

Die Kristallstruktur von Dy₂Se₃The Crystal Structure of Dy₂Se₃KLAUS-JÜRGEN RANGE und RICHARD LEEB
Institut für Chemie der Universität Regensburg(Z. Naturforsch. **31b**, 685–686 [1976]; eingegangen am 10. Februar 1976)Dysprosium(III)Selenide,
Single Crystals, Crystal StructureThe U₂S₃-type structure of Dy₂Se₃ was confirmed and refined from single-crystal data.

Nach FLAHAUT *et al.*¹ sind die Debye-Scherrer-Diagramme der Lanthanidenselenide Gd₂Se₃, Tb₂Se₃ und Dy₂Se₃ dem des U₂S₃ sehr ähnlich. Die danach vermutete Isotypiebeziehung wurde bisher jedoch noch nicht durch Einkristalluntersuchungen bewiesen. Andererseits beruht auch die Strukturbestimmung des U₂S₃ durch ZACHARIASEN² auf Pulverdaten. Da Umfang und Qualität dieser Daten nur zur Fixierung der Lagen der Uranatome ausreichten, setzte ZACHARIASEN die Schwefelatome so in die Lücken des Uranteilgitters, daß eine geometrisch sinnvolle Anordnung zustandekam. Wie wir vor kurzem zeigen konnten, besitzen die abschreckbaren Hochdruckphasen Ln₂S₃-III (Ln = Lu–Ho, Y) die von ZACHARIASEN für U₂S₃ vorgeschlagene Struktur³. Eine Einkristalluntersuchung sollte nun auch die strukturellen Beziehungen zwischen diesen Hochdruckphasen und den oben erwähnten Seleniden klären.

Dy₂Se₃ wurde durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen von Dysprosiummetall (99,9%; Rasmus, Hamburg) und Selen in evakuierten Quarzampullen bei 1000 °C dargestellt. Das erhaltene Präparat war mikroskopisch homogen und guinierrein. Einkristalle konnten durch chemischen Transport mit Jod erhalten werden. (15 mg J₂/ml Ampullenvolumen, Ampullenlänge 5 cm, 1000 → 900 °C.) Nach zwei Tagen waren von der kältesten Stelle aus bis zu 1 mm lange blauschwarze Nadeln sternförmig herausgewachsen. Guinier-Aufnahmen von zerriebenen Einkristallen waren mit Aufnahmen von reinem, mikrokristallinem Dy₂Se₃ identisch.

Nach Weissenberg- und Precessionsaufnahmen kristallisiert Dy₂Se₃ orthorhombisch mit $a = 11,077$ (5) Å, $b = 4,007$ (3) Å und $c = 10,912$ (5) Å (Least-Squares-Verfeinerung von Guinierdaten). Nadelachse ist die b -Achse. Aus Laue-Symmetrie (mmm) und Auslöschungen ($0kl$ vorhanden nur für $k+l=2n$, $hk0$ vorhanden nur für $h=2n$) ergaben sich als mögliche Raumgruppen Pna2₁ und Pnma.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. KLAUS-JÜRGEN RANGE, Institut für Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg.

Wie bei den Hochdruckphasen Ln₂S₃-III machte die auffallende Ähnlichkeit der Intensitätsabfolgen in den reziproken Gitterebenen $h0l$ und $h2l$ bzw. $h1l$ und $h3l$ die zentrosymmetrische Raumgruppe Pnma mit einer Besetzung der speziellen Punkt-lage 4c wahrscheinlich.

Die Reflexintensitäten wurden am Automatischen Zweikreisdiffraktometer RHD-402 (Huber, Rinting) gemessen. Um möglichst übersichtliche Absorptionsverhältnisse zu erhalten, wurde dazu eine Nadel mit „abgerundeten“ Übergängen zwischen den Prismenflächen ausgewählt (eine Wachstumsform, die bei schnellem Wachstum aus der Gasphase häufig ist). Sie war mit guter Nahrung als zylindrisch anzusehen, daher konnte die Absorptionskorrektur nach BUEGER und NIIZEKI⁴ angewendet werden ($\mu = 560$ cm⁻¹, $r = 0,012$ cm, MoK α).

Die Strukturrechnungen bestätigten sofort die von FLAHAUT *et al.*¹ vermutete Isotypie mit U₂S₃. Eine Least-Squares-Verfeinerung konvergierte ausgehend von den Parametern für Tm₂S₃-III nach wenigen Zyklen bei $R = 0,09$. Die kristallographischen Daten von Dy₂Se₃ sind in Tab. I zusammengestellt, die Atomabstände in Tab. II. Es zeigt sich, daß die aus Einkristalldaten abgeleiteten Anionenparameter für Dy₂Se₃ und Tm₂S₃-III den rein geometrisch abgeleiteten Werten ZACHARIASENS für U₂S₃ sehr nahe kommen (Tab. III). Die Koordinationsverhältnisse im U₂Se₃-Typ sowie seine Beziehungen zum PuBr₃-Typ einerseits und zum K₂CuCl₃-Typ andererseits wurden bereits in einer früheren Arbeit³ diskutiert.

Tab. I. Kristallographische Daten von Dy₂Se₃.

Kristallsystem	Orthorhombisch			
Raumgruppe	Pnma			
Strukturtyp	U ₂ S ₃			
Achsen	$a = 11,077(5)$ Å	$b = 4,007(3)$ Å	$c = 10,912(5)$ Å	
Volumen der EZ	$V = 484,4$ Å ³			
Formel-	einheiten/EZ			
	$Z = 4$			
Dichte (röntg.)	$D = 7,70$ g · cm ⁻³			
Besetzte	Punktlagen			
	Alle Atome in 4c			
	$\pm \left(x, \frac{1}{4}, z\right), \pm \left(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - z\right)$			
Parameter	x	y	z	
Dy(1)	0,9873(2)	0,25	0,3125(2)	
Dy(2)	0,3068(2)	0,25	0,5027(2)	
Se(1)	0,0457(4)	0,25	0,8747(4)	
Se(2)	0,8815(3)	0,25	0,5554(4)	
Se(3)	0,2264(4)	0,25	0,1968(4)	
Komponenten der anisotropen Temperaturfaktoren	U 11	U 22	U 33	U 13
Dy(1)	0,0048(6)	0,010(1)	0,0134(7)	—0,0003(5)
Dy(2)	0,0047(6)	0,009(1)	0,0178(8)	0,0011(5)
Se(1)	0,005(1)	0,009(2)	0,016(2)	—0,001(1)
Se(2)	0,005(1)	0,009(2)	0,014(2)	—0,001(1)
Se(3)	0,005(1)	0,013(2)	0,016(2)	0,001(1)

Tab. II. Atomabstände im Dy₂Se₃.

Dy(1) – 2 Se(2)	2,864 Å	Dy(2) – 2 Se(1)	2,938 Å
Dy(1) – 2 Se(1)	2,885	Dy(2) – 2 Se(3)	2,939
Dy(1) – Se(3)	2,892	Dy(2) – 2 Se(2)	2,961
Dy(1) – Se(2)	2,898	Dy(2) – Se(1)	2,965
Dy(1) – Se(3)	2,934	Dy(2) – Se(3)	3,455
Se(1) – 2 Dy(1)	2,885 Å	Se(3) – Dy(1)	2,892 Å
Se(1) – 2 Dy(2)	2,938	Se(3) – Dy(1)	2,934
Se(1) – Dy(2)	2,965	Se(3) – 2 Dy(2)	2,939
Se(1) – 2 Se(1)	3,538	Se(3) – Se(2)	3,244
Se(1) – 2 Se(3)	3,702	Se(3) – Dy(2)	3,455
Se(1) – 2 Se(3)	3,762	Se(3) – 2 Se(2)	3,571
Se(1) – Se(2)	3,797	Se(3) – 2 Se(1)	3,702
Se(1) – Se(2)	3,930	Se(3) – 2 Se(1)	3,762
Se(1) – 2 Se(1)	4,007	Se(3) – 2 Se(3)	4,007
Se(1) – Se(3)	4,045	Se(3) – Se(1)	4,045
Se(2) – 2 Dy(1)	2,864 Å		
Se(2) – Dy(1)	2,898		
Se(2) – 2 Dy(2)	2,961		
Se(2) – Se(3)	3,244		
Se(2) – 2 Se(2)	3,517		
Se(2) – 2 Se(3)	3,571		
Se(2) – Se(1)	3,797		
Se(2) – Se(1)	3,930		
Se(2) – 2 Se(2)	4,007		

Tab. III. Vergleich kristallographischer Daten von U₂S₃, Tm₂S₃-III³ und Dy₂Se₃.

	U ₂ S ₃ ²	Tm ₂ S ₃ -III ³	Dy ₂ Se ₃
Raumgruppe	Pnma	Pnma	Pnma
Achsen			
a [Å]	10,63(2)	10,479(5)	11,077(5)
b [Å]	3,88(1)	3,805(3)	4,007(3)
c [Å]	10,39(2)	10,353(5)	10,912(5)
Parameter			
Kation (1)			
x	0,986(3)	0,9888(6)	0,9873(2)
z	0,311(3)	0,3127(6)	0,3125(2)
Kation (2)			
x	0,305(3)	0,3078(6)	0,3068(2)
z	0,508(3)	0,5049(6)	0,5027(2)
Anion (1)			
x	0,053	0,047(3)	0,0457(4)
z	0,878	0,873(3)	0,8747(4)
Anion (2)			
x	0,877	0,885(3)	0,8815(3)
z	0,561	0,556(3)	0,5554(4)
Anion (3)			
x	0,230	0,228(3)	0,2264(4)
z	0,206	0,193(3)	0,1968(4)

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung, dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für die Bereitstellung von Rechenzeit. Der Firma Robert Huber Diffraktionstechnik, Rimsting, sind wir für die Möglichkeit zu Messungen am dortigen Zweikreisdiffraktometer dankbar.

¹ J. FLAHAUT, L. DOMANGE, M. GUITTARD u. M. PARDO, Bull. Soc. Chim. Fr. **1965**, 326.

² W. H. ZACHARIASEN, Acta Crystallogr. **2**, 293 [1949].

³ K.-J. RANGE u. R. LEEB, Z. Naturforsch. **30b**, 889 [1975].

⁴ M. J. BUERGER u. N. NIIZEKI, Amer. Mineralogist **43**, 726 [1958].