Über Oxostannate(II), IV [1] Zur Kenntnis von Rb_2SnO_2 und K_2SnO_2 [2]

On Oxostannates(II), IV

Rb_2SnO_2 and K_2SnO_2

Rolf M. Braun und Rudolf Hoppe*

Gießen, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität

Herrn Prof. Dr. Dr. E. h. K. Weissner zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **37b**, 688–694 (1982); eingegangen am 12. Januar 1982

Oxostannates(II), Structure Determination, Effective Coordination Numbers, Madelung Part of Lattice Energy, Synthesis

The new compound Rb_2SnO_2 was obtained as a light yellow powder by heating mixtures of the binary oxides ($\text{RbO}_{0.48} + \text{SnO}$, Rb:Sn = 2:1) under argon (sealed Ag cylinders, 600 °C, 3 d). Subsequent annealing (550 °C, 8 d and 500 °C, 17 d) led to light yellow transparent single crystals. Rb_2SnO_2 is extremely sensitive to moisture and decomposes into black products. It crystallizes orthorhombically in the space group $P2_12_12_1-D_2^2$, with $a = 5.761$, $b = 7.493$, $c = 11.167$ Å, $Z = 4$, $d_{\text{r6}} = 4.43$ and $d_{\text{pyk}} = 4.46$ g cm⁻³, $R = 11.8$ and $R_w = 12.0\%$. Effective Coordination Numbers, ECoN, these via Mean Fictive Ionic Radii, MEFIR, and the Madelung Part of Lattice Energy, MAPLE, have been calculated.

Isotypic K_2SnO_2 was obtained similarly as a brown powder, $a = 5.579$, $b = 7.246$, $c = 10.744$ Å.

Zwischen $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$ und $\text{K}_2\text{Pb}_2\text{O}_3$ bestehen auffällige Ähnlichkeiten und Unterschiede. Ähnlich ist beiden, daß es sich bei $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$ [3] (und $\text{Rb}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$ [1], nicht jedoch bei $\text{Cs}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$ [4]) wie bei $\text{K}_2\text{Pb}_2\text{O}_3$ [5] (auch bei $\text{Rb}_2\text{Pb}_2\text{O}_3$ und $\text{Cs}_2\text{Pb}_2\text{O}_3$ [6]) um Derivate des Perowskit-Typs handelt, bei dem gesetzmäßig die Hälfte aller O^{2-} fehlt. Unterschiedlich ist, daß im ersten Falle die vorhandenen Lücken der Anionenplätze so angeordnet sind, daß Schichten $\frac{2}{\infty}[\text{SnO}_{3/2}]$ entstehen, während bei den analogen Oxoplumbaten(II) gemäß $\frac{3}{\infty}[\text{PbO}_{3/2}]$ der dreidimensionale Bauverband des ReO_3 -Typs trotz Lücken erhalten bleibt.

Ganz anders ist K_2PbO_2 [7] aufgebaut. Hier liegen ‚isolierte‘ zweikernige Baugruppen $[\text{Pb}_2\text{O}_4]$ vor. Berücksichtigt man die ‚Einsamen Elektronenpaare‘ (EEP) von Pb^{2+} als (terminale) Liganden, so liegen zwei über eine Kante $\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$ verbundene Tetraeder vor.

In diesem Zusammenhang interessierte uns die mögliche Existenz von K_2SnO_2 und Rb_2SnO_2 aus zwei Gründen:

Zum einen waren es präparative Fragen. Auch nachdem wir von der ersten Darstellung des so lange gesuchten Oxides $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$ her wußten, woran alle

vorherigen Versuche zur Darstellung von Oxostannaten(II) gescheitert waren, zeigten Vorversuche, daß K_2SnO_2 noch weit schwieriger zugänglich ist.

Beim Tempern entsprechender Gemenge unter angemessenen Versuchsbedingungen bemerkte man nämlich, daß eine große Tendenz besteht, statt K_2SnO_2 ein Gemenge $\text{K}_2\text{O} + \text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$ zu bilden. Diese Tendenz, bei der Erstdarstellung solcher Oxostannate(II) hoch willkommen, störte hier unheimlich.

Zum anderen hängt von der Züchtung von Einkristallen nicht nur die Möglichkeit ab, die Existenz eines solchen Oxides zu belegen, sondern auch zu untersuchen, ob hier Ähnlichkeiten des Aufbaus zu K_2PbO_2 bestehen oder nicht. Im Hinblick auf die strukturellen Unterschiede zwischen $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$, $\text{Cs}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$ und $\text{K}_2\text{Pb}_2\text{O}_3$ erschien es unmöglich, eine Voraussage zu wagen.

I. Darstellung der Präparate, Ausgangsmaterial

Bezüglich der eingesetzten Proben von $\text{KO}_{0.48}$ bzw. $\text{RbO}_{0.48}$ sowie von SnO vgl. [1] bzw. [3].

Erst nach langen Serien von Versuchen erhielten wir erstmals Einkristalle von Rb_2SnO_2 : Innige Gemenge von $\text{RbO}_{0.48}$ und SnO mit Rb:Sn = 2,00:1 (geschlossenes Ag-Bömbchen, dieses unter Ar in Supremaxampullen eingeschmolzen, Aufheizgeschwindigkeit etwa 12 °C/h, Temperaturnatur:

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Hoppe.
0340-5087/82/0600-0688/\$ 01.00/0

600 °C, Temperaturzeit: 3 d; anschließend 8 d bei 550 °C, sodann 17 d bei 500 °C) wurden wie angegeben getempert. Nach insgesamt 5 Tagen lag Rb_2SnO_2 als Pulver vor, am Ende waren neben wenig Pulver viele Einkristalle unterschiedlicher Größe und Güte vorhanden.

Da im geschlossenen System gearbeitet wurde, haben wir auf eine Kontrolle der Einwaage über eine Analyse verzichtet, zumal die Strukturaufklärung die Zusammensetzung belegt.

Die Darstellung von K_2SnO_2 erfolgt analog (550 °C 1 d; oder: 530 °C 10 d). Jedoch erhält man so nur Pulver. Erhöhung der Temperatur oder Verlängerung der Temperaturzeit führte bei allen Versuchen zur Bildung von $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$.

II. Eigenschaften der Präparate

So dargestellte Proben von pulverförmigem Rb_2SnO_2 sehen hellgelb aus. Die Einkristalle waren stets unregelmäßig ausgebildete Plättchen; sie sahen wie das Pulver hellgelb aus und waren klar durchsichtig.

Im Gegensatz hierzu zeigten die Präparate von K_2SnO_2 unterschiedliche Farben. Unsere ‚besten‘ sahen hellbraun mit goldgelbem Schimmer ($\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$?) aus. Oft war die Farbe dunkelbraun, gelegentlich auch schwarz.

Rb_2SnO_2 und auch K_2SnO_2 (hier die helleren Präparate) sind ohne Rückstand leicht in verd. HCl löslich. An der Luft erfolgt sehr schnell Zersetzung (Hydrolyse), die Proben färben sich dabei schwarz.

III. Röntgenographische Untersuchungen an Rb_2SnO_2

Die Indizierung der Pulveraufnahmen nach Guinier-Simon, CuK_α , war erst nach der Strukturaufklärung möglich, vgl. Tab. I. Zur Strukturaufklärung wurden nach röntgenographischer Voruntersuchung von über 50 Einkristallen sieben in die engere Wahl gezogen, von denen schließlich der geeignetste eingesetzt wurde. Die Qualität aller Einkristalle ließ sehr zu wünschen übrig.

Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen zeigten die typischen Auslöschungen für $\text{P}2_12_12_1$ ($h00, 0k0, 00l$ nur mit h bzw. k bzw. $l = 2n$).

Die Datensammlung erfolgte mit dem automatischen Vierkreisdiffraktometer PW 1100 (Philips), ω -2 θ -scan, Scangeschwindigkeit 0,2°/s, $3^\circ \leq \theta \leq 27^\circ$.

Tab. I. Auswertung einer Guinier-Simon-Aufnahme von Rb_2SnO_2 (CuK_α , I_0 visuell geschätzt)*.

h k l	$10^5 \sin^2 \theta_c$	$10^5 \sin^2 \theta_o$	I_0	$I_c \cdot k$
0 1 1	1535	1539	0,5	1,0
0 0 2	1906	1909	2	2,5
1 0 1	2267	—	—	0,1
1 1 0	2848	—	—	0,0
0 1 2	2965	—	—	0,0
1 1 1	3325	3338	1	1,3
1 0 2	3695	—	—	0,0
0 2 0	4234	—	—	0,1
0 2 1	4711	—	—	0,0
1 1 2	4755	—	—	0,2
0 1 3	5348	5341	1	1,0
1 2 0	6024	6015	9	15,1
1 0 3	6079	6080	9	13,3
0 2 2	6140	—	—	0,3
1 2 1	6500	6489	0,5	0,5
1 1 3	7138	7162	6	{ 1,4 7,5
2 0 0	7161			
0 0 4	7625	7617	0,5	0,2
2 0 1	7638	—	—	0,2
1 2 2	7930	7931	0,5	0,3
2 1 0	8220	—	—	0,1
0 2 3	8525	8517	10	11,4
0 1 4	8684	—	—	0,0
2 1 1	8696	—	—	0,1
2 0 2	9068	—	—	0,3
1 0 4	9416	—	—	0,0
0 3 1	10003	—	—	0,0
2 1 2	10126	—	—	0,0
1 2 3	10313	—	—	0,1
1 1 4	10474	—	—	0,0
1 3 0	11316	—	—	0,0
2 2 0	11395	11418	0,5	{ 0,1 0,1 0,0
0 3 2	11433			
2 0 3	11451			

* Bzgl. weiterer Werte vgl. [2].

Obwohl sicher $\text{P}2_12_12_1$ vorlag, gelang die Deutung der dreidimensionalen Pattersonsynthese nicht. Vermutlich hängt dies mit der minderen Qualität des Einkristalls und dem ähnlichen Streuvermögen von Rb^+ und Sn^{2+} zusammen. Direkte Methoden [8] führten auch nicht zum Ziel. So wurde auf die zeitraubende ‚trial-and-error‘-Methode zurückgegriffen. Die Verfeinerung erfolgte für Rb^+ und Sn^{2+} schließlich anisotrop, für O^{2-} isotrop. Die Absorption wurde nicht berücksichtigt, wohl aber die Extinktion [8].

Für 800 von 1049 I_0 -Daten (hkl) symmetrieunabhängiger Reflexe mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$ endete die Verfeinerung mit $R = 11,8$ und $R_w = 12,0\%$. Bez. der Parameterwerte vgl. Tab. II.

Die Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Pulverdaten (Tab. I) ist gut.

Tab. II. Lageparameter ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^4$) von Rb_2SnO_2 , $\text{P}2_12_12_1\text{-D}_2^4$, alle Teilchen auf 4a (Standardabweichungen in Klammern).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
(Rb 1)	112(10)	6057(5)	4144(3)	172(24)	123(16)	236(16)	— 8(12)	51(25)	1(25)
(Rb 2)	178(11)	1415(5)	7637(3)	366(27)	168(16)	242(17)	— 75(15)	— 37(27)	37(30)
Sn	41(7)	1117(3)	4424(2)	129(13)	50(10)	192(10)	23(9)	— 5(20)	— 9(17)
(O 1)	337(43)	9161(28)	5640(18)	116(47)					
(O 2)	1638(50)	3038(42)	5525(30)	328(65)					

Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $\exp [-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$; der isotrope: $\exp(-8\pi^2U \sin^2\theta/\lambda^2)$.

Isotrope Extinktionskorrektur: $F' = F (1 - 1,03 \cdot 10^{-7} \cdot F^2/\sin \theta)$.

Tab. III. Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECoN und MEFIR bei Rb_2SnO_2 (Startwerte der Ionenradien: Rb^+ : 1,52; Sn^{2+} : 0,70; O^{2-} : 1,40 Å).

	(O 1) ²⁻	(O 2) ²⁻	C. N.	ECoN ^a	ECoN ^b	ECoN ^c	MEFIR ^a	MEFIR ^b
(Rb 1) ⁺	3/3	1/1	4	4,3	3,9	6,3	1,50	1,49
(Rb 2) ⁺	2/2	1/1 (+ 1/1)	3 (+ 1)	3,8	3,2	6,6	1,49	1,47
Sn^{2+}	1/1	2/2	3	3,0	3,0	2,0	0,68	0,68
C. N.	6	4 (+ 1)						
ECoN ^a	6,8	6,4						
ECoN ^b	5,8	4,3						
ECoN ^c	1,9	3,8						
MEFIR ^a	1,37	1,41						
MEFIR ^b	1,36	1,38						

^a Alle Nachbarn berücksichtigt;

^b nur gegenseitig geladene Nachbarn berücksichtigt;

^c nur Nachbarn der gleichen Atomsorte berücksichtigt.

Tab. IV. Interatomare Abstände bei Rb_2SnO_2 (bis 4,5 Å, Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle in Klammern).

	(Rb 1)	(Rb 2)	Sn	(O 1)	(O 2)
(Rb 1)	4,08(1) $2 \times$	3,61(1) 3,71(1) 3,93(1) 3,96(1) 3,99(1)	3,64(1) 3,71(1) 3,71(1) 3,80(1) 3,99(1)	2,77(3) 2,87(2) 3,02(3)	2,88(3) 3,68(3)
(Rb 2)	3,61(1) 3,71(1) 3,93(1) 3,96(1) 3,99(2)	3,76(1) $2 \times$	3,60(1) 3,89(1) 4,07(1) 4,08(1) 4,18(1)	2,80(2) 2,83(2) 4,26(2)	2,78(3) 3,42(3) 4,10(3)
Sn	3,64(1) 3,71(1) 3,71(1) 3,80(1) 3,99(1)	3,60(1) 3,89(1) 4,07(1) 4,08(1) 4,18(1)	3,77(1) $2 \times$	2,01(2) 4,46(2)	2,06(3) 2,10(3) 3,85(3)
(O 1)	2,77(3) 2,87(2) 3,02(3)	2,80(2) 2,83(2) 4,26(2)	2,01(2) 4,46(2)	4,07(3) $2 \times$	3,00(4) 3,26(4) 4,39(4)
(O 2)	2,88(3) 3,68(3)	2,78(3) 3,42(3) 4,10(3)	2,06(3) 2,10(3) 3,85(3)	3,00(4) 3,26(4) 4,39(4)	3,21(4) $2 \times$

Tab. V. Valenzwinkel in Rb_2SnO_2 (mittlere Standardabweichung: $\sim 0,8^\circ$).

	[°]		[°]		[°]
(O 1) ^a (Rb 1) ^a (O 1) ^c	87,3	(Rb 1) ^a (O 1) ^a (Rb 1) ^c	92,7	(Rb 1) ^a (O 2) ^a (Rb 2) ^a	134,9
(O 1) ^a (Rb 1) ^a (O 1) ^e	92,4	(Rb 1) ^a (O 1) ^a (Rb 1) ^e	87,6	(Rb 1) ^a (O 2) ^a (Rb 2) ^h	69,3
(O 1) ^a (Rb 1) ^a (O 2) ^a	108,2	(Rb 1) ^a (O 1) ^a (Rb 2) ^f	162,3	(Rb 1) ^a (O 2) ^a Sn ^a	95,2
(O 1) ^c (Rb 1) ^a (O 1) ^e	168,4	(Rb 1) ^a (O 1) ^a (Rb 2) ^h	78,6	(Rb 1) ^a (O 2) ^a Sn ^b	93,7
(O 1) ^c (Rb 1) ^a (O 2) ^a	67,1	(Rb 1) ^a (O 1) ^a Sn ^f	101,2	(Rb 2) ^a (O 2) ^a (Rb 2) ^h	73,9
(O 1) ^e (Rb 1) ^a (O 2) ^a	102,2	(Rb 1) ^c (O 1) ^a (Rb 1) ^e	168,4	(Rb 2) ^a (O 2) ^a Sn ^a	93,7
		(Rb 1) ^c (O 1) ^a (Rb 2) ^f	89,9	(Rb 2) ^a (O 2) ^a Sn ^b	113,5
(O 1) ^g (Rb 2) ^a (O 1) ⁱ	169,4	(Rb 1) ^c (O 1) ^a (Rb 2) ^h	90,1	(Rb 2) ^h (O 2) ^a Sn ^a	136,3
(O 1) ^g (Rb 2) ^a (O 2) ^a	65,1	(Rb 1) ^c (O 1) ^a Sn ^f	100,8	(Rb 2) ^h (O 2) ^a Sn ^b	92,7
(O 1) ^g (Rb 2) ^a (O 2) ⁱ	92,4	(Rb 1) ^e (O 1) ^a (Rb 2) ^f	86,4	Sn ^a (O 2) ^a Sn ^b	129,9
(O 1) ⁱ (Rb 2) ^a (O 2) ^a	106,9	(Rb 1) ^e (O 1) ^a (Rb 2) ^h	78,6		
(O 1) ⁱ (Rb 2) ^a (O 2) ⁱ	95,6	(Rb 1) ^e (O 1) ^a Sn ^f	90,5	(O 1) ^g Sn ^a (O 2) ^a	93,6
(O 2) ^a (Rb 2) ^a (O 2) ⁱ	157,5	(Rb 2) ^f (O 1) ^a (Rb 2) ^h	83,9	(O 1) ^g Sn ^a (O 2) ^d	106,7
		(Rb 2) ^f (O 1) ^a Sn ^f	95,5	(O 2) ^a Sn ^a (O 2) ^d	100,9
		(Rb 2) ^h (O 1) ^a Sn ^f	169,1		

Symmetrieäquivalente Positionen:

a: $x, y, z,$	d: $-1/2 + x, 1/2 - y, 1 - z,$	g: $x, -1 + y, z,$
b: $1/2 + x, 1/2 - y, 1 - z,$	e: $-1/2 + x, 3/2 - y, 1 - z,$	h: $-x, 1/2 + y, 3/2 - z,$
c: $1/2 + x, 3/2 - y, 1 - z,$	f: $x, 1 + y, z,$	i: $-x, -1/2 + y, 3/2 - z.$

Rb_2SnO_2 kristallisiert orthorhombisch mit $a = 5,761(1)$, $b = 7,493(2)$, $c = 11,167(2)$ Å, $Z = 4$. (Guinier-Simon-Daten, CuK_α , Eichsubstanz T-Quarz mit $a = 4,91304$, $c = 5,40463$ Å, Standardabweichungen in Klammern). Es ist $d_{\text{rö}} = 4,43$ und $d_{\text{pyk}} = 4,46 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Rb_2SnO_2 bildet sich also aus den binären Oxiden unter Volumenzunahme um 8,1% (Molvolumen: $72,58 \text{ cm}^3$).

IV. Strukturbeschreibung von Rb_2SnO_2

Gemäß $(\text{Rb}1)(\text{Rb}2)\text{Sn}(\text{O}1)(\text{O}2)$ entspricht die kristallographische Situation dem Einfachen des Formelmotivs. Bez. der Motive der gegenseitigen Zuordnung, der Koordinationszahlen (C. N.) und der Effektiven Koordinationszahlen (ECoN), diese über Mittlere Fiktive Ionenradien (MEFIR) berechnet [9], vgl. Tab. III.

Primärstruktur

Sn^{2+} ist erwartungsgemäß von 3 O^{2-} so umgeben, daß man von ‚trigonalem Pyramiden‘ mit Sn^{2+} an deren Spitze sprechen kann; das EEP ergänzt *quasi* zum ‚Tetraeder‘ [10], bezüglich der Abstände und Valenzwinkel vgl. Tab. IV bzw. V. Die Umgebung von Rb^+ durch O^{2-} ist ungewöhnlich und für (Rb1) und (Rb2) verschieden (Abb. 1):

Das Koordinationspolyeder (C. P.) von O^{2-} um (Rb1)⁺ kann von einem Oktaeder abgeleitet werden, bei dem 2 *cis*-Positionen nicht besetzt sind, der Winkel O–Rb–O sollte dann 90° sein. Da das EEP

von Sn^{2+} etwa in die Mitte eines aus 1 (Rb1) und 2 (Rb2) gebildeten Dreiecks weist, kann man es auch als Liganden zu den 4 O^{2-} des C. P. von (Rb1) dazu-rechnen. Dann läge eine trigonale Bipyramide vor, und der Winkel O–Rb–O sollte 120° (real: 112°) sein.

(Rb2)⁺ ist nahezu planar von 4 O^{2-} umgeben. 2 (O1) befinden sich in *trans*-Stellung, eines der beiden analog angeordneten (O2) ist so weit (3,42 Å; Mittel der anderen 3 Abstände: 2,80 Å) entfernt, daß es nur unter Vorbehalt zum Koordinationspolyeder um (Rb2) gerechnet werden kann. Berücksichtigt man auch hier die EEP als Liganden, so wird das von den 4 O^{2-} um (Rb2) gebildete Trapez durch 2 EEP zu einem stark verzerrten Oktaeder ergänzt.

Tab. III zeigt, daß die C. N. 6 für *beide* O^{2-} nur realisierbar wäre, wenn man bei C. N. 3 für Sn^{2+} beiden Sorten von Rb^+ unterschiedliche C. N., nämlich 4 für das eine und 5 für das andere, gäbe. Bei (O1) sind die 6 Kationen praktisch oktaedrisch (bez. der Winkel vgl. Tab. V), naturgemäß mit unterschiedlichen Abständen, angeordnet.

Akzeptiert man für (O2) die naiv abgezählte C. N. 5, so liegt eine tetragonale, auch winkelmäßig verzerrte Pyramide vor, siehe Tab. V.

Die in Tab. III angegebenen Werte für die Effektiven Koordinationszahlen, ECoN [9] und die Mittlere Fiktiven Ionenradien, MEFIR, entsprechen, berücksichtigt man nur gegensinnig geladene Nachbarn bei der Berechnung, weitgehend den naiv ab-

Abb. 1. Rb_2SnO_2 , Projektion der Struktur nach $[010]$, Höhenangaben in Bruchteilen von b .

gezählten Koordinationszahlen bzw. den Startwerten der benutzten Ionenradien.

Sekundärstruktur

Die Koordinationspolyeder um Sn^{2+} bilden in sich gewinkelte Ketten gemäß $\frac{1}{\infty}[\text{Sn}(\text{O}1)_{1/1}(\text{O}2)_{2/2}]$, die längs $[100]$ verlaufen (Abb. 2). Diese plausible Anordnung ist bislang bei Oxoplumbaten(II) wie z. B. K_2PbO_2 [7] noch nicht beobachtet worden. Der Winkel $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$ am verbrückenden (O2) ist 130° .

Die C. P. um (Rb1) sind über jeweils zwei gemeinsame Kanten ebenfalls zu Ketten verbunden, die auch längs $[100]$ verlaufen. Dagegen bilden die C. P. um (Rb2) (stark verzerrte) $\text{PdCl}_{4/2}$ -analoge Ketten längs $[010]$. Die Ebene dieser Kette ist nur

leicht aus der Ebene (100) herausgedreht. Die gegenseitige Verknüpfung der C. P. um (O1) über gemeinsame Kanten entspricht derjenigen der C. P. um (Rb1). Die C. P. um (O2) werden durch Sn^{2+} zu Ketten verbunden, wie es für die Sn^{2+} ihrerseits beschrieben wurde.

Tertiärstruktur

Die Ketten $[\text{Sn}(\text{O}1)_{1/1}(\text{O}2)_{2/2}]$ sind untereinander nicht verbunden. Die Kette der C. P. um (Rb1) ist über gemeinsame Kanten und Ecken mit der PdCl_2 -analoge Kette der C. P. um (Rb2) verknüpft. So entsteht ein dreidimensionales Gebilde Rb_2O_2 , das große Lücken aufweist, die kanalähnlich längs $[010]$ verlaufen. Alle Sn^{2+} besetzen 'Nischen' am Rande dieser Kanäle.

Abb. 2. Rb_2SnO_2 , Projektion des SnO_2 -Teiles der Struktur nach $[001]$, Höhenangaben in Bruchteilen von c .

V. Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE [11]

Wir haben für Rb_2SnO_2 MAPLE berechnet und mit den Werten der binären Oxide verglichen, siehe Tab. VI. Die Übereinstimmung ist schlecht ($\Delta = +3,6\%$).

Sehr gute Übereinstimmung liegt hingegen zwischen $\text{Rb}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$ und Rb_2SnO_2 vor. Aus MAPLE ($\text{Rb}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$): (2469 kcal/mol) erhält man durch Subtraktion von MAPLE (Rb_2O): (573 kcal/mol) für MAPLE (SnO) = 948, analog aus MAPLE (Rb_2SnO_2): (1524 kcal/mol) hingegen 951 kcal/mol.

Diese Übereinstimmung werten wir als zusätzliches Argument dafür, daß der eingesetzte Wert für MAPLE (SnO) (898 kcal/mol) unsicher ist und

Tab. VI. MAPLE-Werte von Rb_2SnO_2 [kcal/mol].

	Faktor	binär	ternär	Δ
(Rb1) ⁺	1	100,2	104,0	+ 3,8
(Rb2) ⁺	1	100,2	100,5	+ 0,3
Sn^{2+}	1	493,0 ^a	519,1	+ 26,1
(O1) ²⁻	1	372,5 ^b	392,3	+ 19,8
(O2) ²⁻	1	404,9 ^a	408,2	+ 3,3
Σ		1470,8	1524,1	+ 53,3 = + 3,6%

^a Aus SnO , tetragonal;

^b aus Rb_2O , die Zuordnung ist willkürlich.

eine neue Strukturbestimmung von SnO an Einkristallen dringend notwendig erscheint. Erst sie kann darüber entscheiden, ob bei Oxiden dieser Art mit ‚Einsamen Elektronenpaaren‘ die Grenze des MAPLE-Konzeptes erreicht ist oder nicht.

VI. Über K_2SnO_2

K_2SnO_2 ist mit Rb_2SnO_2 isotyp:

$a = 5,579(1)$, $b = 7,246(1)$, $c = 10,744(2)$ Å, $Z = 4$ (Guinier-Simon-Daten, Cu-K_α , Eichsubstanz: T-Quarz).

Die pyknometrisch bestimmte ($d_{\text{pyk}} = 3,40$) und die röntgenographisch ermittelte Dichte ($d_{\text{rö}} = 3,50 \text{ g cm}^{-3}$) stimmen, berücksichtigt man die mangelnde Qualität der bislang erhaltenen Pulverproben, befriedigend überein. Bezüglich der Pulverdaten vgl. Tab. VII. Für die Berechnung von I_c wurden willkürlich die Parameter von Rb_2SnO_2 übernommen. Die Übereinstimmung ist zufriedenstellend.

Tab. VII. Auswertung einer Guinier-Simon-Aufnahme von K_2SnO_2 (CuK_α , I_0 visuell geschätzt)*.

h	k	l	$10^5 \sin^2 \theta_c$	$10^5 \sin^2 \theta_0$	I_0	$I_c \cdot k$
0	1	1	1647	1660	3	7,0
0	0	2	2059	2072	5	8,6
1	0	1	2424	—	—	0,2
1	1	0	3041	—	—	0,0
0	1	2	3191	3205	0,5	0,8
1	1	1	3556	3569	5	8,3
1	0	2	3969	—	—	0,0
0	2	0	4528	—	—	0,1
0	2	1	5042	—	—	0,6
1	1	2	5101	5100	0,5	1,5
0	1	3	5765	5775	1	1,4
1	2	0	6437	6439	8	14,7
1	0	3	6543	6559	8	12,1
0	2	2	6587	6602	2	0,3
1	2	1	6952	6985	1	0,4
2	0	0	7638	—	—	—
1	1	3	7675	7641	6	7,8
2	0	1	8153	8145	2	0,3
0	0	4	8237	—	—	0,2
1	2	2	8496	8522	1	1,5
2	1	0	8770	—	—	0,1
0	2	3	9161	9159	10	11,8
2	1	1	9285	—	—	0,6
0	1	4	9368	9381	0,5	0,5
2	0	2	9697	9719	1	1,4
1	0	4	10146	—	—	0,0
0	3	1	10702	10693	0,5	0,4
2	1	2	10829	10838	0,5	0,3
1	2	3	11070	—	—	0,1
1	1	4	11278	11292	1	0,9
1	3	0	12097	—	—	0,0
2	2	0	12166	—	—	0,2
0	3	2	12246	—	—	0,3

* Bzgl. weiterer Werte siehe [2].

Mit der Darstellung und Untersuchung weiterer Oxostannate(II) der Alkalimetalle, insbesondere aber auch damit, Einkristalle von SnO zu züchten, um die Kristallstruktur zu überprüfen, sind wir beschäftigt.

Die Sammlung der Diffraktometerdaten erfolgte durch Herrn Dr. Jansen. Die Rechnungen wurden am Hochschulrechenzentrum der Universität Gießen durchgeführt. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung mit Sachmitteln.

-
- [1] III. Teil: R. M. Braun und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [2] Teil der Dissertation R. M. Braun, Gießen 1981.
- [3] R. M. Braun und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **478**, 7 (1981).
- [4] R. M. Braun und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **480**, 81 (1981).
- [5] K.-P. Martens und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **437**, 116 (1977).
- [6] R. Hoppe und B. Brazel, unveröffentlicht.
- [7] K.-P. Martens und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **440**, 82 (1978).
- [8] G. Sheldrick, *ShelX-76-Programmsystem*, unveröffentlicht, Cambridge 1976.
- [9] R. Hoppe, *Z. Kristallogr.* **150**, 23 (1979).
- [10] J. Galy, S. Andersson, G. Meunier und A. Åström, *J. Solid State Chem.* **13**, 142 (1975).
- [11] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **82**, 7 (1970), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 25 (1970); *Adv. Fluorine Chem.* **6**, 387 (1970); *Proc. Symp. Cryst. Struct. and Chem. Bond. in Inorg. Chem.* Wageningen 1974, Amsterdam 1976.