

Darstellung und Kristallstruktur des Ba₂SiPreparation and Crystal Structure of Ba₂Si

AXEL WIDERA und HERBERT SCHÄFER
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule in Darmstadt

(Z. Naturforsch. **31b**, 1434–1435 [1976];
eingegangen am 18. August 1976)

Intermetallic Compounds, Crystal Structure,
Dibariumsilicide

Single crystals of Ba₂Si have been prepared.
From a complete X-ray structure determination follows the *anti*-PbCl₂ structure type.

Beim Vermessen des Zustandsdiagramms Ba/Si wurden von OBINATA *et al.*¹ die beiden Verbindungen BaSi und BaSi₂ aufgefunden. Außerdem existieren in diesem System, wie wir in früheren Arbeiten zeigen konnten^{2,3}, auch die Verbindungen Ba₃Si₄ und Ba₅Si₃. Zusätzlich konnten wir nun auch das Ba₂Si in Form von Einkristallen isolieren und die Struktur aufklären.

Darstellung

In Analogie zum Ba₂Ge⁴ erhielten wir das Ba₂Si aus Ansätzen, die Barium im Überschuß enthielten. Besonders gut ausgebildete, metallisch glänzende, leistenförmige Kristalle konnten aus Reguli mit einem Ba:Si-Verhältnis von 7:1 gebrochen werden. Dazu wurde ein entsprechendes Gemenge der Elemente in Korundtieglern unter Argon auf 1150 °C

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. HERBERT SCHÄFER, Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Abt. Anorganische Chemie II, Hochschulstr. 4, D-6100 Darmstadt.

erhitzt, 2 Stunden bei dieser Temperatur belassen und dann innerhalb von 6 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. An feuchter Luft begann sofort die Zersetzung, so daß die Ansätze unter trockenem Paraffinöl gehandhabt werden mußten. Infolge des geringen, rein zur Verfügung stehenden Materials und der großen Empfindlichkeit wurde die Zusammensetzung der Verbindung durch eine vollständige Röntgenstrukturanalyse abgesichert.

Strukturbestimmung

Nach Weißenberg- (CuK α) und Präzessionsaufnahmen (MoK α) kristallisiert das Ba₂Si orthorhombisch. Achsabmessungen, Symmetrie und Intensitätsverlauf der Reflexe deuteten auf eine Isotypie zum Ba₂Ge, das wie die entsprechenden Ca- und Sr-Verbindungen in der *anti*-PbCl₂-Struktur kristallisiert. Zur genauen Strukturbestimmung wurde daher von den Parametern dieser Verbindung ausgegangen und diese Werte auf der Grundlage von 295 visuell abgeschätzten, symmetrieunabhängigen Reflexen nach der Methode der kleinsten Quadrate optimiert⁵. Dabei wurde eine isotrope Temperaturkorrektur eingeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tab. I zusammengefaßt.

In der Abb. 1 sind die Koordinationspolyeder um die einzelnen Atome zusammen mit den Atomabständen dargestellt. Sie entsprechen denen in den anderen bisher bekannten binären und ternären Zintl-Phasen mit *anti*-PbCl₂-Struktur^{6–8}. Danach sind die Ba(1)Atome von 8 gleichnamigen Nachbarn in Abständen zwischen 3,88 Å und 4,18 Å und von 4 Si-Atomen in Abständen von 3,26 Å bis 3,38 Å umgeben, so daß die Koordinationszahl 12 resultiert. Demgegenüber haben die Ba(2)Atome in Abständen von 3,80 Å bis 4,46 Å 10 gleichnamige Atome und zwischen 3,34 Å und 4,01 Å 5 Si-Atome als Nachbarn. Es ergibt sich somit die Koordinationszahl 15. Die Siliziumatome haben 9 Ba-Nachbarn in Abständen zwischen 3,26 Å und 4,01 Å.

Tab. I. Die kristallographischen Daten von Ba₂Si (der isotrope Temperaturfaktor ist definiert als $\exp(-8\pi^2 \cdot U \cdot \sin^2\theta/\lambda^2)$).

Kristallsystem:	orthorhombisch			
Raumgruppe:	Pnma-D _{2h} ¹⁶			
Achsen [Å]	$a = 8,43 \pm 0,02$ $b = 5,40 \pm 0,02$ $c = 9,88 \pm 0,02$			
Volumen der EZ [Å ³]	449,8			
Zahl der Formeleinheiten	4			
Dichte rö. [g/cm ³]	4,47			
Atomparameter:				U
Ba(I) auf 4c	x	y	z	
Ba(II) auf 4c	0,6513(4)	0,2500(0)	0,0830(4)	0,0215(10)
Si auf 4c	0,5185(4)	0,2500(0)	0,6756(4)	0,0213(10)
	0,2510(23)	0,2500(0)	0,0984(20)	0,0302(47)
R-Wert	0,102 (295 symmetrieunabhängige Reflexe)			

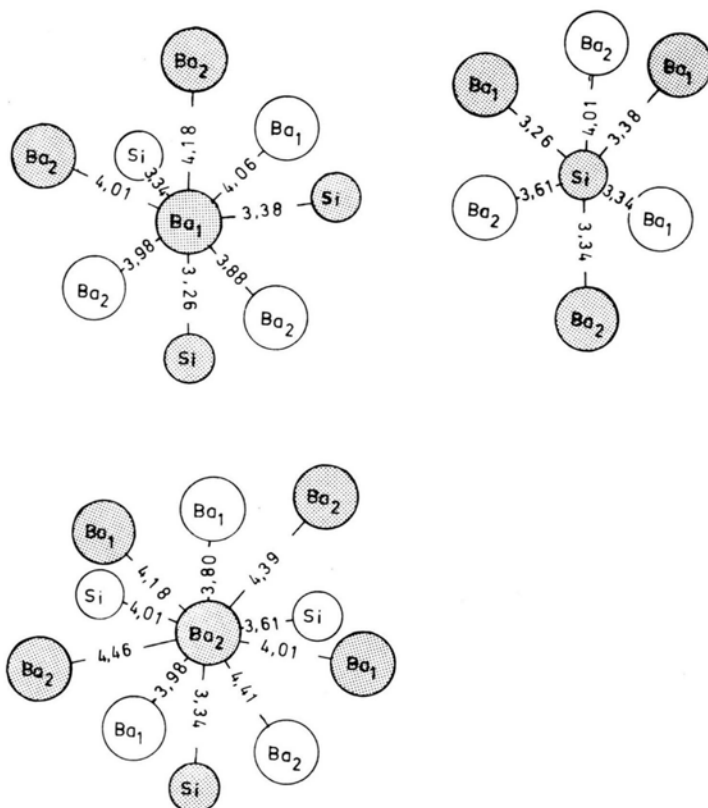


Abb. 1. Koordinationspolyeder und Atomabstände (Å) der Verbindung Ba_2Si (gepunktete bzw. nicht gepunktete Atome befinden sich jeweils in der gleichen Ebene bei y bzw. $y + \frac{1}{2}$).

Verglichen mit den Radien der Komponenten in den Elementstrukturen sind besonders die Ba–Ba–Abstände zum Teil stark verkürzt (4,50 Å im Element). Sie entsprechen damit Werten, wie sie

auch in dem stöchiometrisch ähnlich zusammengesetzten Ba_5Si_3 ² gefunden wurden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten.

¹ I. OGINATA, Y. TAKEUCHI, K. KURIHARA u. M. WATANABE, *Metall* **19**, 21 [1965].

² K. JANZON, H. SCHÄFER u. A. WEISS, *Z. Naturforsch.* **21b**, 287 [1966].

³ B. EISENMANN, K. H. JANZON, H. SCHÄFER u. A. WEISS, *Z. Naturforsch.* **24b**, 547 [1969].

⁴ K. TURBAN u. H. SCHÄFER, *Z. Naturforsch.* **28b**, 220 [1973].

⁵ G. SHELDRICK, Programmsystem SHEL–X–76, Cambridge, unveröffentlicht.

⁶ B. EISENMANN, H. SCHÄFER u. K. TURBAN, *Z. Naturforsch.* **30b**, 677 [1975].

⁷ A. WIDERA, B. EISENMANN u. H. SCHÄFER, *Z. Naturforsch.* **31b**, 520 [1976].

⁸ B. EISENMANN, H. SCHÄFER u. A. WEISS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **391**, 241 [1972].