Cs₂SnTe₄, ein Polytelluridostannat(IV) mit Kettenstruktur $\frac{1}{2}[\text{SnTe}_4^{2-}]$

Cs₂SnTe₄, a Polytelluridostannate(IV) with Chain Structure $\frac{1}{2}[\text{SnTe}_4^{2-}]$

W. S. Sheldrick*, B. Schaaf

Lehrstuhl für Analytische Chemie, Ruhr-Universität Bochum,
Universitätsstraße 150, D-44780 Bochum

Z. Naturforsch. **49b**, 57–59 (1994); eingegangen am 13. September 1993

Polytelluridostannate(IV), Methanolothermal Synthesis, Crystal Structure

The cesium polytelluridostannate(IV) Cs₂SnTe₄ has been prepared by methanolothermal reaction of Cs₂CO₃ with Sn and Te at 190 °C. The crystal structure contains chain anions $\frac{1}{2}[\text{SnTe}_4^{2-}]$ in which individual SnTe₄ tetrahedra are linked *via* Te–Te bonds of length 2.814(3) Å. Weak Te...Te secondary bonds of length 3.631(3)–3.663(3) Å connect neighbouring chains into a framework structure. Nine Te atoms from three chain anions participate in the coordination sphere of the cesium cation.

Einleitung

Im Vergleich zu den Thio- und Selenidostannaten ist die Strukturchemie der Telluridostannate bisher nur unzureichend untersucht worden. Alle bekannten Zinn–Tellur-Anionen enthalten vierfach koordinierte Zinnatome. SnTe₄-Tetraeder liegen inselartig in den Tellurostannaten(IV) Na₄SnTe₄ [1] und K₄SnTe₄ [2] oder kantenverknüpft in [NMe₄]₄[Sn₂Te₆] [2] und [NEt₄]₄[Sn₂Te₆] [3] vor. Die Zintl-Phase K₆Sn₂Te₆, die durch Reaktion der Elemente im evakuierten Quarzrohr bei 630 °C erhalten wurde, enthält dagegen isolierte Anionen [Sn₂Te₆]⁶⁻, in denen die Tetraederumgebung der Zinnatome durch Ausbildung einer Sn–Sn-Bindung bei nur drei Te-Nachbarn erreicht wird [4]. In den ternären Telluriden K₂SnTe₅ [5] und Rb₂SnTe₅ [6] liegen wiederum SnTe₄-Tetraeder vor, die über quadratisch-planare Telluratome zu einer eindimensionalen Kette $\frac{1}{2}[\text{SnTe}_5^{2-}]$ verknüpft werden. Die Bindungsverhältnisse in diesem Zintl-Anion lassen sich allerdings besser verstehen, wenn die Kette in die Baueinheiten Te₅⁶⁻ und Sn(IV) zerlegt wird [7]. Solche TeTe₄-Gruppen treten in vielen binären und ternären Telluriden auf [8]. In der Phase Cs₄Sn₂Te₇, die in Analogie zu K₂SnTe₅ und Rb₂SnTe₅ aus Cäsiumacetat, Zinn und Tellur im Korundtiegel unter Argon bei 850 °C dargestellt wurde, liegen dagegen Te₂-Hanteln vor [6]. In den diskreten Anionen [Sn₂Te₇]⁴⁻ werden zwei SnTe₄-Tetraeder sowohl über eine gemeinsame Ecke als

auch über eine Te–Te-Bindung so miteinander verknüpft, daß ein gewellter Fünfring aus zwei Sn- und drei Te-Atomen resultiert.

In den letzten Jahren haben wir gezeigt, daß methanolothermale Reaktionsbedingungen sich für die Synthese von Selenostannaten(IV) der schweren Alkalikationen eignen [9–12]. So konnten wir über die Darstellung und Kristallstrukturen von K₄Sn₃Se₈ [9], Cs₄Sn₂Se₆ [10], Rb₂Sn₂Se₅ [11] und Cs₂Sn₃Se₇ [12] berichten. Während SnSe₄-Tetraeder die Baueinheiten für die kantenverknüpften tri- und ditetraedrischen Anionen in K₄Sn₃Se₈ und Cs₄Sn₂Se₆ darstellen, weisen Rb₂Sn₂Se₅ und Cs₂Sn₃Se₇ trigonale SnSe₅-Bipyramiden als Grundelemente auf. Der Einfluß der Kationgröße auf die Bildung einer bestimmten Anionenstruktur wird somit auf eindrucksvolle Weise unterstrichen.

Es erschien uns reizvoll festzustellen, ob auch ternäre Zinntelluride unter analogen Reaktionsbedingungen dargestellt werden können. In dieser Arbeit berichten wir über die methanolothermale Darstellung und Kristallstruktur von Cs₂SnTe₄.

Experimentelles

Darstellung von Cs₂SnTe₄

0,304 g (0,933 mmol) Cs₂CO₃, 0,220 g Sn (Pulver, 1,853 mmol) sowie 0,476 g Te (Pulver, 3,730 mmol) wurden in 0,6 ml Methanol aufgeschlämmt und in einer Duranglasampulle (Füllungsgrad 10%) unter Argon eingeschmolzen. Die Ampulle wurde mit einer Neigung von 5° zur horizontalen Ebene 2 d auf 190 °C erhitzt, anschließend mit einer Abkühlrate von 2 °C/h auf R.T. gebracht. An der oberen Grenzfläche entstehen grauschwarze, metallisch glänzende Kristalle (Ausbeute 16%). Unter dem

* Sonderdruckanforderungen an Prof. W. S. Sheldrick.

polarisierenden Lichtmikroskop konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle ausgewählt werden. Die Stöchiometrie der Phase stützt sich auf die vollständige Röntgenstrukturanalyse.

Röntgenstrukturanalyse von Cs₂SnTe₄

Cs₂SnTe₄ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pnma mit $a = 12,688(3)$, $b = 11,842(2)$, $c = 7,845(2)$ Å, $V = 1178,7(5)$ Å³, $Z = 4$, $M = 894,9$, $D_{\text{rönt}} = 5,04$ g·cm⁻³. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden für einen Kristall mit den Dimensionen $0,16 \times 0,30 \times 0,60$ mm auf einem Siemens-P4-Diffraktometer (MoK α , Graphitmonochromator, $\lambda = 0,7107$ Å) 25 Reflexe genau zentriert und aus den Winkelwerten die Elementarzellenparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Im Winkelbereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ wurden die Intensitäten von 1422 unabhängigen Reflexen im ω -Bereich (Scanbreite = $1,40^\circ$) vermessen. Bei den Intensitäten wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur [ψ -Scan, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 179,0$ cm⁻¹, max. Trans/min. Trans = $0,088/0,010$] angebracht. Nach der Datenreduktion verblieben 1163 Reflexe mit $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$, die für die anschließende Strukturverfeinerung verwendet wurden. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und zu $R = 0,059$, $R_w = 0,064$ für 37 Parameter verfeinert. Hierbei waren die Gewichte durch $w = [\sigma^2(F_o)]^{-1}$ gegeben. Alle Atome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren sind Tab. I zu entnehmen. Die Berechnungen erfolgten mit dem SHELXTL-Programmsystem (Siemens)*.

Diskussion

Mit der Darstellung und Röntgenstrukturanalyse von Cs₂SnTe₄ konnte ein neuer Strukturtyp bei den Polytelluridostannaten(IV) charakterisiert werden. In den Anionen ${}^1_2[\text{SnTe}_4^{2-}]$ werden einzelne

Tab. I. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^4$) für Cs₂SnTe₄.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Cs(1)	0,6445(1)	0,4468(1)	-0,3967(2)	298(4)
Sn(1)	0,4357(1)	0,2500	0,0024(3)	158(5)
Te(1)	0,5714(1)	0,4299(1)	0,0873(2)	190(4)
Te(2)	0,3809(1)	0,2500	-0,3314(3)	223(6)
Te(3)	0,2752(1)	0,2500	0,2341(3)	209(6)

*U*_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur des orthogonalisierten *U*_{ij}-Tensors.

SnTe₄-Tetraeder über Te(1)–Te(1)-Bindungen zu Zweier-Einfachketten mit einem Torsionswinkel Te(1)–Sn(1)–Te(1 a)–Te(1 b) von $167,2(1)^\circ$ verknüpft (Abb. 1). Das gleiche Vernetzungsprinzip wurde für das analoge Anion ${}^1_2[\text{GeTe}_4^{2-}]$ in K₂GeTe₄ beobachtet [13]. Benachbarte tetraedrische Baueinheiten SnTe₄, die selbst kristallographische C_s-Symmetrie aufweisen, sind in Cs₂SnTe₄ über Inversionszentren miteinander symmetrieverwandt. In Tab. II sind die Bindungslängen (Å) und -winkel im Zintl-Anion ${}^1_2[\text{SnTe}_4^{2-}]$ aufgelistet. Auffallend ist hierbei die recht deutliche Verzerrung der idealen Tetraedergeometrie, die für die Koordinationssphäre von Sn(1) beobachtet wird. Wie in den diskreten Anionen [Sn₂Te₇]⁴⁺ (in Cs₄Sn₂Te₇ [6]) sowie [Sn₂Te₆]⁴⁺ (in [NMe₄]₄[Sn₂Te₆] [2] und [NEt₄]₄[Sn₂Te₆] [3]) sind die Sn–Te(t)-Abstände zu den terminalen Telluratomen Te(2) und Te(3) im

Abb. 1. Struktur des kettenförmigen Polyanions ${}^1_2[\text{SnTe}_2(\mu\text{-Te}_2)]^{2-}$ in Cs₂SnTe₄.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58101, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Sn(1)–Te(1)	2,819(2)	Sn(1)–Te(2)	2,710(3)
Sn(1)–Te(3)	2,730(3)	Te(1 a)–Te(1 b)	2,814(3)
Te(1)–Sn(1)–Te(1 a)	98,2(1)	Te(1)–Sn(1)–Te(2)	112,7(1)
Te(1)–Sn(1)–Te(3)	107,4(1)	Te(2)–Sn(1)–Te(3)	116,9(1)
Sn(1)–Te(1 a)–Te(1 b)	86,4(1)		

Tab. II. Bindungslängen (Å) und -winkel im Anion ${}^1_2[\text{SnTe}_4^{2-}]$.

Cs₂SnTe₄ deutlich kürzer [2,710(3), 2,730(3) Å] als die Sn–Te(b)-Abstände zu den Te₂-Hanteln. Im Polytelluridostannat(IV) [Sn₂Te₇]⁴⁻ betragen die Sn–Te(t)-Bindungslängen 2,678(2) und 2,683(2) Å, im bitetraedrischen Anion [Sn₂Te₆]⁴⁻ liegen sie zwischen 2,686(2) und 2,700(1) Å ([NMe₄]⁺ 2,689(1), 2,700(1) Å; [NEt₄]⁺ 2,686(2), 2,689(2) Å). Sn–Te(t)-Abstände von 2,800(2)–2,804(2) und 2,794(1)–2,812(2) Å wurden für Cs₄Sn₂Te₇ bzw. das Anion [Sn₂Te₆]⁴⁻ ([NMe₄]⁺ 2,794(1), 2,804(1) Å; [NEt₄]⁺ 2,802(2), 2,812(2) Å) beobachtet. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, daß die endständigen Telluratome eine deutlich größere negative Teilladung als die verbrückenden Telluratome tragen. Die daraus folgende verstärkte Polarität der Sn–Te(t)-Bindungen führt zu einer Abstandsverkürzung.

Für Te(3) und Te(2) im Cs₂SnTe₄ werden weitere schwache sekundäre Bindungen Te...Te beobachtet (Symmetrieposition des zweiten Atoms in Klammern): Te(3)...Te(1) 3,631(3) ($-\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$), Te(3)...Te(1) 3,631(3) ($-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$), Te(3)...Te(2) 3,663(3) ($x, y, 1 + z$). Unter Berücksichtigung dieser Wechselwirkungen entsteht eine Raumnetzstruktur. Die Verlängerung

Tab. III. Interatomare Abstände (Å) zu den Cäsiumatomen in Cs₂SnTe₄.

Atome	Abstand	Lage des Telluratoms	Kette
Cs(1) ... Te(1)	3,914(2)	x, y, z	1
Cs(1) ... Te(1)	3,941(2)	$1 - x, 1 - y, z$	1
Cs(1) ... Te(2)	4,108(2)	x, y, z	1
Cs(1) ... Te(3)	3,945(2)	$1 - x, \frac{1}{2} + y, z$	1
Cs(1) ... Te(1)	4,158(2)	$x, y, -1 + z$	2
Cs(1) ... Te(2)	4,188(2)	$1 - x, \frac{1}{2} + y, -1 + z$	2
Cs(1) ... Te(1)	3,891(2)	$\frac{1}{2} - x, 1 - y, -\frac{1}{2} + z$	3
Cs(1) ... Te(2)	4,199(2)	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} - z$	3
Cs(1) ... Te(3)	3,897(2)	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} - z$	3

des zweiten terminalen Abstands Sn–Te(3) um 0,02 Å im Vergleich zu Sn–Te(2) ist offensichtlich eine Folge der Beteiligung von Te(3) an drei sekundären Bindungen. Die unterschiedlichen Sn–Te(t)-Abstände beeinflussen signifikant die Te(b)–Sn–Te(t)-Winkel: Te(1)–Sn(1)–Te(2) 112,7(1), Te(1)–Sn(1)–Te(3) 107,4(1)°. Der Te(1 a)–Te(1 b)-Abstand in der verbrückenden Te₂-Hantel beträgt 2,814(3) Å und ist somit deutlich länger als in Cs₄Sn₂Te₇ [2,710(2) Å].

Insgesamt neun Telluratome aus drei verschiedenen $\frac{1}{2}[\text{SnTe}_4^{2-}]$ -Ketten im Abstand zwischen 3,897(2) und 4,199(2) Å befinden sich in der ersten Koordinationssphäre des Cäsiumkations (Abb. 2).

Abb. 2. Projektion der Elementarzelle von Cs₂SnTe₄ senkrecht zur Richtung [001].

Die Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die gewährte Unterstützung der Arbeit.

[1] B. Eisenmann, H. Schäfer, H. Schrod, Z. Naturforsch. **38b**, 921 (1983).
 [2] J. C. Huffmann, J. P. Haushalter, A. M. Umarji, G. K. Shenov, R. C. Haushalter, Inorg. Chem. **23**, 2312 (1984).
 [3] M. A. Ansari, J. C. Bollinger, J. A. Ibers, Inorg. Chem. **32**, 231 (1993).
 [4] G. Dittmar, Z. Anorg. Allg. Chem. **453**, 68 (1978).
 [5] B. Eisenmann, H. Schwerer, H. Schäfer, Mat. Res. Bull. **18**, 383 (1983).
 [6] C. Brinkmann, B. Eisenmann, H. Schäfer, Mat. Res. Bull. **20**, 299 (1985).

[7] J. Bernstein, R. Hoffmann, Inorg. Chem. **24**, 4100 (1985).
 [8] P. Böttcher, Angew. Chem. **100**, 781 (1988).
 [9] W. S. Sheldrick, Z. Naturforsch. **43b**, 249 (1988).
 [10] W. S. Sheldrick, H. G. Braunbeck, Z. Naturforsch. **44b**, 851 (1989).
 [11] W. S. Sheldrick, H. G. Braunbeck, Z. Naturforsch. **47b**, 151 (1992).
 [12] W. S. Sheldrick, H. G. Braunbeck, Z. Naturforsch. **45b**, 1643 (1990).
 [13] B. Eisenmann, H. Schäfer, H. Schrod, Mat. Res. Bull. **19**, 293 (1984).