

NOTIZEN

Darstellung und Kristallstruktur von Cs₄Sn₂Se₆Preparation and Crystal Structure of Cs₄Sn₂Se₆

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

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Z. Naturforsch. **44b**, 851–852 (1989); eingegangen am 8. Februar 1989

Cesium Selenostannate(IV), Methanolothermal Synthesis, Crystal Structure

The selenostannate(IV) Cs₄Sn₂Se₆ has been prepared by methanolothermal reaction of Cs₂CO₃ with SnSe₂ at 160 °C and 13 bar. The [Sn₂Se₆]⁴⁻ anions contain two edge-bridged SnSe₄ tetrahedra and display crystallographic C_{2h} symmetry. The bridging Sn–Se distances of 2.587(1) are markedly longer than the terminal Sn–Se distances of 2.447(1) and 2.452(2) Å.

Einleitung

Bisher sind Alkaliselenostannate(IV) nur unzureichend untersucht worden. Durch nucleophilen Abbau von SnSe₂ mit Na₂Se im Molverhältnis 1:2 bzw. 1:1 konnten aus wäßriger Lösung bei Ausschluß von Sauerstoff die Verbindungen Na₄SnSe₄·16H₂O [1] sowie Na₄Sn₂Se₆·13H₂O [2] kristallin gewonnen werden. Durch methanolthermale Umsetzung von K₂CO₃ mit Sn und Se bei 190 °C erhielten wir K₄Sn₃Se₈ [3]. Die diskreten Anionen [Sn₂Se₆]⁴⁻ und [Sn₃Se₈]⁴⁻ bestehen aus zwei bzw. drei kantenverknüpften SnSe₄-Tetraedern und weisen kristallographische C_i bzw. D₂-Symmetrie auf. In dieser Arbeit berichten wir nun über die erstmalige Darstellung eines Cäsium(I)-Selenostannats(IV). Durch die methanolthermale Umsetzung von Cs₂CO₃ und SnSe₂ bei 160 °C und 13 bar erhielten wir Cs₄Sn₂Se₆.

Experimentelles*Darstellung von Cs₄Sn₂Se₆*

Cs₂CO₃ (1 mmol) und SnSe₂ wurden im Molverhältnis 1:3 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 4 d auf dieser

Temperatur gehalten. Anschließend wurde auf 100 °C gekühlt und 10 h getempert. An der oberen Phasengrenze entstanden gelbe Nadeln von Cs₄Sn₂Se₆. Die Substanz wird sofort von Luftsauerstoff unter Abscheidung von Selen zersetzt; die Kristalle wurden unter Argon gehandhabt. Die Stöchiometrie der Verbindung stützt sich auf die vollständige Röntgenstrukturanalyse.

Röntgenstrukturanalyse

Cs₄Sn₂Se₆ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/m mit $a = 14,634(4)$, $b = 7,472(3)$, $c = 12,821(3)$ Å, $\beta = 135,15(2)^\circ$, $Z = 2$, $D_{\text{ber}} = 4,36 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Röntgenintensitäten wurden für einen Kristall mit Dimensionen 0,44×0,16×0,10 mm auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer im ω -Betrieb gemessen (1482 unabhängige Reflexe, $2\theta \leq 60^\circ$, MoK α -Strahlung). Eine empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 215,7 \text{ cm}^{-1}$) wurde angebracht. Für die Verfeinerung wurden 1101 Reflexe mit $F_o^2 \geq 3\sigma(F_o^2)$ als beobachtet eingestuft. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und zu $R = 0,058$, $R_w = 0,069$ verfeinert. Die Gewichtung erfolgte durch die Gleichung $w = (\sigma^2(F_o) + p^2F_o^2)^{-1}$, $p = 0,020$. Alle Atome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Lageparameter der Atome werden in Tab. I aufgelistet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53696, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. I. Lageparameter der Atome mit äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (Å²·10³).

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U _{eq}
Cs1	0,6264(1)	0,00	0,3180(1)	3,5(1)
Cs2	0,2186(1)	0,00	0,1341(1)	2,7(1)
Sn1	0,0671(1)	0,00	0,6877(1)	1,8(1)
Se1	0,3019(1)	0,00	0,9140(2)	2,7(1)
Se2	-0,0758(1)	0,00	0,7265(2)	3,1(1)
Se3	0,00	0,2547(2)	0,50	3,0(1)

Diskussion

Das Kristallgitter von Cs₄Sn₂Se₆ enthält das Hexaselenostannat(IV)-Anion [Sn₂Se₆]⁴⁻, das in Abb. 1 als ORTEP-Zeichnung abgebildet wird. Für das Anion, das aus zwei kantenverknüpften SnSe₄-Tetra-

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



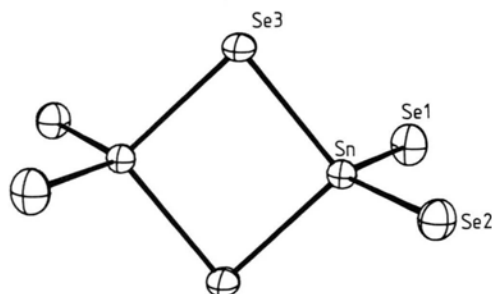


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$ in $\text{Cs}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$. Das Anion hat kristallographische C_{2h} -Symmetrie. Die Spiegelebene enthält die Atome Sn, Se1 und Se2, die zwei-zählige Achse verläuft durch die Atome Se3.

edern besteht, wird kristallographische C_{2h} -Symmetrie beobachtet. Eine solche bitetraedrische Sn_2Se_6 -Gruppierung wurde bisher in $\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ [2] und in der ternären Phase $\text{Tl}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$ [4] gefunden. Eine Übersicht über bitetraedrische Anionen $[\text{E}_2\text{X}_6]^{n-}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) von Hauptgruppenelementen E wurde von Eulenberger präsentiert [5]. In allen Beispielen sind die terminalen Bindungen $\text{E}-\text{X}(\text{t})$ gegenüber den Brückenbindungen $\text{E}-\text{X}(\text{b})$ erheblich verkürzt. Im zentralen streng planaren Vierling sind die Winkel $\text{X}(\text{b})-\text{E}-\text{X}(\text{b})$ stets größer als die Winkel $\text{E}-\text{X}(\text{b})-\text{E}$. Andererseits sind die Winkel $\text{X}(\text{t})-\text{E}-\text{X}(\text{t})$ im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel von $109,5^\circ$ beträchtlich aufgeweitet. Die Anionendimensionen in $\text{Cs}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$ werden in Tab. II im Vergleich zu den durchschnittlichen Werten für die beiden unabhängigen Anionen (C_1 -Symmetrie) in $\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ aufgelistet. Im Cäsiumsalz sind die terminalen $\text{Sn}-\text{Se}$ -Bindungen durchschnittlich um $0,020 \text{ \AA}$ sowie $0,062 \text{ \AA}$ kürzer als in $\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Tl}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$. Gleichzeitig verringert sich der Winkel $\text{Se}(\text{t})-\text{Sn}-\text{Se}(\text{t})$ von $118,9$ über $117,7$ auf $110,5^\circ$. Diese Unterschiede deuten auf eine Zunahme des kovalenten Charakters der Kation-Selen-Wirkung in dieser Reihenfolge hin, was zu einer Abnahme der Nettoladungen auf den terminalen Se-Atomen führt. Im Vergleich zu typi-

Tab. II. Vergleich der Anionendimensionen in Hexaselendio-stannat(IV)-Anionen.

Verbindung	$\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}^a$	$\text{Cs}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$
Sn-Se 1	2,461	2,447(1)
Sn-Se 2	2,478	2,452(2)
Sn-Se 3	2,586	2,587(1)
Sn...Sn'	3,529	3,504(1)
Se...Se3'	3,780	3,806(2)
Se 1-Sn-Se 2	117,7	118,91(6)
Se 1-Sn-Se 3	112,7	110,63(3)
Se 2-Sn-Se 3	108,5	109,63(3)
Se 3-Sn-Se 3'	93,9	94,74(5)
Sn-Se 3'-Sn'	86,1	85,26(5)
Lit.	[2]	diese Arbeit

schen kovalenten Bindungen (z.B. $2,531(4) \text{ \AA}$ in $[(\text{CH}_3)_2\text{SnSe}]_3$ [6]) sind die $\text{Sn}-\text{Se}(\text{t})$ -Abstände in $\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ und besonders in $\text{Cs}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$ als Folge der verstärkten Polarität dieser Bindungen erheblich verkürzt. Die $\text{Sn}-\text{Se}(\text{b})$ -Abstände in diesen Salzen sind deutlich länger als in $\text{Tl}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$ ($2,553 \text{ \AA}$).

Auffallend sind die niedrigen Koordinationszahlen der beiden unabhängigen Cäsiumkationen in $\text{Cs}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$. Beide weisen lediglich sieben Se-Atome in der ersten Koordinationssphäre auf, wobei die $\text{Cs}\cdots\text{Se}$ -Abstände zwischen $3,518(2)$ und $4,200(1) \text{ \AA}$ liegen. In $\text{K}_4\text{Sn}_3\text{Se}_8$ [3] wurden Koordinationszahlen von 8 bzw. 6 für die wesentlich kleineren Kaliumkationen gefunden. Es ist deshalb etwas überraschend, daß kein größeres Selenostannat(IV)-Anion als $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{2-}$ als Gegenion zum Cäsiumkation unter methanolothermalen Bedingungen gebildet wird. Vor kurzem haben wir über die hydrothermale Darstellung der Verbindung $\text{Cs}_4\text{Sn}_5\text{S}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ berichtet [7]. Die jetzige Untersuchung unterstreicht das Synthesepotential von solvathothermalen Umsetzungen zur Darstellung von Chalkogenostannaten(IV) der schwereren Alkalimetalle.

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

- [1] B. Krebs und H.-U. Hürter, Z. Anorg. Allg. Chem. **462**, 143 (1980).
 [2] B. Krebs und H. Uhlen, Z. Anorg. Allg. Chem. **549**, 35 (1987).
 [3] W. S. Sheldrick, Z. Naturforsch. **43b**, 249 (1988).
 [4] S. Jaulmes und P. Houenou, Mater. Res. Bull. **15**, 911 (1980).

- [5] G. Eulenberger, Monatsh. Chem. **113**, 859 (1982).
 [6] M. Dräger, A. Blecher, H.-J. Jacobsen und B. Krebs, J. Organomet. Chem. **161**, 319 (1978).
 [7] W. S. Sheldrick, Z. Anorg. Allg. Chem. **562**, 23 (1988).