

ZUR KENNTNIS VON Cs_2Se *

P. BÖTTCHER

Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen, Prof.-Pirlet-Strasse 1, D-5100 Aachen (B.R.D.)

(Eingegangen am 20. Juni 1980)

Zusammenfassung

Durch Synthese aus den Elementen bei 300 °C und 2000 bar in Ammoniak (Ammonothermalsynthese) lässt sich eine bisher unbekannte Modifikation des Cs_2Se gewinnen, die unter den genannten Bedingungen in bis zu mehreren Millimetern grossen wasserklaren, plättchenförmigen Kristallen anfällt. Die Substanz kristallisiert rhombisch in der azentrischen Raumgruppe $Fdd2$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten sind $a = 11,75(1)$ Å, $b = 16,49(1)$ Å und $c = 6,775(3)$ Å. Die Selenatome bauen ein rhombisch deformiertes diamantartiges Gitter auf, in dessen freibleibenden Tetraederlücken die Caesiumatome angeordnet werden.

Summary

A new modification of Cs_2Se was synthesized from the elements in the mole ratio 2:1 in liquid ammonia at 300 °C and 2000 bar. The Cs_2Se crystallized as colourless platelets. Single-crystal investigations revealed an acentric orthorhombic space group $Fdd2$; the cell constants are $a = 11.75(1)$ Å, $b = 16.49(1)$ Å, $c = 6.775(3)$ Å, $Z = 8$. The selenium lattice is diamond like with four caesium tetrahedra (16 atoms altogether) filling the remaining four tetrahedral holes of the unit cell.

1. Einleitung

Die Strukturen der Alkalimetallmonochalkogenide M_2X ($\text{M} \equiv$ Alkalimetall; $\text{X} \equiv \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) sind zum grossen Teil seit langem [1 - 3], in einigen wenigen Fällen erst seit jüngster Zeit [4], mit Ausnahme des Rb_2Te und des Cs_2Te bekannt. Bis auf Rb_2Se , Cs_2S und Cs_2Se kristallisieren sie alle im anti- CaF_2 -Typ.

*Professor Wilhelm Klemm zum 85. Geburtstag gewidmet.

Im Rahmen unserer eigenen Arbeiten zur Darstellung und Struktur von Alkalimetallpolychalkogeniden M_2X_n ($n = 2 - 6$) stiessen wir bei Untersuchungen im System Cs–Se unbeabsichtigt ebenfalls auf Cs_2Se , das sich beim Versuch der Darstellung von Cs_2Se_2 in flüssigem Ammoniak stets mitbildete, weil sich immer Gleichgewichte der Art $2Cs_2Se_2 \rightleftharpoons Cs_2Se + Cs_2Se_3$ einstellten. Zu unserer Überraschung war das so dargestellte Cs_2Se strukturell jedoch nicht identisch mit dem von Sommer und Hoppe synthetisierten Cs_2Se [4].

2. Experimentelles

Da das in [4] beschriebene Cs_2Se nicht in Form von Einkristallen zu erhalten war, haben wir versucht, Kristalle beider Formen der Substanz zu züchten. Zu diesem Zweck wurde die Synthese in Ammoniak unter überkritischen Bedingungen (Ammonothermalsynthese) angewandt, deren Arbeitstechnik an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden ist [5, 6].

Die stöchiometrischen Gemenge der Ausgangssubstanzen Cäsium (1 g-Ampullen, 99,98%, Koch-Light) und Selen (99,999%, Fluka) wurden im Argonkasten in Autoklaven spezieller Bauart eingewogen, die später mit Ammoniak (99,95%, Linde) beschickt wurden und in denen sich dann bei der gewünschten Reaktionstemperatur ein definierter Ammoniakdruck einstellte.

In mehreren Versuchen wurden die Reaktionsparameter in weiten Grenzen wie folgt variiert:

Temperatur 100 - 300 °C

Druck 300 - 2000 bar

Dauer 3 - 12 Tage

Aufheiz- und Abkühlrate 1 - 5 °C h⁻¹

Temperaturgradient über dem Autoklaven 20 °C

Man erhielt unter diesen Bedingungen zunächst nur die in [4] beschriebene Verbindung, im folgenden stets Cs_2Se -I genannt. Sie fiel in Form mikrokristalliner, schwach grauer bis blassgelber Pulver an, die aufgrund der Herstellungsbedingungen im allgemeinen noch Ammoniak enthielten. Das Ammoniak konnte leicht durch Behandeln der Substanzen am Hochvakuumumpumpstand entfernt werden; ihre röntgenographischen Pulverdiagramme sind dann identisch mit dem in [4] für Cs_2Se -I angegebenen.

Überschritt man jedoch Reaktionsdrucke von etwa 1000 bar, erhielt man mit steigender Reaktionsdauer neben nach wie vor vorhandenem Cs_2Se -I wachsende Anteile der neuen Modifikation Cs_2Se -II, die dabei ausschliesslich in bis zu mehreren Millimeter grossen, wasserklaren farblosen Kristallplättchen anfiel. Die Kristalle waren aussergewöhnlich feuchtigkeitsempfindlich und nicht besonders stabil gegen Licht und Röntgenstrahlen; sie verfärbten sich dabei nach gelblichbraun.

3. Strukturbestimmung

Aufgrund der Empfindlichkeit der Kristalle mussten mehrere Individuen vermessen werden, die zum Teil noch während der Messung mit dem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 unter Zersetzung röntgenamorph wurden, sofern man die Leistung der Röhre nicht reduzierte. Verwendet wurde monochromatisierte Mo $K\alpha$ -Strahlung (50 kV, 16 mA). Alle im folgenden mitgeteilten Ergebnisse beziehen sich auf diejenige Messung, bei der im Messbereich $3^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ mit einer maximalen Messzeit von 60 s pro Reflex 344 Strukturamplituden mit $I_{\text{obs}} \geq 3\sigma(I_{\text{obs}})$ erhalten werden konnten. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Die Gitterkonstanten wurden jeweils mit Hilfe von 25 willkürlich ausgewählten Messreflexen bestimmt; sie ergaben im Mittel für drei vermessene Kristalle folgende Werte:

$$a = 11,75(1) \text{ \AA} \quad b = 16,49(1) \text{ \AA} \quad c = 6,775(3) \text{ \AA}$$

Mit Hilfe der auf diese Weise ermittelten Gitterkonstanten konnten die Pulverdiagramme des $\text{Cs}_2\text{Se-II}$ vollständig und widerspruchsfrei indiziert werden. Intensitätsberechnungen mit den atomaren Lageparametern, die aus der im folgenden beschriebenen Einkristallstrukturaufklärung gewonnen wurden, führten zu befriedigender Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitätswerten (Tabelle 1). Alle für die Einkristallstrukturaufklärung notwendigen Rechnungen wurden an einem PDP-11/45-Rechner im Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen mit Hilfe des Programmsystems S.D.P. [7] ausgeführt. Für die Atomformfaktoren wurden die Werte für die neutralen Atome verwendet [8].

Die Auslöschungsgesetze führten zur Raumgruppe $Fdd2$ (Nr. 43, C_{2v}^{19}); die Zahl der Formeleinheiten ergab sich zu acht. Die Struktur wurde gelöst durch Interpretation der dreidimensionalen Pattersonsynthese; nach Verfeinerungen mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate konvergierten die Rechnungen bei anisotroper Beschreibung der Temperaturparameter bei einem R -Wert von 0,068 (ungewichtet).

Die Ergebnisse für $\text{Cs}_2\text{Se-II}$ sind die Folgenden: rhombisch, Raumgruppe $Fdd2$; $a = 11,75(1) \text{ \AA}$, $b = 16,49(1) \text{ \AA}$, $c = 6,775(3) \text{ \AA}$; $Z = 8$, $\rho_{\text{rö}} = 3,487 \text{ g cm}^{-3}$; 16 Cs in 16b, 8 Se in 8a. Die atomaren Lageparameter, die Temperaturfaktoren sowie die interatomaren Abstände finden sich in Tabelle 2. Die Tabellen, in denen die berechneten den beobachteten Strukturfaktoren gegenübergestellt sind, können beim Autor angefordert werden.

4. Strukturbeschreibung und Diskussion

Die acht Selenatome in der Elementarzelle bauen ein rhombisch deformiertes, diamantartiges Gitter auf. Die bei dieser Atomanordnung freibleibenden vier Tetraederlücken werden von den insgesamt sechzehn Caesiumatomen dergestalt aufgefüllt, dass jeweils vier Caesiumatome eine dieser Lücken besetzen. Mit dieser Beschreibung wird erkennbar, dass die Struktur des

TABELLE 1

Guinier-Simon-Pulverdiagramm von $\text{Cs}_2\text{Se-II}$ (Cu $K\alpha_1$ -Strahlung, Quarz-Standard)

h	k	l	$2\theta_{\text{calc}}$ (Grad)	$2\theta_{\text{obs}}$ (Grad)	I_{obs}	I_{calc}
1	1	1	16,01	16,02	sch-m	4,0
0	4	0	21,54	21,54	sch	2,6
1	3	1	22,14	22,14	sch	3,7
2	4	0	26,39	26,40	sch-m	3,9
3	1	1	26,82	26,84	st	10,0
0	2	2	28,45	28,47	m-st	6,3
2	0	2	30,43	30,45	ssch	0,8
3	3	1	30,96	31,05	st	3,5
1	5	1	31,08			4,7
4	2	0	32,33	32,36	sch-m	1,1
2	2	2	32,35			1,7
1	7	1	41,26	41,29	ssch	1,3
5	3	1	43,95	44,00	sch	0,8
1	3	3	43,98			1,6
4	6	0	45,14	45,15	sch	1,3
2	6	2	45,16			1,8
4	4	2	46,43	46,39	sch	2,2
2	8	0	46,66	46,67	diffus, sch-m	0,4
3	1	3	46,71			1,6
6	2	0	47,70	47,71	sch	1,5
3	3	3	49,40	49,47	diffus, sch	0,8
5	5	1	49,45			0,5
1	5	3	49,47			0,4
1	9	1	52,26	52,24	ssch	0,7
6	0	2	54,05	54,05	sch	1,2
5	7	1	56,95	57,00	sch	0,7
1	7	3	56,97			0,9
2	4	4	61,16	61,28	diffus, sch	0,7
4	8	2	61,33			0,5

ssch, sehr schwach; sch, schwach; m, mittel; st, stark.

$\text{Cs}_2\text{Se-II}$ (Abb. 1) rein formal als eine rhombisch verzerrte Atomanordnung beschrieben werden kann, wie sie in der kubischen Laves-Phase Cu_2Mg vorliegt.

Das Volumen der rhombischen Elementarzelle des $\text{Cs}_2\text{Se-II}$ beträgt $1312,7 \text{ \AA}^3$. Konstruiert man eine volumengleiche kubische Elementarzelle, so ergibt sich eine Gitterkonstante $a(\text{kubisch, } \text{Cs}_2\text{Se-II}) = 10,95 \text{ \AA}$. In dieser Zelle mit einer dem Cu_2Mg -Typ analogen Anordnung der Atome erhält man die in Tabelle 3 aufgeführten Koordinationszahlen und interatomaren Abstände für Caesium und Selen, die den experimentell gefundenen Werten gegenübergestellt sind.

Man erkennt zunächst, dass in der niedriger symmetrischen rhombischen Elementarzelle die Koordinationszahlen sowohl für Caesium als auch für Selen geringer werden, unter der Voraussetzung, dass man interatomare Abstände bis maximal $4,61 \text{ \AA}$ mitzählt.

Von grösserem Gewicht ist jedoch die Tatsache, dass beim Übergang von der kubischen in die rhombische Struktur die Abstände zwischen gleich-

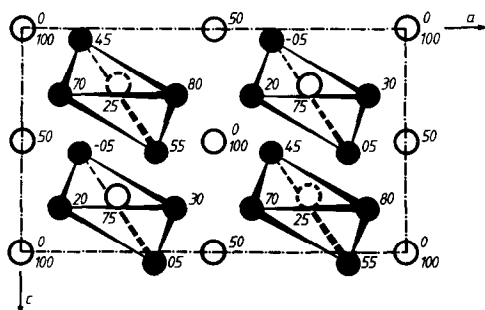


Abb. 1. $\text{Cs}_2\text{Se-II}$, Projektion längs $[010]$: ○, Selen; ●, Caesium. Die Zahlen bedeuten die Höhen der Atome in Prozent der b -Achse.

TABELLE 3

$\text{Cs}_2\text{Se-II}$
(kubisch (Cu_2Mg -Typ), $a = 10,95 \text{ \AA}$)

Selen: Koordinationszahl 16

4 Se $4,74 \text{ \AA}$ ($4\times$)

12 Cs $4,54 \text{ \AA}$ ($12\times$)

Caesium: Koordinationszahl 12

6 Cs $3,87 \text{ \AA}$ ($6\times$)

6 Se $4,54 \text{ \AA}$ ($6\times$)

$\text{Cs}_2\text{Se-II}$
(rhombisch Raumgruppe $Fdd2$)

Selen: Koordinationszahl 8

0 Se

(alle Abstände $\geq 5,34 \text{ \AA}$)

8 Cs $3,67 \text{ \AA}$ ($2\times$) $3,70 \text{ \AA}$ ($2\times$)
 $3,92 \text{ \AA}$ ($2\times$) $4,40 \text{ \AA}$ ($2\times$)

(alle anderen $\geq 5,40 \text{ \AA}$)

Caesium: Koordinationszahl 11

7 Cs $4,13 \text{ \AA}$ ($2\times$) $4,24 \text{ \AA}$ ($2\times$)
 $4,41 \text{ \AA}$ $4,61 \text{ \AA}$ ($2\times$)

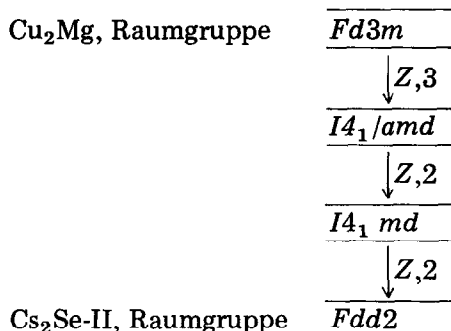
(alle anderen $\geq 6,40 \text{ \AA}$)

4 Se $3,67 \text{ \AA}$ $3,70 \text{ \AA}$
 $3,92 \text{ \AA}$ $4,40 \text{ \AA}$

(alle anderen $\geq 5,40 \text{ \AA}$)

geladenen Ionen grösser, zwischen ungleich geladenen dagegen kleiner werden: Die Se-Se-Abstände vergrössern sich von $4,74$ auf $5,34 \text{ \AA}$, die Cs-Cs-Abstände von $3,87$ auf $4,13 - 4,61 \text{ \AA}$; sie erreichen damit Werte, die man für Caesiumkationen mit hoher Koordinationszahl erwartet ($2r(\text{Cs}^+ - \text{Cs}^+, \text{KZ } 11) = 3,98 \text{ \AA}$; $2r(\text{Cs}^+ - \text{Cs}^+, \text{KZ } 12) = 4,04 \text{ \AA}$ [9]).

Die Abstände Cs-Se dagegen verkürzen sich um maximal fast ein Ångström von $4,54 \text{ \AA}$ in der kubischen Zelle auf $3,67 - 4,40 \text{ \AA}$ in der rhombischen Zelle. Die sicher im wesentlichen aus Ionen aufgebaute Verbindung $\text{Cs}_2\text{Se-II}$, deren Atomanordnung dem Cu_2Mg -Typ entspricht, kann bei kubischer Symmetrie und Metrik weder optimale interatomare Abstände zwischen ungleich geladenen Ionen noch möglichst grosse Abstände zwischen gleichnamig geladenen Ionen realisieren. Die Verzerrung der Struktur unter Erniedrigung der Symmetrie ist ein Weg, den Erfordernissen gerecht zu werden. Eine Gruppe/Untergruppe-Betrachtung zeigt, dass, ausgehend von der Raumgruppe $Fd3m$, erst in der rhombischen Raumgruppe $Fdd2$ die Caesiumkationen die allgemeine Punktlage x, y, z mit freier Parameterwahl in allen drei Raumrichtungen besetzen, die eine Optimierung der Cs-Se-Abstände ermöglicht (Schema 1).



Schema 1. Symmetrie-Abbau unter Erhalt der *d*-Gleitspiegelung: Z, zellengleich; 2 bzw. 3, Index.

Zur besseren Vergleichsmöglichkeit mit dem von Sommer und Hoppe [4] beschriebenen Cs₂Se-I sollen auch die effektiven Koordinationszahlen ECON [4] angegeben werden: Der ECON-Wert für Caesium ergibt sich zu 7,7 der für Selen zu 6,7. Aus [4] kann man für Cs₂Se-I die ECON-Werte von 8,1 für Cs(1), 5,3 für Cs(2) und 7,8 für Selen entnehmen. Beide Formen des Cs₂Se haben also vergleichbar grosse Koordinationssphären. Die röntgenographische Dichte des Cs₂Se-I ist deutlich grösser als die des Cs₂Se-II (4,36 g cm⁻³ gegenüber 3,49 g cm⁻³); daher ist es nicht ohne weitergehende Untersuchungen erlaubt, vom Cs₂Se-II als von einer Hochdruckform zu sprechen, obgleich dies aufgrund der Herstellungsbedingungen vermutet werden könnte (wachsende Anteile von Cs₂Se-II bei steigendem Reaktionsdruck und steigender Versuchsdauer). Auch ist noch nicht abschliessend geklärt, welche der beiden Phasen die Hoch- bzw. Tieftemperaturform ist. Temperaturabhängige Guinieraufnahmen zeigen, dass Cs₂Se-I sich zwischen Zimmertemperatur und 300 °C nicht in Cs₂Se-II umwandelt. Erste orientierende Versuche zeigen jedoch eine Umwandlung von Cs₂Se-I in Cs₂Se-II knapp unterhalb der Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs, so dass Cs₂Se-II wahrscheinlich eine Tieftemperaturmodifikation ist.

Literatur

- 1 E. Zintl, A. Harder und B. Dauth, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, **40** (1934) 588.
- 2 A. Bergmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **231** (1937) 269.
- 3 W. Klemm, H. Sodomann und P. Langmesser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **241** (1939) 281.
- 4 H. Sommer und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **429** (1977) 118.
- 5 H. Jacobs, *Dissertation*, Kiel, 1966.
- 6 P. Böttcher, *Habilitationsschrift*, Aachen, 1980.
- 7 B. A. Frenz, in H. Schenk (ed.), *Computing in Crystallography*, Delft University Press, Delft, 1978.
- 8 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- 9 R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **32** (1976) 751.