

Darstellung und Kristallstruktur von $\text{Rb}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$, ein Rubidium-Selenostannat(IV) mit Raumnetzstruktur

Preparation and Crystal Structure of $\text{Rb}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$, a Rubidium Selenostannate(IV) with Framework Structure

W. S. Sheldrick* und H.-G. Braunbeck

Lehrstuhl für Analytische Chemie,
Ruhr-Universität Bochum,
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum 1

Z. Naturforsch. **47b**, 151–153 (1992);
eingegangen am 20. Juni 1991

Rubidium Selenostannat(IV),
Methanolothermal Synthesis,
Crystal Structure, Penta-coordinated Tin

Methanolothermal reaction of Rb_2CO_3 with SnSe_2 in the presence of BaSe at 160°C and 13 bar yields $\text{Rb}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$, the structure of which was established by X-ray analysis. The crystal structure contains polyanions $[\text{Sn}_2\text{Se}_5^{2-}]_x$, which display a framework structure. The anion structure is built up from trigonal SnSe_3 bipyramids, linked together *via* one corner and two edges. This leads to the formation of channels parallel to the *b*-axis, which contain the rubidium cations. The crystal structure is isostructural to that of $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$.

Einleitung

Vor kurzem haben wir über die methanolothermale Darstellung und Kristallstruktur von $\text{Cs}_2\text{Sn}_3\text{Se}_7$ berichtet [1], das erste Selenostannat(IV), das fünffach koordinierte Zinnatome aufweist. Das schichtartige Polyanion $[\text{Sn}_3\text{Se}_7^{2-}]_\infty$ enthält als Grundelement eckenverknüpfte trigonale SbSe_3 -Bipyramiden. Ebenfalls 1990 berichteten Kanatzidis *et al.* [2] über oktaedrisch koordinierte Zinn(IV)-Atome in $[\text{PPh}_4]_2[\text{Sn}(\text{Se}_4)_3]$. Grundbausteine der sonstigen bisher strukturell charakterisierten Selenostannate(IV) waren stets SnSe_4 -Tetraeder. Diese liegen isoliert in $\text{Na}_4\text{SnSe}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ [3] oder kantenverknüpft in $\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ [4], $\text{Cs}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$ [5], $\text{Tl}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$ [6] und $\text{K}_4\text{Sn}_3\text{Se}_8$ [7] vor.

Über Rubidium-Selenostannate(IV) wurde unseres Wissens bisher nicht berichtet. In Analogie zur Darstellung von $\text{Cs}_2\text{Sn}_3\text{Se}_7$ haben wir deshalb die methanolothermale Umsetzung (160°C , 13 bar) von Rb_2CO_3 und SnSe_2 in Anwesenheit von

BaSe als Quelle von Selenidanionen untersucht. Unter diesen Bedingungen erhält man schwarze quaderförmige Kristalle von $\text{Rb}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$.

Experimentelles

Darstellung von $\text{Rb}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$

Rb_2CO_3 , SnSe_2 (1 mmol) und BaSe wurden im Molverhältnis 1:2:1 in 2 ml Methanol aufgeschlämmt und in einer Duranglasampulle (Füllungsgrad = 12,5%) unter Argon eingeschmolzen. Die Ampulle wurde auf 160°C geheizt (Druck = 13 bar) und 3 d auf dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde auf 90°C abgekühlt und 12 h getempert. An der oberen Phasengrenze entstanden schwarze quaderförmige Kristalle von $\text{Rb}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$. Die Substanz wird von Luftsauerstoff unter Abscheidung von Selen zersetzt; die Kristalle wurden deshalb unter Argon gehandhabt. Die Stöchiometrie der Verbindung stützt sich auf die Röntgenstrukturanalyse.

Röntgenstrukturanalyse

$\text{Rb}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit $a = 11,555(4)$, $b = 8,478(3)$, $c = 12,030(4)$ Å, $\beta = 108,60(3)^\circ$, $V = 1117(1)$ Å³, $Z = 4$, $M = 803,1$, $D_{\text{rönt}} = 4,78 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $D_{\text{exp}} = 4,75 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden für einen Kristall mit den Dimensionen $0,35 \times 0,42 \times 0,40$ mm auf einem Enraf-Nonius-CAD4-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 $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ wurden die Intensitäten von 1113 unabhängigen Reflexen in ω -Betrieb vermessen. Nach der Datenreduktion verblieben 909 Reflexe mit $F_0^2 \geq 2\sigma(F_0^2)$, die für die anschließende Verfeinerung verwendet wurden. Bei den Intensitätsdaten wurde eine empirische Absorptionskorrektur [$\mu(\text{MoK}_\alpha) = 289,9 \text{ cm}^{-1}$] angebracht. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und zu $R = 0,062$, $R_w = 0,061$ verfeinert. Hierbei waren die Gewichte durch die Gleichung $w = k [\sigma^2(F_0) + p^2 F_0^2]^{-1}$, mit $p = 0,002$, gegeben. Alle Atome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren; Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren sind Tab. I zu entnehmen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55910, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Die Berechnungen erfolgten

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. S. Sheldrick.



Tab. I. Lageparameter der Atome mit äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (\AA^2).

Atom	x/a	y/b	z/b	B_{eq}
Sn 1	0,5965(1)	0,1462(2)	0,4413(1)	0,6(1)
Rb 1	0,7664(2)	-0,1740(3)	0,6780(2)	1,7(1)
Se 1 e	0,8100(2)	0,0559(2)	0,4659(2)	0,8(1)
Se 2 e	0,5121(2)	0,1374(3)	0,6140(2)	1,0(1)
Se 3	0,5000	0,3058(3)	0,2500	0,9(1)

mit dem SDP-Programmsystem (Enraf-Nonius) sowie mit eigenen Programmen.

Diskussion

Mit der Darstellung und Röntgenstrukturanalyse von $\text{Rb}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ konnte ein neuer Formeltyp bei den Selenostannaten(IV) charakterisiert werden. Die Phase ist isostrukturell mit dem Thallium(I)-Thiostannat(IV) $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ [8]. Im Kristallgitter von $\text{Rb}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ liegen Polyanionen $[\text{Sn}_2\text{Se}_5^{2-}]_\infty$ vor, die trigonale SnSe_5 -Bipyramiden als Baueinheiten aufweisen. Unseres Wissens handelt es sich hier um das erste Selenostannat(IV) mit Raumnetzstruktur.

Abb. 1 zeigt die Eckenverknüpfung von zwei symmetrieverwandten trigonalen SnSe_5 -Bipyramiden. Das Brückenatom Se 3 liegt auf einer kristallographischen zweizähligen Drehachse. Die asymmetrische Einheit von $\text{Rb}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ enthält Rb 1, Sn 1 sowie die beiden äquatorialen Selenatome Se 1 e und Se 2 e. Die trigonalen SnSe_5 -Bipyramiden werden außerdem über zwei Kanten Se 1 e–Se 1 a (e = equatorial, a = axial) sowie Se 2 e–Se 2 a mit weiteren Baueinheiten verbunden. Hierbei sind die äquatorialen und axialen Positionen der Selenatome Se 1 und Se 2 jeweils über Inversionszentren (Se 1: 0,75, 0,25, 0,50; Se 2: 0,50, 0,00, 0,50) miteinander symmetrieverwandt. Durch die Ecken- und

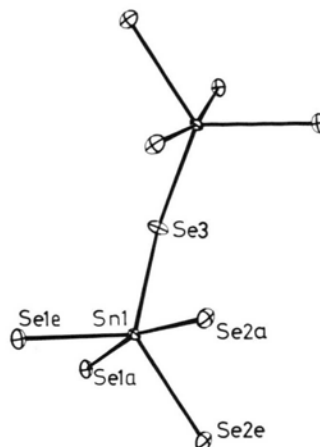


Abb. 1. Eckenverknüpfung von zwei symmetrieverwandten trigonalen SnSe_5 -Bipyramiden (e = equatorial, a = axial).

Kantenverknüpfung der trigonalen SnSe_5 -Bipyramiden entstehen Kanäle, die parallel zur b -Achse verlaufen und die Rubidiumkationen enthalten (Abb. 2). Eine ähnliche Struktur weist auch $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ auf [9]. Allerdings wird in diesem Fall keine Eckenverknüpfung beobachtet, sondern die SnS_5 -Baueinheiten werden über zusätzliche SnS_4 -Tetraeder miteinander verbunden.

Die trigonalen SnSe_5 -Bipyramiden in $\text{Rb}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ sind erheblich verzerrt, wie durch einen Vergleich der Bindungsabstände und -winkel in Tab. II verdeutlicht wird. Zum Beispiel unterscheiden sich die beiden axialen Sn–Se-Abstände um $0,137 \text{\AA}$. Dagegen beträgt die analoge Differenz für $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ lediglich $0,080 \text{\AA}$. Für die äquatorialen Sn–Se-Abstände in $\text{Rb}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ wird eine Streuung zwischen $2,509(1)$ und $2,595(1) \text{\AA}$ beobachtet. Auch die Winkeldimensionen der SnSe_5 -Baueinheiten weichen erheblich von den idealen Werten einer trigonalen Bipyramide ab. Zum Beispiel werden äquatoriale

Sn 1–Se 1 e	2,509(1)	Sn 1–Se 2 e	2,562(1)
Sn 1–Se 1 a	2,832(1)	Sn 1–Se 2 a	2,695(1)
Sn 1–Se 3	2,595(1)		
Se 1 a–Sn 1–Se 1 e	89,35(4)	Se 2 a–Sn 1–Se 2 e	84,63(4)
Se 1 a–Sn 1–Se 2 e	84,41(4)	Se 2 a–Sn 1–Se 1 e	96,89(4)
Se 1 a–Sn 1–Se 3	83,49(4)	Se 2 a–Sn 1–Se 3	102,21(4)
Se 1 e–Sn 1–Se 3	113,06(3)	Se 2 e–Sn 1–Se 3	124,56(4)
Se 1 e–Sn 1–Se 2 e	120,67(4)	Se 1 a–Sn 1–Se 2 a	169,01(4)
Sn 1–Se 1 e–Sn 1 b	90,65(4)	Sn 1–Se 2 e–Sn 1 c	95,37(4)
Sn 1–Se 3–Sn 1 d	117,15(6)		

Tab. II. Bindungsabstände (\AA) und -winkel ($^\circ$) in $[\text{Sn}_2\text{Se}_5^{2-}]_\infty$ -Anion.

e = equatorial, a = axial
Symmetriecooperation: b) $3/2-x$; $1/2-y$; $1-z$;
c) $1-x$; $-y$; $1-z$; d) $1-x$; y ; $1/2-z$.

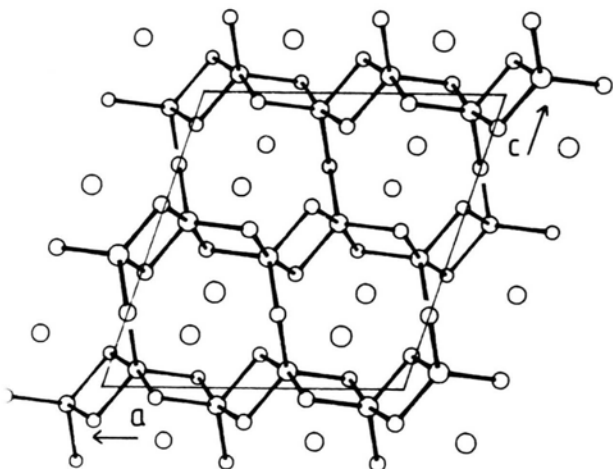


Abb. 2. Projektion der Kristallstruktur von $\text{Rb}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ in der ac -Ebene.

Se–Sn–Se-Winkel zwischen $113,06(3)$ und $124,56(4)^\circ$ gefunden; der axiale Winkel $\text{Se}1a\text{--Sn}1\text{--Se}2a$ weist mit $169,01(4)^\circ$ einen deutlichen Knick auf. Für das an der Eckenverknüpfung be-

teiligte Selenatom $\text{Se}3$ wird ein recht großer Sn–Se–Sn-Winkel von $117,15(6)^\circ$ beobachtet.

Neun Selenatome befinden sich in der ersten Koordinationsphäre des Rubidiumkations. Rb–Se-Abstände werden in Tab. III aufgelistet.

Tab. III. Interatomare Abstände (\AA) zu den Rubidiumatomen in $\text{Rb}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$.

Atome	Abstand	Symmetrieposition des zweiten Atoms
Rb1...Se1	3,375	x, y, z
Rb1...Se1	3,645	$3/2-x, -1/2-y, 1-z$
Rb1...Se1	3,484	$x, -y, 1/2+z$
Rb1...Se2	3,841	x, y, z
Rb1...Se2	3,948	$1-x, -y, 1-z$
Rb1...Se2	3,550	$1/2+x, -1/2+y, z$
Rb1...Se2	3,359	$3/2-x, -1/2+y, 3/2-z$
Rb1...Se3	3,630	$x, -y, 1-z$
Rb1...Se3	4,036	$1/2+x, 1/2-y, 1-z$

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

- [1] W. S. Sheldrick und H.-G. Braunbeck, *Z. Naturforsch.* **45b**, 1643 (1990).
- [2] S.-P. Huang, S. Dhingra und M. G. Kanatzidis, *Polyhedron* **9**, 1389 (1990).
- [3] B. Krebs und H.-U. Hürter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **462**, 143 (1980).
- [4] B. Krebs und H. Uhlen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **549**, 35 (1987).

- [5] W. S. Sheldrick und H.-G. Braunbeck, *Z. Naturforsch.* **44b**, 851 (1989).
- [6] S. Jaulmes und P. Houenou, *Mater. Res. Bull.* **15**, 911 (1980).
- [7] W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **43b**, 249 (1988).
- [8] G. Eulenberger, *Z. Naturforsch.* **36b**, 687 (1981).
- [9] T. C. Jumas, E. Phillippot und M. Maurin, *J. Solid State Chem.* **14**, 152 (1975).