Die Kristallstruktur von RbCuSe₄

The Crystal Structure of RbCuSe₄

Kurt Otto Klepp*, Claudia Weithaler

Johannes Kepler Universität Linz, Abt. f. Allgemeine und Anorganische Chemie,
Altenbergerstrasse 69, A-4040 Linz

Z. Naturforsch. **50b**, 1791–1793 (1995); eingegangen am 4. Mai 1995

Rubidium Tetraselenocuprate(I), Chain Structure, Crystal Structure

Crystals of RbCuSe₄ are orthorhombic, *oP*24, s.g. *P*2₁2₁2₁ (No. 19), *Z* = 4 with *a* = 5.541(2) Å, *b* = 8.814(2) Å, *c* = 13.277(9) Å. The crystal structure was determined from diffractometer data and refined to a conventional *R* of 0.019. RbCuSe₄ is a pseudo-one-dimensional compound, characterized by infinite polyanionic chains $\frac{1}{\infty}[\text{CuSe}_4]^-$. The atomic arrangement corresponds to that of $\alpha\text{-NH}_4\text{CuS}_4$.

Einleitung

Die überwiegende Zahl der bislang beschriebenen Polythio- und -selenocuprate ist durch käfigförmige Clusteranionen charakterisiert [1–3]. Hingegen sind nur wenige Verbindungen dieser Substanzgruppe mit nichtmolekularen Anionen beschrieben worden. Zu den bekanntesten zählt das Ammoniumtetrathiocuprat, NH_4CuS_4 , über dessen Herstellung schon früh berichtet wurde [4]. Von dieser dimorphen Verbindung [5] ist nur die α -Modifikation strukturell über Einkristalldaten gesichert [6]. Im Rahmen von Untersuchungen in den Dreistoffsystemen A/Cu/X (X = S, Se) [7–9] konnte nun ein zu $\alpha\text{-NH}_4\text{CuS}_4$ isostrukturelles Tetraselenocuprat gefunden und strukturell charakterisiert werden.

Experimenteller Teil

Zur Darstellung von RbCuSe₄ wurden 1,078 mmol Rb₂Se₃, 2,156 mmol frisch reduziertes Kupferpulver und 5,390 mmol Selen gut vermischt in eine evakuierte Glasampulle eingeschmolzen. Die Probe wurde stufenweise auf 300 °C erhitzt und nach einwöchigem Tempern mit einer Kühlrate von 2 °h⁻¹ auf RT gebracht. Aus der erstarrten Schmelze konnte die Titelverbindung in Form schwarzglänzender Kristallnadeln isoliert werden.

Zur Strukturbestimmung wurde ein prismatischer Kristall mit den Abmessungen 0,06×0,06×0,15 mm in ein Markröhrchen eingebettet und auf einem Vierkreisdiffraktometer

(ENRAF-NONIUS CAD4, MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator) zentriert. Die Sammlung der Reflexintensitäten erfolgte über einen Quadranten der Reflexionssphäre bis zu $2\theta = 54^\circ$ (ω - θ scans, variable Scanbreite, max. Scanzeit 120 s). Die Verfeinerung auf Basis des Strukturmodells von $\alpha\text{-NH}_4\text{CuS}_4$ konvergierte rasch auf einen *R*-Wert von 0,025, eine signifikante Verbesserung des *R*-Werts auf 0,019 konnte durch den Wechsel des Enantiomorphs erzielt werden. Weitere Angaben zur Strukturverfeinerung finden sich in Tab. I. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren sind in Tab. II aufgelistet. Die kristallographischen Berechnungen erfolgten mit Programmen des MolEN-Programmpakets [10]. Absorptionseffekte wurden durch eine empirische Absorptionskorrektur [11] berücksichtigt. Struk-

Tab. I. Kristallographische Daten von RbCuSe₄.

Pearson Symbol:	<i>oP</i> 24
<i>a</i>	5,541(2) Å
<i>b</i>	8,814(2) Å
<i>c</i>	13,277(9) Å
Raumgruppe:	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (No. 19)
<i>Z</i>	4
<i>d_x</i> (gcm ⁻³)	4,77
<i>M_r</i>	464,85
$\mu_{(\text{MoK}\alpha)}$ (cm ⁻¹)	327,42
Strukturverfeinerung:	
Symmetrieunabhängige Reflexe:	1402
Beobachtete Reflexe	1257 > 3 $\sigma(F_o)^2$
Verfeinerte Parameter	56
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,019
$R_w = [\sum w F_o - F_c ^2 / \sum w F_o ^2]^{1/2}$	0,016
$w = [\sigma(F_o^2)^2 + (0,005 F_o^2)^2]^{-1/2}$	
max. Restelektronendichte (eÅ ⁻³)	1,20

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. O. Klepp.

Abb. 1. Der Aufbau des [CuSe₄][−]-Anions in RbCuSe₄.Tab. II. Lageparameter und Temperaturfaktoren für RbCuSe₄.

Atom	x	y	z	B _{eq}
Rb	0,8276(1)	0,94042(7)	0,83737(4)	2,19(1)
Cu	0,9647(1)	0,86045(9)	0,56459(6)	1,79(1)
Se(1)	0,6376(1)	0,69027(6)	0,60047(4)	1,41(1)
Se(2)	0,3512(1)	0,85960(7)	0,67186(4)	1,39(1)
Se(3)	0,4196(1)	0,08175(7)	0,57471(5)	1,55(1)
Se(4)	0,8353(1)	0,11749(6)	0,60095(4)	1,55(1)

$$B_{eq} = \frac{8\pi^2}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

turfaktortabellen wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 404225 angefordert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Mit der vorliegenden Verbindung wird die homologe Reihe der im α-NH₄CuS₄-Typ kristallisierenden Selenocuprate ACuSe₄ der schwereren Alkalimetalle (A = K, Rb, Cs) vervollständigt. Da jedoch von KCuSe₄ und CsCuSe₄ nur Kristalldaten vorliegen [12], ist ein eingehenderer Vergleich der Strukturen dieser Reihe nicht möglich.

Der pseudo-eindimensionale Aufbau der Titelverbindung ist durch die Ausbildung polyanionischer Ketten, $\frac{1}{\infty}$ -CuSe₄, charakterisiert, die im Kristall in [100]-Richtung verlaufen und durch die Alkali-Kationen voneinander getrennt werden (Abb. 1). Als Basiselemente der Ketten lassen sich gewellte CuSe₄-Ringe ausmachen, die durch Chelatbindung einer Se₄^{2−}-Kette an das Cu(I)-Ion gebildet werden. Die Ringe sind über eine weitere kurze Cu–Se-Bindung (*d*_{Cu–Se(1)} = 2,400 Å) zu einer unendlichen syndiotaktischen Kette verbunden. Eine deutlich längere Bindung (*d*_{Cu–Se(2)} 2,573 Å) wird zu einem der beiden nichtterminalen Chalkogenatome des übernächsten Fünfringes

Tab. III. Interatomare Abstände (Å) und Bindungswinkel in RbCuSe₄.

Rb	Se(3)	3,455(1)			
Rb	Se(1)	3,489(1)			
Rb	Se(4)	3,500(1)			
Rb	Se(4)	3,506(1)			
Rb	Se(2)	3,509(1)			
Rb	Se(3)	3,636(1)			
Rb	Se(4)	3,651(1)			
Rb	Se(2)	3,710(1)			
Rb	Se(1)	3,783(1)			
Rb	Se(2)	3,827(1)			
Rb	Se(1)	3,983(1)			
Cu	Se(1)	2,400(1)			
Cu	Se(4)	2,423(1)			
Cu	Se(1)	2,434(1)			
Cu	Se(2)	2,573(1)			
	Se(2)	Cu	Se(4)	98,00(3)°	
	Se(1)	Cu	Se(2)	99,80(3)°	
	Se(1)	Cu	Se(4)	108,67(3)°	
	Se(1)	Cu	Se(1)	111,15(4)°	
	Se(1)	Cu	Se(4)	117,87(4)°	
	Se(1)	Cu	Se(2)	121,15(4)°	
Se(1)	Se(2)	2,376(1)			
Se(2)	Se(3)	2,374(1)			
Se(3)	Se(4)	2,352(1)			
	Se(2)	Se(3)	Se(4)	100,73(3)°	
	Se(1)	Se(2)	Se(3)	101,17(3)°	
	Cu	Se(2)	Se(3)	80,20(3)°	
	Cu	Se(4)	Se(3)	97,80(3)°	
	Cu	Se(1)	Se(2)	101,07(3)°	
	Cu	Se(1)	Se(2)	102,21(3)°	
	Cu	Se(1)	Cu	103,50(3)°	
	Cu	Se(2)	Se(1)	109,72(3)°	

ausgebildet und so die Chalkogenumgebung der Kupferatome auf eine verzerrt-tetraedrische 3+1 Koordination erweitert (Tab. III). In den Anionen des kürzlich beschriebenen [Ph₄P]AgSe₄ [13] ist – bei sonst prinzipiell analogem Aufbau – der Münzmetall-Chalkogenabstand wesentlich größer, so daß für die Silberatome eine verzerrt trigonalplanare Koordination resultiert.

In der Kristallstruktur des $\beta\text{-KCuS}_4$ [14] ist eine andere Form eines kettenförmigen Tetrachalkogenocuprat-Anions realisiert. Hier sind die terminalen Schwefelatome der S_4 -Gruppe an jeweils zwei Kupferatome gebunden, was die Ausbildung von linearen Ketten ermöglicht. Es überrascht,

daß diese wesentlich höher symmetrische Variante bislang nur in dieser Verbindung nachgewiesen werden konnte. Versuche, entsprechende polymorphe Modifikationen der Selenocuprate herzustellen, blieben bislang ohne Erfolg.

-
- [1] M. Draganjac, T. B. Rauchfuß, *Angew. Chem.* **97**, 745 (1985).
- [2] A. Müller, E. Krickemeyer, M. Zimmermann, M. Römer, H. Bögge, M. Denk, K. Schmitz, *Inorg. Chim. Acta.* **90**, L39 (1984).
- [3] K. O. Klepp, C. Weithaler, *Z. Krist. Suppl.* **8**, 625 (1994).
- [4] K. A. Hofmann, F. Höchtlen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **36**, 3090 (1903).
- [5] G. Gattow, O. Rosenberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **332**, 269 (1964).
- [6] C. Burschka, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1511 (1980).
- [7] K. O. Klepp, M. Sing, H. Boller, *J. Alloys Comp.* **184**, 265 (1992).
- [8] K. O. Klepp, M. Sing, H. Boller, *J. Alloys Comp.* **198**, 25 (1993).
- [9] K. O. Klepp, M. Sing, H. Boller, 11th Int. Conf on Solid Compounds of Transition Elements, Collected Abstracts, S. 57, Wroclaw (1994).
- [10] MOLEN – An Interactive Structure Solution Procedure Enraf-Nonius Delft, The Netherlands (1990).
- [11] N. Walker, D. Stuart, DIFABS: An Empirical Method for Correcting Diffractometer Data for Absorption Effects, *Acta Crystallogr. A* **39**, 158 (1983).
- [12] M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2**, 353 (1990).
- [13] S. P. Huang, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **30**, 1455 (1991).
- [14] Y. Park, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 3767 (1989).