

1972, S. 86; A. R. Butler, P. T. Shepherd, J. Chem. Res. (S) 1978, 339; A. H. Jackson, P. V. R. Shannon, A. C. Tinker, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 796; B. C. Challis, H. S. Rzepa, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 1975, 1209.

[5] R. Kreher, G. Use, Tetrahedron Lett. 1978, 4671.

## Neuartige Selenoantimonat(III)-Anionen in $\text{Ba}_4\text{Sb}_4\text{Se}_{11}$ [\*\*]

Von Gerhard Cordier, Ralph Cook und Herbert Schäfer[\*]

Präparative und strukturelle Untersuchungen an Alkali-metallthioantimoniten haben gezeigt, daß die variationsreichen Bauprinzipien ihrer hochkondensierten anionischen Teilverbände sich auf drei Grundelemente –  $\psi\text{-SbS}_3$ -Tetraeder,  $\psi$ -trigonale  $\text{SbS}_4$ -Bipyramiden,  $\psi\text{-SbS}_5$ -Oktaeder – zurückführen lassen<sup>[1]</sup>. Hingegen gibt es bisher noch keine auf ähnlich breiter Basis gesicherten Kenntnisse über den Bau entsprechender Verbindungen mit den höheren Homologen des Schwefels. In  $\text{Ba}_4\text{Sb}_4\text{Se}_{11}$ , einer nach Stöchiometrie und Struktur ungewöhnlichen Verbindung, treten – ausgewiesen durch vollständige Röntgen-Strukturanalyse an Einkristallen<sup>[2]</sup> – neben  $\text{Se}_2^{2-}$ -Ionen (Se—Se-Abstand: 236.7 pm) drei unterschiedliche, isolierte anionische SbSe-Gruppen auf. Sie sind in Abbildung 1 mit Atomabständen und Bindungswinkeln dargestellt. Neben verzerrten trigonalen  $\text{SbSe}_3$ -Pyramiden –  $\psi$ -Tetraedern – werden zwei unterschiedliche zweiker-nige  $\text{Sb}_2\text{Se}_4$ -Einheiten beobachtet, die die *cis*- und *trans*-Konfiguration zweier jeweils über eine gemeinsame Kante verbundener  $\text{SbSe}_3$ -Pyramiden repräsentieren. Diese einfache Verknüpfung zu überraschend kleinen isolierten Einheiten ist in der Strukturchemie der Verbindungen des dreiwertigen Antimons bisher singulär.

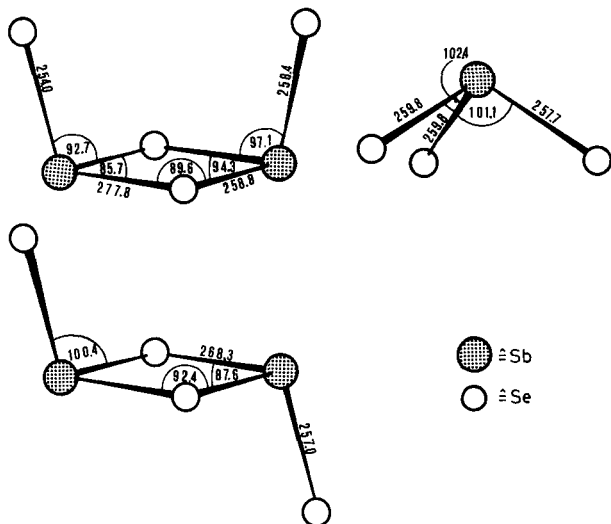


Abb. 1. Die Selenoantimonat(III)-Anionen in  $\text{Ba}_4\text{Sb}_4\text{Se}_{11}$ . In der Elementarzelle befinden sich ein *trans*- $\text{Sb}_2\text{Se}_4^{2-}$ , zwei *cis*- $\text{Sb}_2\text{Se}_4^{2-}$ , zwei  $\text{SbSe}_3^{3-}$ - und zwei  $\text{Se}_2^{2-}$ -Ionen, denen acht  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen gegenüberstehen.

### Experimentelles

Ein Gemenge von wasserfreiem Bariumacetat, Antimon und Selen (Molverhältnis  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 : \text{Sb} : \text{Se} = 1 : 1 : 10$ ) wird im Korundtiegel unter Argon bei 600 °C geschmolzen; nach Abkühlen wird fein zermörsert und erneut auf

[\*] Prof. Dr. H. Schäfer, Dr. G. Cordier, cand. ing. R. Cook  
Abteilung II für Anorganische Chemie im Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule  
Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dr. Keulen, Application Laboratory for X-Ray Diffraction N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Almelo, danken wir für die Vermessung des Einkristalls.

650 °C erhitzt, 2 h bei dieser Temperatur gehalten und dann langsam während 12 h abgekühlt. Der Regulus wird grob gebrochen und das überschüssige Selen im Vakuum bei 320 °C absublimiert. Es bleiben leistenförmige, dunkelgraue Kristalle zurück.

Eingegangen am 27. September 1979 [Z 437]

- [1] H. A. Graf, H. Schäfer, Z. Naturforsch. B 27, 735 (1972); Z. Anorg. Allg. Chem. 414, 211 (1975); G. Dittmar, H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. 437, 183 (1977); 441, 93, 98 (1978); K. Volk, P. Bickert, R. Kolmer, H. Schäfer, Z. Naturforsch. B 34, 380 (1979); B. Eisenmann, H. Schäfer, ibid. B 34, 383 (1979); K. Volk, H. Schäfer, ibid. B 33, 827 (1978); B 34, 172 (1979); B 35, im Druck.  
[2] Orthorhombisch, Raumgruppe Pnnm,  $a = 891.7(3)$ ,  $b = 2797.6(7)$ ,  $c = 927.6(3)$  pm,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 5.47$ ,  $\rho_{\text{exp}} = 5.45$  g/cm<sup>3</sup>; Vierkreisdiffraktometer PW 1100,  $\omega$ -Scan,  $\mu = 233.4$  cm<sup>-1</sup>, keine Absorptionskorrektur, 3559 symmetrie-unabhängige Reflexe; Lösung mit direkten Methoden (Programm SHELX-76, G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England), Verfeinerung bis  $R = 0.0936$  für alle beobachteten Reflexe.

## Matrixisolation von OSiS: IR-spektroskopischer Nachweis einer Si=S-Doppelbindung [\*\*]

Von Hansgeorg Schnöckel[\*]

Während für monomeres  $\text{SiO}_2$  in einer Argonmatrix<sup>[1]</sup> die Bindungskraftkonstante  $f(\text{SiO})$  allein aus der Lage der asymmetrischen Valenzschwingung nicht eindeutig bestimmt werden konnte, sollte sie sich für ein substituiertes Molekül OSiX anhand zusätzlicher Isotopenverschiebungen genau berechnen lassen. Es ist jetzt gelungen, das Molekül OSiS in einer Argonmatrix herzustellen und IR-spektroskopisch zu untersuchen.

Neben der SiO- ist die SiS-Bindung in diesem dreiatomigen Molekül von besonderem Interesse. Eine echte Si=S-Doppelbindung kennt man bisher nur beim SiS ( $f(\text{SiS}) = 4.94 \cdot 10^2 \text{ N m}^{-1}$ )<sup>[2]</sup>, das als monomere Spezies jedoch nur bei hoher Temperatur stabil ist. OSiS, das erste Beispiel für eine Verbindung des vierwertigen Siliciums mit einer Si=S-Doppelbindung entsteht in der Argonmatrix durch Reaktion von SiS<sup>[3]</sup> mit durch Mikrowellenanregung erzeugtem atomarem Sauerstoff<sup>[1]</sup>. Für ein gestrecktes OSiS-Molekül sind zwei symmetriegleiche Valenz- und eine dazu orthogonale Deformationsschwingung zu erwarten<sup>[4]</sup>. Das Matrixspektrum von <sup>16</sup>OSiS zeigt – neben starken Absorptionen von nicht umgesetztem SiS – zwei mittelstarke Banden<sup>[5]</sup> zwischen 1200 und 1300 cm<sup>-1</sup>, die der Grundschiwingung  $\nu(\text{SiO})$  und der Oberschwingung  $2\nu(\text{SiS})$  zugeordnet werden können. Aufgrund einer Wechselwirkung (Fermi-Resonanz) wird die wahre Bandenlage dieser Schwingungen verfälscht und die Intensität der Grundschiwingung zugunsten der Oberschwingung verringert. Nach Isotopensubstitution zu <sup>18</sup>OSiS entfällt ein derartiger Intensitätsausgleich<sup>[6]</sup>, die Oberschwingung  $2\nu(\text{SiS})$  wird nicht mehr beobachtet<sup>[7]</sup>. Da also die genau meßbare <sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O-Verschiebung von  $\nu(\text{SiO})$  infolge Fermi-Resonanz verfälscht ist, läßt sich die Potentialfunktion nur durch die <sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O-Aufspaltung der Si—S-Schwingung zuverlässig eingrenzen. Diese Schwingung ist jedoch um fast eine Größenordnung intensitätsschwächer als die Si—O-Schwingung, daher hat auch die <sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O-Verschiebung von  $\nu(\text{SiS})$  mit  $10.4 \pm 0.4 \text{ cm}^{-1}$  eine verhältnismäßig große Fehlerbreite. Mit dieser Aufspaltung und den Schwingungsfrequenzen von <sup>18</sup>OSiS (Tabelle 1) ergeben sich folgende Kraftkonstanten:

[\*] Dr. H. Schnöckel  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Prof. Dr. H. J. Becher danke ich für Diskussionsbeiträge, Herrn H. J. Gökke für experimentelle Hilfe.