (10.693 mmol) Ba und 1149.1 mg, (9.438 mmol) Sb mit

118.0 mg (0.623 mmol) Ba(OH)₂·H₂O mit 200 °C/h auf 800 °C erhitzt, 12 h bei dieser Temperatur homogenisiert und anschließend mit 100 °C/h auf RT abgekühlt. Die Röntgenpulverdiffraktogramme dieser sowie vergleichbarer Proben ließen sich mit den für Rb₂Ba₆Sb₅OH ermittelten kristallographischen Daten (s. Tab. 6 und 10) indizieren. Schwache Fremdreflexe stammen von den sehr gut streuenden Verbindungen BaO und Ba₄Sb₂O [7].

Ba₃Sb₄O konnte als silberhell glänzende xenomorphe Kristalle bei 650 °C nur dann erhalten werden, wenn RbSb, das aus den Elementen im stöchiometrischen Verhältnis bei 570 °C dargestellt wurde, eingesetzt wurde. Als Beiprodukte zeigen entsprechende Proben (z.B. RbSb:Ba:Sb wie 1:1:2) daher stets die faserförmigen Kristalle von RbSb₂ [25] und von nicht umgesetztem RbSb. Bei Versuchen zur Herstellung von Ba₃Sb₄O aus stöchiometrischen Proben (z.B. aus Ba, Sb und Sb₂O₃) wird trotz verschiedener Variationen des Temperaturprogrammes stets die Bildung der Randphasen von Ba₃Sb₄O, BaSb₂ und BaO, beobachtet.

Im Unterschied zur K-Verbindungen [2] konnte **RbBa₄Sb₃O** bislang nicht phasenrein erhalten werden. Bei Proben mit stöchiometrischer Einwaage (T_{max} = 750 °C) entsteht neben der Zielverbindung stets BaSb₂ [12] und O wird durch die Bildung von BaO und Sb₂O₃ der weiteren Reaktion entzogen. Die besten Ausbeuten an RbBa₄Sb₃O konnten bei Einsatz eines Überschusses an Rb (Rb:Ba wie 1:3 statt 1:4) und mit Ba(OH)₂·H₂O als Sauerstoffquelle erhalten werden. Bei entsprechenden Proben (z.B. 327.5 mg (3.832 mmol) Rb, 1421.5 mg (10.351 mmol) Ba, 1113.1 mg (9.143 mmol) Sb und 114.7 mg (0.605 mmol) Ba(OH)₂·H₂O,

Tabelle 6 Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von Ba₃Sb₄O, RbBa₄Sb₃O, Ba₈M₄OH₂ (M = Sb, Bi) und Rb₂Ba₆Sb₅OH.

		Ba ₃ Sb ₄ O	RbBa ₄ Sb ₃ O	Ba ₈ M ₄ OH ₂		Rb ₂ Ba ₆ Sb ₅ OH
Kristallsystem		monoklin		M=Sb	M=Bi	
Raumgruppe		<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	<i>I</i> 4/ <i>mcm</i>	tetragonal		<i>I</i> 4/ <i>mcm</i>
	Nr.	14	140	139		140
Temperatur/K		205(5)	295(5)	295(5)	295(5)	295(5)
Gitterkonstanten/pm,°	<i>a</i>	696.4(2)	893.7(4)	515.34(12)	519.12(12)	879.71(4)
	<i>b</i>	1280.7(3)				
	<i>c</i>	1294.1(3)	1642.7(9)	3791.7(3)	3837.6(3)	2742.4(2)
	β	112.385(10)				
Volumen der EZ/10 ⁶ pm ³		1067.2(4)	1312.0(11)	1007.0(3)	1034.2(3)	2122.3(2)
Z		4				
ρ (röntgenogr.)/g/cm ³		5.70	5.14	5.31	6.27	5.07
Diffraktometer		Bruker CCD	Stoe IPDS-2	Enraf-Nonius CAD 4		Stoe IPDS-2
				MoK α , Graphitmonochromator		
Abs.-Koeff. $\mu_{\text{Mok}\alpha}$ /mm ⁻¹		20.787	21.52	20.60	48.82	21.72
θ -Bereich/°		2.3–29.0	2.5–27.5	3.2–32.5	4.0–27.5	3.0–29.5
Zahl gemessener Refl.		7162	5121	2013	1348	19573
Zahl unabhängiger Refl.		2546	432	620	424	820
R _{int}		0.0526	0.2104	0.0902	0.1184	0.074
Korrekturen				Lorentz, Polarisation, Absorption		
		SADABS [33]	X-shape [34]	ABSPSI [35]		X-shape [34]
Strukturlösung				SHELXS-97 [26]		
Verfeinerung				SHELXL-97 [27]		
Zahl freier Parameter		69	17	22	20	24
Goodness-of-fit on F ²		1.137	0.849	1.192	1.083	1.102
R-Werte (Refl. mit I $\geq$ 2 σ (I))	R1	0.0399	0.0508	0.0319	0.0460	0.0592
	wR2	0.1207	0.0968	0.0803	0.0901	0.1749
R-Werte (alle Daten)	R1	0.0566	0.1066	0.0664	0.1064	0.0656
	wR2	0.1964	0.1108	0.0923	0.2124	0.1799
Restelektr./e ⁻ ·10 ⁶ pm ⁻³		4.1/–4.0	1.7/–1.6	2.6/–5.3	6.5/–7.3	6.6/–3.2

Tabelle 7 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope (Ba, Sb) bzw. isotrope (O) Verschiebungsparameter/pm² in der Kristallstruktur von Ba₃Sb₄O (alle Atome auf der Wyckoff-Position 4e).

Atom	x	y	z	U _{äquiv.}
Ba(1)	0.20444(14)	0.55898(7)	0.45278(8)	133(3)
Ba(2)	0.38930(14)	0.05324(7)	0.27836(7)	124(3)
Ba(3)	0.18887(14)	0.26784(7)	0.01943(7)	129(3)
Sb(1)	0.34747(16)	0.34301(8)	0.31291(8)	131(3)
Sb(2)	0.72196(15)	0.34505(8)	0.06213(8)	133(3)
Sb(3)	0.06725(15)	0.48365(8)	0.15686(9)	148(3)
Sb(4)	0.70626(16)	0.27014(8)	0.26524(9)	148(3)
O(1)	0.1705(16)	0.0870(8)	0.0811(8)	111(19)

Tabelle 8 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope (Rb, Ba, Sb) bzw. isotrope (O) Verschiebungsparameter/pm² in der Kristallstruktur von RbBa₄Sb₃O.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U _{äquiv.}
Rb(1)	4 c	0	0	0	375(13)
Ba(1)	16 l	0.15792(12)	x + 1/2	0.15459(14)	266(5)
Sb(1)	8 h	0.6144(2)	x + 1/2	0	260(7)
Sb(2)	4 a	0	0	1/4	282(8)
O(1)	4 b	0	1/2	1/4	212(70)

Tabelle 9 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope (Ba, Sb, Bi) bzw. isotrope (O, H) Auslenkungsparameter/pm² in den Kristallstrukturen der Verbindungen Ba₈M₄OH₂ (M = Sb/Bi, *: Parameter nicht in die Verfeinerung einbezogen, **: s. Text).

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U _{äquiv./iso.}
Ba(1)	4 c	0	1/2	0	152(3)/121(35)
Ba(2)	4 e	0	0	0.08662(4)/0.0862(3)	213(3)/175(17)
Ba(3)	4 d	0	1/2	1/4	129(3)/108(34)
Ba(4)	4 e	0	0	0.34065(3)/0.3403(2)	164(3)/120(11)
M(1)	4 e	0	0	0.43350(3)/0.43315(15)	131(3)/105(8)
M(2)	4 e	0	0	0.18035(4)/0.18014(17)	136(3)/142(10)
O(1)	2 a	0	0	0	793(150)/177(200)**
H(1)	4 e	0	0	0.273(3)/0.2723*	500/500*

Tabelle 10 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope (Ba, Sb) bzw. isotrope (O, H) Verschiebungsparameter/pm² in der Kristallstruktur von Rb₂Ba₆Sb₅OH (*: Parameter nicht in die Verfeinerung einbezogen).

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U _{äquiv.}
Rb(1)	8 h	0.17550(6)	x + 1/2	0	214(2)
Ba(1)	16 l	0.15884(2)	x + 1/2	0.192240(12)	216(1)
Ba(2)	8 f	0	0	0.085879(18)	256(1)
Sb(1)	4 a	0	0	1/4	241(2)
Sb(2)	16 l	0.61520(3)	x + 1/2	0.098685(14)	242(1)
O(1)	4 b	0	1/2	1/4	217(16)
H(1)	4 a	0	0	0	500*

T_{max} = 800 °C für 12 h) wird H in Form des röntgenographisch – neben der Zielverbindung RbBa₄Sb₃O – nachweisbaren Hydrids Ba₅Sb₃H ausgeschieden.

Kristallstrukturbestimmungen

Die schwarzmetallisch glänzenden Einkristalle der Titelverbindungen wurden unter getrocknetem Paraffinöl in Kapillaren (Durch-

messer ≤ 0.1 mm) eingeschlossen. Die Datensammlung erfolgte auf Diffraktometern mit Flächendetektoren bzw. auf einem konventionellen Vierkreisdiffraktometer.

Ba₃Sb₄O: Die Beugungsmuster von Ba₃Sb₄O zeigten ein primitives monoklines Gitter mit der zonalen Auslöschungsbedingung Reflexe *h0l* nur vorhanden für *l* = 2*n* und der seriellen Auslöschungsbedingung Reflexe *0k0* nur vorhanden für *k* = 2*n*. Hieraus folgt die Raumgruppe *P2₁/c* eindeutig. Die Lösung der Struktur, die alle Ba- und Sb-Positionen lieferte, gelang in dieser Raumgruppe über direkte Vorzeichenbestimmungsmethoden (Programm SHELXS-97 [26]). Nach anschließenden Least-Squares-Verfeinerungen (*R*₁ = 0.0549, Programm SHELXL-97 [27]) zeigte die Differenzfouriersynthese ein weiteres Maximum, das dem Oxid-Ion zugeordnet werden konnte, welches in den abschließenden Strukturverfeinerungen isotrop behandelt wurde. Die ermittelten Atomparameter sind zusammen mit den äquivalenten (Ba, Sb) bzw. isotropen (O) Auslenkungsparametern in Tabelle 7 zusammengestellt (s.a. [28]).

RbBa₄Sb₃O: Die xenomorphen Einkristalle von RbBa₄Sb₃O weisen ein tetragonal innenzentriertes Gitter hoher Laueklasse mit der zusätzlichen Auslöschungsbedingung Reflexe *0kl* nur vorhanden für *k, l* = 2*n* auf. Die daraus folgenden möglichen Raumgruppen und die Abmessungen der Gitterkonstanten ließen auf Isotypie zu KBa₄Sb₃O [2] schließen. Mit den Parametern dieser Verbindung als Startwerten ließ sich die Struktur in wenigen Zyklen auf einen *R*₁-Wert von 0.0508 verfeinern, wobei wiederum die Sauerstofflage isotrop, die Schweratompositionen anisotrop behandelt wurden (s. Tab. 6 und 8 sowie [28]).

Ba₈M₄OH₂: Kristalle der isotypen Phasen Ba₈Sb₄OH₂ und Ba₈Bi₄OH₂ zeigten ebenfalls tetragonal-innenzentrierte Gitter hoher Laueklasse. Im Unterschied zu RbBa₄Sb₃O lagen jedoch keine zusätzlichen Auslöschungsbedingungen vor, so daß als Raumgruppen *I4/mmm*, *I42m*, *I4m2*, *I4mm* und *I422* in Frage kamen. Die Lösung der Struktur gelang in der Raumgruppe *I4/mmm* wie für Ba₃Sb₄O beschrieben und lieferte alle Ba- und Sb- bzw. Bi-Positionen. Nach deren anisotroper Verfeinerung verblieben zwei weitere Maxima in den Differenzelektronendichten: Das größere nahe 0,0,0 wurde Oxid, das kleinere Maximum bei 0,0,0.273 Hydrid zugeordnet. Bei anisotroper Behandlung der O-Atomposition zeigten sich deutliche Differenzen in der Länge der Hauptachsen der Ellipsoide (z.B. U₁₁ = 470 pm² gegenüber U₃₃ = 1442 pm² für M = Sb). Eine genaue Analyse der Differenzelektronendichtekarten (Programm JANA2000 [29]) läßt je ein Maximum ca. 40 pm ober- und unterhalb von *z* = 0 erkennen, so daß hier offensichtlich die gleiche Fehlordnung der O-Atome vorliegt, die für die strukturell verwandten Phasen mit anti-K₂NiF₄-Struktur beschrieben ist [15]. Der *z*-Parameter und der Temperaturfaktor des Hydridions konnten nicht zuverlässig verfeinert werden und wurden daher in beiden Fällen von der Least-Squares-Verfeinerung ausgeschlossen.

Rb₂Ba₆Sb₅OH: Die Beugungsbilder von Rb₂Ba₆Sb₅OH zeigten ebenfalls tetragonale Symmetrie hoher Laueklasse. Mit den beobachteten zusätzlichen Auslöschungsbedingung Reflexe *0kl* nur vorhanden für *k, l* = 2*n* sind damit die Raumgruppen *I4/mcm* und *I4cm* vereinbar. Die Lösung der Struktur gelang in der zentrosymmetrischen Raumgruppe wiederum über direkte Vorzeichenbestimmungsmethoden. Nach anisotroper Verfeinerung der Rb-, Ba-, Sb- und der aus Differenzelektronendichten ermittelten O-Atompositionen verblieb ein weiteres Maximum von ca. 3 e⁻/10⁻⁶pm⁻³ in der Nähe des Ursprungs, das wiederum Hydrid zugeordnet werden konnte. Die Details der Elektronendichtekarten sowie kristallchemische Gründe (s.o.) lassen auch hier auf eine Fehlordnung von H⁻ auf der gestauchten Oktaederposition schließen.

¹H-MAS-NMR-Untersuchungen

Zum qualitativen Nachweis der Hydrid-Ionen wurden ¹H-MAS-NMR-spektroskopische Untersuchungen der phasenrein erhältlichen Verbindung Ba₈Sb₄OH₂ und der Hydride BaH₂ und Ba₅Sb₃H mit einem Spektrometer Bruker MLS200 bei einer Frequenz von 213.33 MHz durchgeführt. Hierzu wurden die gepulverten Proben in der Handschuhbox in KellF-Inlays gefüllt und in 4 mm ZrO₂-Rotoren (Fa. Bruker) eingebracht. Bei einer Rotationsfrequenz von 5 kHz wurden Einpuls-Spektren (90°-Pulse) ohne Entkopplung aufgenommen. Die Spektren von Ba₈Sb₄OH₂, Ba₅Sb₃H und BaH₂ zeigten einheitlich ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 8.5 bis 9 ppm gegen TMS.

Bandstrukturechnungen

Die Berechnungen der elektronischen Bandstrukturen und der Zustandsdichten (DOS) wurden für Ba₄Sb₂O [7], Ba₅Sb₃H [6], RbBa₄Sb₃O und Ba₈Sb₄OH₂ nach der FP-LAPW-Methode (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) mit der GGA-Näherung (Generalized Gradient Approximation) in der Version nach Engel und Vosko [30] mit dem Programm WIEN2k [31] durchgeführt. Als Konvergenzkriterium für die Selbstkonsistenz wurde ein 'Charge Distance' von 0.00001 verwendet, die 'Cut-off'-Energie lag einheitlich bei $R_{mt}K_{max} = 8$. Die Integration über die Brillouin-Zone zur Bestimmung der totalen und partiellen Zustandsdichten erfolgte mit der Tetraedermethode. Als Muffin-Tin-Radius R_{mt} wurde für alle Atome 2.3 au (121.7 pm) gewählt. Elektronendichten wurden mit dem Programm XCrySDen [32] analysiert. Weitere Details der Rechnungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Wir danken der 'Adolf-Messer-Stiftung' sowie der 'Deutschen Forschungsgemeinschaft' für die finanzielle Unterstützung. Frau Tina Trautnitz, Herrn Andreas Ehler und Herrn Ralf Sorgenfrei sowie Herrn Marco Wendorff und Herrn Mamdouh Idilbi danken wir für die Mitwirkung bei den präparativen Arbeiten. Herrn Dr. Gerd Balzer (Universität Hannover) danken wir für die Aufnahme der MAS-NMR-Spektren.

Literatur

- [1] O. Liebrich, H. Schäfer, A. Weiss. *Z. Naturforsch.* **1970**, 25b, 650.
- [2] B. Eisenmann, C. Gieck, U. Rössler. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1331.
- [3] L. Chi, J. D. Corbett. *J. Solid State Chem.* **2001**, 162, 327.
- [4] F. Emmerling, D. Petri, C. Röhr. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2490.
- [5] F. Gascoin, S. C. Sevov. *J. Solid State Chem.* **2003**, 175, 306.
- [6] J. D. Corbett, E. Garcia, A. M. Guloy, W.-M. Hurng, Y.-U. Kwon, E. A. Leon-Escamilla. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2824.
- [7] R. George, C. Röhr. *Z. Kristallogr.* **1996**, 221, 478.
- [8] M. Boss, F. Pickhard, C. Röhr. *Acta Crystallogr.* **2001**, C 57, 503.
- [9] M. Lulei, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1796.
- [10] E. Brechtel, G. Cordier, H. Schäfer. *Z. Naturforsch.* **1981**, 36b, 1340.
- [11] C. Hirschle, C. Röhr. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1992.
- [12] F. Emmerling, N. Längin, F. Pickhard, M. Wendorff, C. Röhr. *Z. Naturforsch.* **2004**, 59b, 7.
- [13] F. Gascoin, S. C. Sevov. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10251.
- [14] W. Hönle, H. G. von Schnering. *Z. Kristallogr.* **1981**, 155, 307.
- [15] W. Hönle, J. Nuss, U. Burkhardt, S. Göbel, R. C. Gil, Y. Grin, H. G. von Schnering. In *VIth European Conference on Solid State Chemistry*, (Zürich). **1997** PA 107, PA 107.
- [16] W. Bronger, S. Chie-Chien, P. Müller. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 545, 69.
- [17] G. J. Synder, H. Borrmann, A. Simon. *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 458.
- [18] M. Zumdick, G. Althoff, C. Röhr. *Acta Crystallogr.* **2001**, C57, 339.
- [19] M. Boss, F. Pickhard, C. Röhr (in Vorbereitung).
- [20] E. A. Leon-Escamilla, J. D. Corbett. *J. Alloys Comp.* **1994**, 206, L15.
- [21] M. Wendorff, C. Röhr. *Z. Naturforsch.* **2004**, 59b, 619.
- [22] A.-V. Mudring, J. D. Corbett. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5277.
- [23] D. T. Peterson. *J. Met.* **1987**, 39, 20.
- [24] E. A. Leon-Escamilla, J. D. Corbett. *J. Solid State Chem.* **2001**, 159, 149.
- [25] D. Petri, C. Röhr (in Vorbereitung).
- [26] G. M. Sheldrick. Programm SHELXS-97. Universität Göttingen, **1997**.
- [27] G. M. Sheldrick. Programm SHELXL-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-415032 (Ba₃Sb₄O), -415033 (Ba₈Bi₄OH₂), -415034 (Ba₈Sb₄OH₂), -415035 (Rb₂Ba₆Sb₃OH), -415036 (RbBa₄Sb₃O) angefordert werden (E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de).
- [29] V. Petricek, M. Dusek. Program JANA 2000. Institute of Physics, Academy of Science of the Czech Republic, Prague, **2000**.
- [30] E. Engel, S. H. Vosko. *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 13164.
- [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] A. Kokalj. *J. Mol. Graphics Modelling* **1999**, 17, 176.
- [33] Siemens Industrial Automation Inc. Madison WI. SADABS: Area-Detector Absorption Correction, **1996**.
- [34] Fa. STOE Darmstadt. Program X-SHAPE: Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction 1.01, **1996**.
- [35] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews. *Acta Crystallogr.* **1968**, A24, 351.
- [36] M. N. Burnett, C. K. Johnson. Program ORTEP-III. ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee USA, **1996**.
- [37] M. Kroeker, L. W. Finger. Program DRAWxtl, <http://www.lwfinger.net/drawxtl>.