Darstellung und Kristallstruktur von $K_2Sn_2S_5$ und $K_2Sn_2Se_5$

Preparation and Crystal Structure of $K_2Sn_2S_5$ and $K_2Sn_2Se_5$

Kurt O. Klepp

Abteilung für Allgemeine und Anorganische Chemie, Universität Linz,
Altenbergerstraße 69, A-4040 Linz, Österreich

Z. Naturforsch. **47b**, 197–200 (1992); eingegangen am 5. August 1991

Thiostannate(IV), Selenostannate(IV), Crystal Structure

$K_2Sn_2S_5$ and $K_2Sn_2Se_5$ were prepared by reacting stoichiometric powdered mixtures of the binary compounds K_2S or K_2Se with Sn and the corresponding chalcogen at 1070 K, followed by slow cooling of the melt. The two compounds are isostructural and crystallize with the $Tl_2Sn_2S_5$ structure type, s.g. $C2/c$, $Z = 4$ with $a = 11.072(5)\text{Å}$, $b = 7.806(3)\text{Å}$, $c = 11.517(5)\text{Å}$, $\beta = 108.43(2)^\circ$ for $K_2Sn_2S_5$ and $a = 11.613(5)\text{Å}$, $b = 8.189(3)\text{Å}$, $c = 11.897(6)\text{Å}$, $\beta = 108.28(2)^\circ$ for $K_2Sn_2Se_5$. The crystal structures were refined to conventional R-factors of 0.032 and 0.031, respectively. Sn-atoms are in a distorted trigonal-bipyramidal chalcogen coordination. The average equatorial bond lengths are Sn–S: 2.427 Å and Sn–Se: 2.552 Å, the axial ones are Sn–S: 2.600 Å and Sn–Se: 2.774 Å.

Einleitung

Thio- und Selenostannate(IV) des Kaliums sind bis in jüngste Zeit nur unzureichend untersucht worden. Die bislang einzige strukturell gesicherte ternäre Verbindung ist das Selenostannat $K_4Sn_3Se_8$ [1] mit diskreten aus drei kantenverknüpften $SnSe_4$ -Tetraedern gebildeten Anionen. Im unendlich eindimensionalen Thiostannation des Hydrat $K_2SnS_3 \cdot 2H_2O$ [2] liegt Zinn in ebenfalls tetraedrischer Koordination durch die Chalkogenatome vor. Demgegenüber zeigt Sn in den bisher bekannten ternären Natriumthiostannaten(IV) eine überraschende koordinative Vielfalt. Während in Na_4SnS_4 [3] isolierte tetraedrische Baugruppen vorliegen, besitzt $Na_4Sn_3S_8$ [4] eine Gerüststruktur mit teils tetraedrisch, teils trigonal-bipyramidal koordiniertem Sn(IV). Oktaedrische Koordination wird hingegen bei der LT-Modifikation von Na_2SnS_3 [5] gefunden. In diesem Zusammenhang interessiert die Frage, ob und in welcher Weise die Größe der Alkalikationen die Chalkogenkoordination des Sn beeinflusst. Erste, aus dieser Motivation in Angriff genommene Untersuchungen in den Systemen K_2S-SnS_2 und $K_2Se-SnSe_2$ führten zu den kationenreichen Verbindungen K_4SnS_4 , K_4SnSe_4 [6] und K_2SnSe_3 [7], die durch isolierte tetraedrische bzw. bitetraedrische Baugruppen charakterisiert sind. Die auf der zinnreicheren Seite dieser Schnitte gefundenen Verbindungen

$K_2Sn_2S_5$ und $K_2Sn_2Se_5$ sollen im Folgenden beschrieben werden.

Experimentelles

Darstellung

Die Titelverbindungen wurden durch Umsetzung stöchiometrischer Gemenge von Zinnpulver (99,99%, Alfa Ventron), Schwefel (99,99% Alfa Ventron) oder Selen (99,999% ASARCO) und dem entsprechenden Kaliumchalkogenid erhalten. Die gut durchgemischten Pulver wurden unter einem Vakuum von 10^{-2}Pa in zuvor gut getrocknete Quarzglasampullen eingeschmolzen und im elektrischen Rohrofen schrittweise auf 1070 K erhitzt. Nach dreitägigem Tempern wurden die Proben mit einer konstanten Kühlrate von 2Kh^{-1} auf Raumtemperatur gebracht. Aus den erkalteten Schmelzen konnten die Verbindungen in Form leistenförmiger Kristalle isoliert werden. $K_2Sn_2S_5$ ist von gelber Farbe, die Selenverbindung bildet hingegen opake schwarzglänzende Kristalle. Wegen ihrer Luftempfindlichkeit wurden die Kristalle in gut gereinigte und getrocknete Markröhrchen eingeschmolzen.

Strukturbestimmung

Röntgenographische Voruntersuchungen (Drehkristall und Weissenbergaufnahmen, $CuK\alpha$) ergaben für beide Verbindungen monokline Elementarzellen mit recht ähnlichen Dimensionen. Die systematischen Auslöschungen $hkl: h+k \neq 2n$ und $h0l: l \neq 2n$ führten zu Cc bzw. $C2/c$ als mögliche Raumgruppen.

Die Bestimmung der Reflexintensitäten erfolgte über ein Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius CAD4) mit graphitmonochromatisierter $MoK\alpha$ -($K_2Sn_2S_5$) bzw. $AgK\alpha$ -Strahlung ($K_2Sn_2Se_5$) im ω - 2θ Scan-Modus. Die Überprüfung der Streukraft der Kristalle durch periodisch bestimmte Intensitätskontrollreflexe ergab keinen Hinweis auf eine beginnende Zersetzung während des Zeitraums der Messung. Zur Bestimmung genauer Gitterkonstanten wurden die Datensätze auf starke hochindizierte Reflexe hin untersucht und diese auf dem Diffraktometer sorgfältig zentriert. Die durch Verfeinerung der Winkellagen von jeweils 25 Reflexen erhaltenen Gitterkonstanten sind zusammen mit anderen kristallographischen und meßtechnischen Angaben in Tab. I zusammengefaßt.

Zusammensetzung und Zellabmessungen der beiden Verbindungen ließen Isotypie zu $Tl_2Sn_2S_5$ [8] (Raumgruppe $C2/c$) erwarten. Für die Verfeinerungen wurden die Lageparameter von $Tl_2Sn_2S_5$ mit Ausnahme der Position S(3) in 4e zugrundegelegt, da diese in der Originalarbeit mit 0,03199,0 hinsichtlich des z -Parameters offensichtlich falsch wiedergegeben ist. Die in den Structure Reports [9] angegebene Korrektur mit $z = 1/4$ ist jedoch – wie sich leicht belegen läßt, mit den in [8] angegebenen Abstands- und Winkelwerten inkonsistent. Erst nachdem der z -Parameter auf $z = 3/4$ geändert wurde, konnten die in [8] publizierten Werte reproduziert werden. Mit diesem Parameter konvergier-

ten die Verfeinerungen für $K_2Sn_2S_5$ und $K_2Sn_2Se_5$ rasch und ergaben befriedigende Ergebnisse (Tab. I). Anschließend Differenzfouriersynthesen waren konturlos.

Sämtliche Berechnungen erfolgten mit Programmen des kristallographischen Programmpakets MolEN [10]. Atomformfaktoren für die neutralen Atome und Korrekturfaktoren für anomale Dispersion wurden den International Tables [11] entnommen. Absorptionseffekte wurden näherungsweise durch eine sphärische Absorptionskorrektur ($K_2Sn_2S_5$: $\mu_R = 0,6$; $K_2Sn_2Se_5$: $\mu_R = 0,8$) berücksichtigt. Die endgültigen Lageparameter und äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren sind in Tab. II aufgelistet. Signifikante interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in Tab. III zusammengefaßt*.

Diskussion

Mit den isostrukturellen Verbindungen $K_2Sn_2S_5$ und $K_2Sn_2Se_5$ konnten zwei neue Chalkogenide mit verzerrt trigonal bipyramidal koordiniertem Sn erhalten werden. Die für Sn(IV) eher seltene

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55585, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Pearson Symbol	mC36	
Gitterkonstanten		
$a(\text{\AA})$:	11,072(5)	11,613(5)
$b(\text{\AA})$:	7,806(3)	8,189(3)
$c(\text{\AA})$:	11,517(5)	11,897(6)
β :	108,43(2)°	108,28(2)°
Raumgruppe	C2/c (No. 15)	
Zellinhalt	4	
Zellvolumen ($\text{\AA}^3$)	944,4	1074,4
Theor. Dichte (g/cm^3)	3,35	6,55
Relative Formelmass	475,9	710,4
Absorptionskoeffizient (cm^{-1})	$\mu_{MoK\alpha} = 71,8$	$\mu_{AgK\alpha} = 176,87$
Kristallabmessungen (mm^3)	$0,2 \times 0,15 \times 0,15$	$0,15 \times 0,1 \times 0,1$
Thetabereich	$1^\circ - 27^\circ$	$1^\circ - 23,5^\circ$
Scanbreite	$1^\circ + 0,35^\circ \tan \theta$	$1^\circ + 0,45^\circ \tan \theta$
max. Scandauer (s)	90	120
Symmetrieunabhängige Reflexe	1029	1426
$F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$	894	1098
Verfeinerte Parameter	46	46
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0,032	0,031
$R_w = [\Sigma w(F_o - F_c)^2 / \Sigma w F_o ^2]^{1/2}$	0,044	0,038
Wichtungsschema	$w = [\sigma(I)^2 + (0,04 \times F_o^2)^2]^{-1/2}$	
max. Restelektronendichte ($\text{e/\AA}^3$)	1,4	1,0

Tab. I. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturanalyse von $K_2Sn_2S_5$ und $K_2Sn_2Se_5$.

Tab. II. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren* für $K_2Sn_2S_5$ und $K_2Sn_2Se_5$ (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	B(Å ²)
a) $K_2Sn_2S_5$				
K	0,2204(2)	0,3322(3)	0,3175(2)	2,01(4)
Sn	0,40580(5)	0,34610(8)	0,05845(5)	0,74(1)
S(1)	0,3037(2)	0,0514(3)	0,9619(2)	1,01(4)
S(2)	0,0172(2)	0,1345(3)	0,1161(2)	1,37(4)
S(3)	0,0000	0,3145(4)	0,7500	1,33(6)
b) $K_2Sn_2Se_5$				
K	0,2324(2)	0,3301(3)	0,3205(2)	2,33(4)
Sn	0,40463(5)	0,35213(8)	0,06002(5)	1,10(1)
Se(1)	0,30500(8)	0,0455(1)	0,96176(8)	1,22(1)
Se(2)	0,01838(8)	0,1406(1)	0,11863(8)	1,55(2)
Se(3)	0,0000	0,3187(2)	0,7500	1,39(2)

$$* B_{eq} = 1/3 (B_{11} + B_{22} + B_{33}).$$

Fünfer-Koordination ist für Thiostannate mit den Verbindungen $Na_4Sn_3S_8$ [4], $Tl_2Sn_2S_5$ [8], $Tl_4Sn_5S_{12}$ [12] und $Cs_4Sn_5S_{12} \cdot 2H_2O$ [13] inzwischen mehrfach belegt. Unter den Selenostannaten ist hingegen $K_2Sn_2Se_5$ die bislang einzige Verbindung, in der diese Koordinationsform an Sn(IV) angetroffen wird.

Die Atomanordnung von $K_2Sn_2S_5$ und $K_2Sn_2Se_5$ entspricht jener des $Tl_2Sn_2S_5$ [8]. Sie ist durch ein offenes anionisches Raumnetz charakterisiert, das durch Kanten- und Eckenverknüpfung trigonaler SnS_5 -Bipyramiden gebildet wird. Dabei entstehen parallel zur *b*-Achse verlaufende Kanäle, welche die Alkalikationen aufnehmen.

Hervorstechendes Bauelement der anionischen Teilstruktur sind lineare, durch Verknüpfung der Bipyramiden über gemeinsame nichtäquatoriale Kanten (S(1)–S(1) und S(2)–S(2)) gebildete Ketten (Abb. 1). Diese verlaufen – einander überkreuzend – parallel zu [110] und $[-110]$ und sind in *z*-Richtung über die apicalen, der Äquatorial-ebene zuzurechnenden S(3) Atome zum Raumnetz

Tab. III. Interatomare Abstände (Å) und ausgesuchte Bindungswinkel für $K_2Sn_2S_5$ und $K_2Sn_2Se_5$ (Standardabweichungen in Klammern).

a) Koordination der Kaliumionen			
a) $K_2Sn_2S_5$		b) $K_2Sn_2Se_5$	
K–S(2)	3,087(2)	K–Se(2)	3,256(2)
K–S(1)	3,144(2)	K–Se(1)	3,274(2)
K–S(1)	3,273(2)	K–Se(1)	3,404(2)
K–S(2)	3,340(2)	K–Se(1)	3,479(2)
K–S(1)	3,407(2)	K–Se(2)	3,568(2)
K–S(3)	3,601(2)	K–Se(3)	3,672(2)
K–S(3)	3,608(2)	K–Se(2)	3,749(2)
K–S(2)	3,632(2)	K–Se(3)	3,852(2)
K–S(2)	3,943(2)	K–Se(2)	4,035(2)
K–Sn	3,823(1)	K–Sn	3,914(2)
K–Sn	3,930(1)	K–Sn	4,008(2)
b) Aufbau des $[\frac{1}{2}[Sn_2S(e)_5]^{2-}]$ -Gerüsts			
Sn–S(1)	2,394(1)	Sn–Se(1)	2,510(1)
Sn–S(2)	2,425(1)	Sn–Se(2)	2,552(1)
Sn–S(3)	2,464(1)	Sn–Se(3)	2,593(1)
Sn–S(2)	2,552(1)	Sn–Se(2)	2,690(1)
Sn–S(1)	2,648(1)	Sn–Se(1)	2,857(1)
S(2)–Sn–S(2)	83,86(4)°	Se(1)–Sn–Se(2)	83,24(3)°
S(1)–Sn–S(2)	85,49(4)°	Se(1)–Sn–Se(3)	83,68(3)°
S(1)–Sn–S(3)	86,43(4)°	Se(2)–Sn–Se(2)	85,62(3)°
S(1)–Sn–S(1)	88,71(4)°	Se(1)–Sn–Se(1)	89,79(3)°
S(1)–Sn–S(2)	95,98(4)°	Se(1)–Sn–Se(2)	96,59(3)°
S(2)–Sn–S(3)	100,53(4)°	Se(2)–Sn–Se(3)	101,95(3)°
S(1)–Sn–S(3)	112,36(3)°	Se(1)–Sn–Se(3)	113,92(3)°
S(1)–Sn–S(2)	118,81(4)°	Se(1)–Sn–Se(2)	119,21(3)°
S(2)–Sn–S(3)	127,88(3)°	Se(2)–Sn–Se(3)	124,97(3)°
S(1)–Sn–S(2)	169,34(3)°	Se(1)–Sn–Se(2)	168,81(3)°
a) $K_2Sn_2S_5$		b) $K_2Sn_2Se_5$	
Sn–S(1)–Sn	91,29(4)°	Sn–Se(1)–Sn	90,21(3)°
Sn–S(2)–Sn	96,14(4)°	Sn–Se(2)–Sn	94,38(3)°
Sn–S(3)–Sn	118,83(6)°	Sn–Se(3)–Sn	114,70(5)°
S(2)–S(2)	3,224(2)*	Se(2)–Se(2)	3,285(1)*
S(2)–S(2)	3,326(2)	Se(2)–Se(2)	3,564(2)
S(1)–S(2)	3,447(2)	Se(1)–Se(2)	3,600(1)
S(1)–S(3)	3,503(1)	Se(1)–Se(3)	3,641(1)
S(1)–S(1)	3,529(2)	Se(1)–Se(1)	3,796(2)
S(1)–S(2)	3,676(2)	Se(1)–Se(2)	3,884(1)
S(2)–S(3)	3,858(3)	Se(2)–Se(3)	4,104(1)
Sn–Sn	3,610(1)	Sn–Sn	3,810(1)
Sn–Sn	3,703(1)	Sn–Sn	3,847(1)

* Abstände zwischen den Ketten.

Abb. 1. Verknüpfung der trigonalen SnS_5 -Bipyramiden zu unendlichen Ketten. Die Ketten sind in der Kristallstruktur über S(3) zu einem Raumnetz verbunden.

verknüpft (Abb. 2). Für eine eingehendere Beschreibung dieses Strukturtyps sei auf die Arbeit von Eulenberger [8] verwiesen.

Die Koordination des Sn-Atoms in $K_2Sn_2S_5$ weist gegenüber der in der Thalliumverbindung marginale Veränderungen auf, die auf eine Streckung der Bipyramide hinauslaufen. Der Mittelwert der äquatorialen Abstände ($\bar{d}_{ax}$) ist mit 2,427 Å gegenüber 2,439 Å leicht verringert, jener der axialen Abstände ($\bar{d}_{äq}$) mit 2,600 Å gegen 2,583 Å hingegen größer, so daß die über alle fünf Bindungen gemittelte Sn–S-Bindungslänge mit 2,496 Å in beiden Verbindungen nahezu gleich ist.

Abb. 2. Projektion der Kristallstruktur von $K_2Sn_2S_5$ in [102]-Richtung. Die durch Verknüpfung der Ketten gebildeten, in Pfeilrichtung verlaufenden Kanäle, nehmen die Kaliumkationen (volle Kreise) auf. Aus Gründen besserer Übersichtlichkeit ist nur die halbe Elementarzelle wiedergegeben.

In $K_2Sn_2Se_5$ ist die Streckung der Bipyramiden noch deutlicher ausgeprägt. So beträgt hier das Verhältnis $\bar{d}_{ax}/\bar{d}_{äq}$ 1,087 gegenüber 1,071 in $K_2Sn_2S_5$ und 1,059 in $Tl_2Sn_2S_5$. Die mittlere Sn–Se Bindungslänge liegt bei 2,64 Å.

Die Chalkogenatome besitzen jeweils zwei Sn-Nachbarn. Die Bindungswinkel der äquatorial-axial-verknüpfenden Atome in den Ketten nähern sich 90°. Erwartungsgemäß bildet das Atom mit dem kürzesten äquatorialen Bindungsabstand, S(1) bzw. Se(1), zugleich auch den längsten axialen Bindungsabstand aus. Der Bindungswinkel an dem die Ketten verknüpfenden S(e)(3) ist hingegen stark aufgeweitet. Dies dürfte, wie der mit 3,224(2) Å ($K_2Sn_2S_5$) bzw. 3,285(1) Å ($K_2Sn_2Se_5$) besonders kurze Chalkogen-Chalkogen-Abstand zwischen den Ketten zeigt, auf Packungseffekte zurückzuführen sein.

Die Kaliumionen sind in den Kristallstrukturen von $K_2Sn_2S_5$ und $K_2Sn_2Se_5$ jeweils von 9 Chalkogenatomen umgeben ($d(K-S)$: 3,087–3,943 Å, $d(K-Se)$: 3,256–4,035 Å). Größe und Reihenfolge der Kation-Schwefel-Abstände in $K_2Sn_2S_5$ und $Tl_2Sn_2S_5$ entsprechen einander weitestgehend, ein Indiz, daß in $Tl_2Sn_2S_5$ das einsame Elektronenpaar am Tl(I) – im Gegensatz zu den thalliumreicheren Thio-stannaten Tl_2SnS_3 [14] und Tl_4SnS_4 [15] – sterisch inert ist.

Der Autor dankt dem Österreichischen Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung und im Linzer Hochschulfonds für die Ermöglichung dieser Arbeit.

- [1] W. S. Sheldrick, Z. Naturforsch. **43b**, 249 (1988).
- [2] W. Schiwy, Chr. Blutau, D. Gäthje und B. Krebs, Z. Anorg. Allg. Chem. **412**, 1 (1975).
- [3] J.-C. Jumas, E. Philippot, F. Vermot-Gaud-Daniel, M. Ribes und M. Maurin, J. Solid State Chem. **14**, 319 (1975).
- [4] J. C. Jumas, E. Philippot und M. Maurin, J. Solid State Chem. **14**, 152 (1975).
- [5] W. Mark, O. Lindqvist, J. C. Jumas und E. Philippot, Acta Crystallogr. **B30**, 2620 (1974).
- [6] K. O. Klepp, Abstracts, 23. GDCh Hauptversammlung, München (1991).
- [7] K. O. Klepp und F. Fabian, in Vorbereitung.
- [8] G. Eulenberger, Z. Naturforsch. **36b**, 687 (1981).
- [9] L. D. Calvert und J. Trotter (Herausg.): Structure Reports for 1981, Vol. **48A**, Reidel, Dordrecht (1984).
- [10] MolEN, An Interactive Structure Solution Procedure, Enraf-Nonius, Delft (1990).
- [11] J. A. Ibers und W. C. Hamilton (Herausg.): International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- [12] Y. Piffard, M. Tournoux, A.-L. Ajavon und R. Eholie, Rev. Chim. Mineral. **21**, 56 (1984).
- [13] W. S. Sheldrick, Z. Anorg. Allg. Chem. **562**, 23 (1988).
- [14] K. O. Klepp, Monatsh. Chemie **115**, 1133 (1984).
- [15] K. O. Klepp und G. Eulenberger, Z. Naturforsch. **39b**, 705 (1984).