

## Darstellung und Kristallstruktur von Hexacaesium-hexatellurido-digermanat(III) ( $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$ )

Preparation and Crystal Structure of Hexacaesium-hexatellurido-digermanate(III) ( $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$ )

Bernd Friede<sup>a</sup> und Martin Jansen<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Str. 1, 53121 Bonn

<sup>b</sup> Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Jansen.

E-mail: hamilton@vsibm1.mpi-stuttgart.mpg.de

Z. Naturforsch. **54b**, 1095–1097 (1999);  
eingegangen am 7. Juni 1999

Hypotelluride, Telluridodigermanate, Caesium,  
X-Ray Data

The new compound hexacaesium hexatellurido digermanate(III),  $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$ , has been prepared by reacting the elements in a stoichiometric ratio at 923 K in an evacuated silica glass tube. The title compound crystallizes as black columns and is isostructural to  $\text{K}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$  ( $C2/c$ ,  $a = 17.027(2)$ ,  $b = 14.237(1)$ ,  $c = 10.104(1)$  Å,  $\beta = 96.701(8)^\circ$ ,  $Z = 4$  (5130 reflections,  $R1$  ( $I > 2\sigma(I)$ ) = 0.042). The structure is composed of isolated distorted  $\text{Te}_6$  octahedra, with Ge-Ge dumbbells at the centres. The caesium cations are arranged between the isolated  $\text{Ge}_2\text{Te}_6$  octahedra. The Ge-Ge bond lengths in  $\text{A}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$  ( $A = \text{alkali metal}$ ) increase significantly as the counter ions are varied from sodium to caesium.

## Einleitung

Dianionen des Typs  $[(\text{Si}/\text{Ge}/\text{Sn})^{\text{III}}_2(\text{S}/\text{Se}/\text{Te})_6]^{6-}$  wurden zwischen 1978 und 1999 mit einer Reihe von Gegenionen, wie  $\text{Na}^+$  [1] [2] [3],  $\text{K}^+$  [4][5] [6],  $\text{Mn}^{2+}$  [7],  $\text{Sr}^{2+}$  [8], und  $\text{Cr}^{3+}$  [9], realisiert. Ihre Kristallstrukturen weisen als Gemeinsamkeit eine zentrale  $\text{M}^{\text{III}}_2\text{X}_6$ -Baueinheit auf, in der eine  $\text{M}^{\text{III}}-\text{M}^{\text{III}}$ -Hantel oktaedrisch von sechs Chalkogenatomen umgeben ist. Mit  $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$  wird nach  $\text{Cs}_6\text{Sn}_2\text{Te}_6$  [10] eine weitere Verbindung vorgestellt, in der die subvalente  $\text{M}^{\text{III}}_2\text{X}_6$ -Einheit in Verbindung mit Caesium als Gegenion vorliegt.

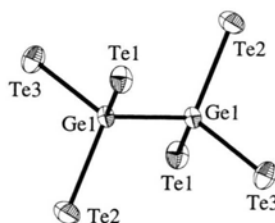


Abb. 1. Darstellung der gestaffelten Konformation des Anions von  $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$ . Schwingungsellipsoide entsprechen 95% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit [Symmetrioperation =  $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, 1-z$ ].

## Beschreibung der Kristallstruktur

$\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$  ist mit  $\text{K}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$  isotyp und enthält isolierte, komplexe  $[\text{Ge}^{\text{III}}_2\text{Te}_6]^{6-}$ -Anionen. Diese Baueinheiten nehmen im Festkörper eine gestaffelte Konformation ein (Abb. 1) und lassen sich als verzerrte  $\text{Te}_6$ -Oktaeder beschreiben, in deren Zentrum eine  $\text{Ge}^{\text{III}}-\text{Ge}^{\text{III}}$ -Hantel plaziert ist. Jedes  $\text{Ge}^{\text{III}}$  ist leicht verzerrt tetraedrisch von drei Telluratomen und einem weiteren  $\text{Ge}^{\text{III}}$ -Atom umgeben.

Entlang der  $a$ -Achse und der  $b$ -Achse sind die Oktaeder abwechselnd gegeneinander verkippt.

Tab. I. Daten zur Kristallstrukturanalyse von  $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$ .

Summenformel	$\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$
Formelgewicht [g/mol]	1708.21
Kristallgröße [mm]	0.1 · 0.1 · 0.1
Meßtemperatur	223 K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
$a$ [Å]	17.027(2)
$b$ [Å]	14.237(1)
$c$ [Å]	10.104(1)
$\beta$ [°]	96.701(8)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	2432.5(4)
$Z$	4
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	18.35
$D_x$ [g/cm <sup>3</sup> ]	4.665
Absorptionskorrektur	PSI-Scans
Meßbereich [°]	$0 < \theta < 25$
$hkl$ -Bereich	$h = -20 \rightarrow 22$ $k = -18 \rightarrow 0$ $l = -13 \rightarrow 12$
Meßzeit pro Reflex	60 s
Scan-Modus	$\omega/2\theta$ scans
Scan-Breite	0.7°
Verfeinerung	SHELXL97 [13]
$F(000)$	2824
Restelektronendichte [ $e/\text{Å}^3$ ]	1.841 (0.98 Å von Cs(3)) / -2.644
Gesamtzahl der Reflexe	5130
symmetrieunabh. Reflexe	2834
davon beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ )	2110
Zahl der Variablen	66
Goodness of fit	1.002
$R1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0419
$wR2$ (alle Daten)	0.0863



Tab. II. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] für  $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$ .

Atom	x	y	z	Ueq
Ge1	-0.18253	0.25782	0.45969	0.00744
Te1	-0.18922	0.23267	0.20372	0.01132
Te2	-0.12560	0.57631	0.02077	0.01215
Te3	-0.08538	0.13706	0.57586	0.01249
Cs1	0	0.39560	0.25	0.01844
Cs2	-0.28631	0.47118	0.18223	0.02496
Cs3	0	0.08234	0.25	0.01540
Cs4	-0.09210	0.31178	-0.12640	0.01132

Entlang der *c*-Achse liegen die isolierten Polyeder in gleicher Ausrichtung hintereinander aufgereiht. Benachbarte „Ketten“ sind entlang *c* um einen halben Oktaederdurchmesser gegeneinander versetzt und stehen damit „auf Lücke“. Dadurch ergibt sich eine komplexe Abfolge von Lücken, die von den Caesiumatomen besetzt werden (Abb. 2).

### Diskussion

Die Bindungslängen  $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$  stehen in Einklang mit den Literaturdaten vergleichbarer Verbindungen und sind in Tab. III auszugswise aufgelistet. Die Cs-Te-Bindungsabstände streuen verhältnismäßig stark, wie es für eine reine Lückenbesetzung einer vorgegebenen Packung zu erwarten ist (3.7–4.1  $\text{\AA}$ ) und es auch für die K-Te-Abstände in  $\text{K}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$  und  $\text{K}_6\text{Sn}_2\text{Te}_6$  gefunden wurde [6]. Sie liegen in der gleichen Größenordnung, wie für  $\text{Cs}_2\text{SnTe}_4$  mitgeteilt (3.9–4.2  $\text{\AA}$ ) [11].

Trotz der so unterschiedlichen Wirkungsradien der Liganden (0.63  $\text{\AA}$  für  $\text{Ge}^{3+}$ ; 2.21  $\text{\AA}$  für  $\text{Te}^{2-}$ , [12]) ist die Abweichung der Bindungswinkel vom idealen Tetraederwinkel am zentralen Sn- bzw. Ge-Atom gering (Tab. IV). Die Streuung ist allerdings ausgeprägter als bei den homologen Verbindungen  $\text{K}_6\text{Si}_2\text{Te}_6$  und  $\text{K}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$ . Eine Übersicht über die Streuung der Tetraederwinkel im be-

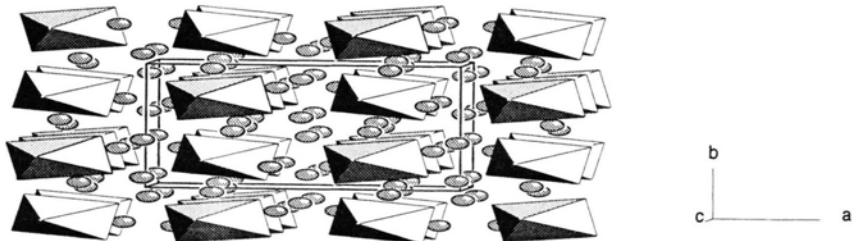
Tab. III. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel [ $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ] in  $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$ .

Symmetrie-Codes: #1:  $-x, y, -z+1/2$ ; #2:  $-x-1/2, -y+1/2, -z$ ; #3:  $-x-1/2, y-1/2, -z+1/2$ ; #4:  $x, -y+1, z-1/2$ ; #5:  $-x, -y+1, -z$ ; #6:  $x, -y+1, z+1/2$ ; #7:  $-x-1/2, -y+1/2, -z+1$ ; #8:  $-x, -y, -z+1$ .

Ge(1)–Ge(1)#7	2.536(2)
Ge(1)–Te(1)	2.6002(13)
Ge(1)–Te(2)#6	2.5994(13)
Ge(1)–Te(3)	2.5723(13)
Te(1)–Cs(1)	3.9532(10)
Cs(2)–Te(1)	3.7718(10)
Cs(1)–Te(2)#1	3.9244(10)
Te(1)–Cs(2)#3	3.9335(11)
Te(1)–Cs(4)#2	3.7677(11)
Te(2)–Cs(1)#5	3.6856(7)
Cs(2)–Te(2)	3.6648(11)
Te(2)–Cs(2)#4	4.1785(12)
Te(2)–Cs(4)#6	3.8856(11)
Te(3)–Cs(2)#7	3.7905(11)
Te(3)–Cs(3)#8	3.7906(11)
Te(3)–Cs(4)#1	3.9012(11)
Ge(1)#7–Ge(1)–Te(1)	111.79(7)
Ge(1)#7–Ge(1)–Te(2)#6	109.29(6)
Ge(1)#7–Ge(1)–Te(3)	110.68(6)
Te(1)–Ge(1)–Te(2)#6	109.46(5)
Te(1)–Ge(1)–Te(3)	108.24(4)
Te(3)–Ge(1)–Te(2)#6	107.26(5)

Tab. IV. Streuung der Tetraederwinkel im  $\text{M}^{\text{III}}_2\text{Te}_6$ -Fragment verschiedener analoger Verbindungen.

Verbindung	Tetraederwinkel im $\text{M}^{\text{III}}_2\text{Te}_6$ -Fragment [ $^\circ$ ]
$\text{K}_6\text{Si}_2\text{Te}_6$	108.8–109.9
$\text{K}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$	109.1–110.9
$\text{K}_6\text{Sn}_2\text{Te}_6$	107.1–112.4
$\text{Na}_8\text{Ge}_4\text{Te}_{10}$	106.3–111.4
$\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$	108.1–110.9
$\text{Cs}_6\text{Sn}_2\text{Te}_6$	107.2–111.7

Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$ . Die  $[\text{Ge}_2\text{Te}_6]^{6-}$ -Baueinheiten sind in Form von Polyedern dargestellt.

Tab. V. Bindungsabstände in homologen  $M_6Ge_2Te_6$ -Verbindungen in Abhängigkeit vom Alkalimetallkation.

	Ge-Ge-Abstand [Å]	Ge-Te-Abstand [Å] (gemittelt)
$Na_6Ge_2Te_6$	2.45	2.57
$K_6Ge_2Te_6$	2.49	2.59
$Cs_6Ge_2Te_6$	2.53	2.58

trachteten  $M^{III}_2Te_6$ -Fragment ist in Tab. IV wiedergegeben.

Der Ge-Ge-Abstand in  $Cs_6Ge_2Te_6$  weicht mit 2.53 Å stärker von dem in elementarem Germanium ab (2.44 Å) als bei analogen Verbindungen. Nach dem in Tab. V gezeigten Gang der Ge-Ge-Abstände scheint die Größe des Alkalimetallkations den Ge-Ge-Bindungsabstand stark zu beeinflussen. Demgegenüber variiert der Ge-Te-Bindungsabstand nur gering.

Der Raumbedarf der oktaedrischen  $M^{III}_2Te_6$ -Bau-Einheiten, gemessen an den intramolekularen Te-Te-Abständen, variiert sowohl mit der Größe der Element(IV)-Atome als auch mit der Größe der Gegenkationen. Daraus folgt, daß die

Abmessung der  $M_2X_6^{6-}$ -Anionen sowohl durch elektronische als auch durch Packungseffekte beeinflusst wird.

### Experimenteller Teil

Hexacaesium-hexatellurido-digermanat(III) wurde in Anlehnung an Dittmar [6] dargestellt. Stöchiometrische Mengen der Elemente wurden unter Argon in eine 20 cm lange Quarzglasampulle gefüllt. Um Verluste an Alkalimetall durch Reaktionen mit der Ampullenwand auszugleichen, wurde Caesium im Überschuß von 10% zugesetzt. Die Quarzglasampulle wurde unter Vakuum abgeschmolzen ( $10^{-3}$  mbar) und innerhalb von 5 h auf 650 °C geheizt. Nach einer Haltezeit von 1 h wurde der Ofen abgeschaltet, so daß das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur abkühlen konnte.

Die Verbindung wurde in Form eines tief-schwarzen Regulus erhalten, aus dem heraus stäbchenförmige, schwarz-glänzende Kristalle wuchsen. Nach vorsichtigem Zerstoßen des Regulus unter Perfluorether wurden die Kristalle zur anschließenden Einkristallstrukturanalyse isoliert.  $Cs_6Ge_2Te_6$  ist äußerst luftempfindlich und hydrolysiert vollständig in Wasser.

- 
- [1] B. Eisenmann, H. Schwerer, H. Schäfer, Z. Naturforsch. **36b**, 1538 (1981).  
 [2] B. Eisenmann, J. Hansa, H. Schäfer, Mat. Res. Bull. **20**, 1339 (1985).  
 [3] B. Eisenmann, E. Kieselbach, H. Schäfer, H. Schrod, Z. Anorg. Allg. Chem. **516**, (1984).  
 [4] G. Dittmar, Acta Crystallogr. **B34**, 2390 (1978).  
 [5] G. Dittmar, Angew. Chem. **89**, 566 (1977).  
 [6] G. Dittmar, Z. Anorg. Allg. Chem. **453**, 68 (1978).  
 [7] H. Vincent, D. Leroux, D. Bijaoui, R. Rimet, C. Schlenker, J. Solid State Chem. **63**, 349 (1986).  
 [8] M. Tampier, D. Johrendt, Referate der 7. Jahrestagung der Dt. Ges. f. Krist., Leipzig 1999, Z. Krist. Suppl. **16**, 65 (1999).  
 [9] G. Ouvrard, E. Sandre, R. Brec, J. Solid State Chem. **73**, 27 (1988).  
 [10] B. Friede, M. Jansen, Acta Crystallogr. **C55**, 282 (1999).  
 [11] W. S. Sheldrick, B. Schaaf, Z. Naturforsch. **49b**, 57 (1994).  
 [12] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, Acta Crystallogr. **B25**, 925 (1969).  
 [13] G. M. Sheldrick, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität (1977).

