$RbTe_6$, ein Polytellurid mit Schichtstruktur $^2_\infty[Te_6^-]$

$RbTe_6$, a Polytelluride with Layer Structure $^2_\infty[Te_6^-]$

W. S. Sheldrick*, B. Schaaf

Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum, D-44780 Bochum

Herrn Prof. Reinhard Schmutzler zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **49b,** 993–996 (1994); eingegangen am 19. Januar 1994

Rubidium Polytelluride, Methanolothermal Synthesis, Crystal Structure

Reaction of Rb_2CO_3 with Te in Methanol at 160 °C in the presence of Ge yields the polytelluride $RbTe_6$, the structure of which has been determined by X-ray structural analysis. The polyanions $^2_\infty[Te_6^-]$ contain Te_6 rings with a chair conformation, which are connected *via* four Te–Te bonds into a layer structure. A T structure is exhibited by the resulting $TeTe_3$ units. The Rb cations adopt positions between neighbouring parallel anion layers and are surrounded by 12 Te atoms in their first coordination sphere.

Einleitung

Im Gegensatz zu den entsprechenden Polysulfiden und Polyseleniden weist die Strukturchemie der Alkalimetallpolytelluride eine ausgeprägte Vielfalt von Verknüpfungsprinzipien auf [1]. Die Bildung von ein- bis dreidimensionalen anionischen Verbänden bei den tellurreichen Telluriden spiegelt die Fähigkeit des schweren Homologen wider, drei oder mehr Bindungen einzugehen. Nach dem Zintl-Klemm-Konzept kann man formal die Valenzelektronen des elektropositiveren Alkalimetalls vollständig auf die Teilstruktur des elektronegativeren Partners Tellur übertragen. Für die Alkalimetalltelluride M_xTe_y (x/y = 5/3, 2/1, 1/1, 2/3, 2/5, 1/3, 1/4) beobachtet man Ketten- oder Schichtanionen für $x/y \leq 2/5$, dagegen isolierte Anionen für $x/y \geq 2/3$ [2–13]. Die Bildung von zusätzlichen Te–Te-Verknüpfungen, die für den Aufbau von ein- oder zweidimensionalen Polyanionen benötigt werden, ist offensichtlich dann zu erwarten, wenn die Zahl der übertragenen Elektronen pro Telluratom (Quotient x/y) klein ist. Als charakteristische Baugruppen treten lineare $TeTe_2$-, T-förmige $TeTe_3$- und quadratisch-planare $TeTe_4$-Einheiten bei den anionischen Teilstrukturen auf. Zur Darstellung der Alkalimetallpolytelluride haben sich Hochtemperatur-Schmelzreaktionen (z. B. für β-K_2Te_2 [6] oder $CsTe_4$ [13]), Umsetzungen in flüssigem Ammoniak bei Temperaturen zwischen −78 °C und −50 °C (z. B. für α-K_2Te_2 [6] oder NaTe [5]) sowie Ammonothermalsynthesen unter überkritischen Bedingungen (z. B. für Rb_2Te_3, Cs_2Te_3 [8], Rb_2Te_5 [9], Cs_2Te_5 [10]) bewährt. Vor kurzem haben wir über die Synthese von Cs_4Se_{16} aus Cs_2CO_3 und elementarem Selen unter milden methanolothermalen Bedingungen (160 °C, 13 bar) berichtet [14]. Es erschien uns interessant festzustellen, ob Methanolothermalsynthesen auch einen präparativen Zugang zu den Alkalimetallpolytelluriden gestatten. Bei Untersuchungen zur Darstellung von Cäsium-Telluridogermanaten(IV) [14] stellen wir fest, daß die methanolothermale Umsetzung von Cs_2CO_3, mit Te und Ge (Molverhältnis 1:2:1) bei 160 °C zur Bildung der bekannten Verbindung Cs_2Te_3 führt, die isolierte Anionen Te_3^{2-} enthält [8]. Die Reduktion von Te zu Te_3^{2-} findet nur bei Anwesenheit von Ge statt [7, 8]. Durch die methanolothermale Reaktion von Rb_2CO_3 mit Te unter analogen Bedingungen erhielten wir nun bei Anwesenheit von Ge ein neuartiges Rubidiumpolytellurid $RbTe_6$, das unseres Wissens bisher tellurreichste Alkalimetalltellurid.

Experimentelles

Darstellung von $RbTe_6$

0,318 g (1,37 mmol) Rb_2CO_3, 0,344 g Te (2,70 mmol) und 0,098 g Ge (1,36 mmol) werden in 0,5 ml Methanol aufgeschlämmt und in einer Duranglasampulle (Füllungsgrad = 15%) unter Argon eingeschmolzen. Die Ampulle wurde mit einer Neigung von 5° zur horizontalen Ebene 0,5 d bei 160 °C erhitzt und anschließend mit einer Rate von 2 °C/h auf Zimmertemperatur gekühlt. Als Bodenkörper entstanden metallisch glänzende schwarze Kristalle von $RbTe_6$ in 79% Ausbeute. K_2Te_3 und Cs_2Te_3 erhält man unter analogen Reaktionsbedingungen. Die auf einem Vierkreisdiffraktometer bestimmten Gitterkonstanten für die letzten beiden Verbindungen stimmten mit den Li-

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

0932–0776/94/0700–0993 $06.00 © 1994 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung. All rights reserved.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

teraturwerten [7, 8] überein. Röntgenographische Pulverdiagramme ließen sich mit den so gewonnenen Gitterkonstanten widerspruchsfrei indizieren. Die Stöchiometrie von $RbTe_6$ stützt sich auf die vollständige Röntgenstrukturanalyse. Kristalle von $RbTe_6$ zersetzten sich langsam an der Luft und wurden deshalb in Lindemann-Kapillaren abgeschmolzen.

Röntgenstrukturanalyse von $RbTe_6$

$RbTe_6$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/*c* mit a = 11,300(2), b = 7,443(1), c = 12,702(3) Å, β = 109,37(3)°, V = 1008,2(3) Å^3, Z = 4, M = 851,1, $D_{röntg}$ = 5,61 g·cm^{-3}, F(000) = 1396. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden für einen Kristall mit den Dimensionen 0,06×0,14×0,16 mm auf einem Siemens P4-Diffraktometer (MoKα, Graphitmonochromator, λ = 0,7107 Å) 25 Reflexe genau zentriert und aus den Winkelwerten die Elementarzellparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Im Winkelbereich $3° \leq 2\theta \leq 60°$ wurden die Intensitäten von 1473 unabhängigen Reflexen im ω-Betrieb (Scanbreite = 1,20°) vermessen. Bei den Intensitäten wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur (ψ-Scan, μ(MoKα) = 217,8 cm^{-1}, max. Trans./min. Trans. = 0,158/0,080) angebracht. Nach der Datenreduktion verblieben 786 Reflexe mit $F_o^2 > 1{,}5\sigma(F_o^2)$, die für die anschließende Strukturverfeinerung verwendet wurden. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und zu R = 0,066, R_w = 0,064 für 33 Parameter verfeinert. Hierbei waren die Gewichte durch $w = [\sigma^2(F_o) + 0{,}001\,F_o^2]^{-1}$ gegeben. Alle Atome erhielten anisotrope Auslenkungsparameter. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren sind Tab. I zu entnehmen. Die Berechnungen erfolgten mit dem SHELXTL-Programmsystem (Siemens). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58050, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. I. Lageparameter der Atome mit äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (Å^2×10^3) für $RbTe_6$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Te(1)	0,2093(2)	0,0212(2)	0,3557(2)	45(1)
Te(2)	0,1854(2)	0,0413(2)	0,5991(2)	39(1)
Te(3)	0,0811(2)	−0,3022(2)	0,5633(1)	33(1)
Rb	0,0000	−0,3634(5)	0,2500	41(1)

U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

Diskussion

Mit der Darstellung und Röntgenstrukturanalyse von $RbTe_6$ konnte ein neuer Formel- und Strukturtyp bei den Alkalimetallpolytelluriden charakterisiert werden. In den Anionen $^2_\infty[Te_6^-]$ erkennt man sesselförmige Te_6-Ringe, die jeweils über vier Te–Te-Bindungen zu einer Schichtstruktur weiter verknüpft sind. Es entsteht somit eine gewellte Tellurschicht, die in Abb. 1 gezeigt wird. Für die an der Weiterverknüpfung beteiligten Telluratome Te(1) und Te(2) wird jeweils eine T-förmige Geometrie beobachtet. Erwartungsgemäß sind die axialen *trans*-ständigen Te(1)–Te(2)-Abstände dieser Fragmente mit 3,195(3) bzw. 3,214(3) Å deutlich länger als die äquatorialen Te(1)–Te(3a)- und Te(2)–Te(3)-Abstände, die 2,777(3) bzw. 2,789(2) Å betragen. Analoge $TeTe_3$-Baugruppen wurden schon in den anionischen Teilstrukturen von $NaTe_3$ [12] und $CsTe_4$ [13] beobachtet. Berücksichtigt man auch die *trans*-annularen Te(1)···Te(2)-Abstände mit einer Länge von 3,449(3) Å in den größeren zehngliedrigen Ringen der Anionen $^2_\infty[Te_6^-]$ von $RbTe_6$, dann entstehen $TeTe_4$-Einheiten. Planare $TeTe_4$-Baugruppen treten in den Strukturen der tellurreichen Telluride recht häufig auf. Quasi-isolierte Te_5^{6-}-Gruppen beobachtet man zum Beispiel in Ga_2Te_5 [14], eindimensionale Kettenanionen $^1_\infty[Te_5^{2-}]$ in M_2Te_5 (M = Rb, Cs) [9, 10]. Über längere Te–Te-Wechselwirkungen mit Abständen von 3,326(1) bzw. 3,378(2) Å zu $TeTe_3$-Baugruppen entstehen auch in $NaTe_3$ und $CsTe_4$ verzerrte $TeTe_4$-Kreuze [12, 13]. Für Te(2) in $RbTe_6$ wird ebenfalls eine verzerrte quadratisch-planare Geometrie gefunden, die durch die folgenden Winkel charakterisiert wird: Te(1c)–Te(2)–Te(3) 175,2(1), Te(1c)–Te(2)–Te(1) 94,0(1), Te(1c)–Te(2)–Te(1b) 93,4(1)°. Im Ge-

Tab. II. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in $RbTe_6$.

Te(1)–Te(2)	3,195(3)	Te(1)–Te(2b)	3,214(3)
Te(1)–Te(3a)	2,777(3)	Te(2)–Te(3)	2,789(2)
Te(1)–Te(2c)	3,449(3)		
Te(2)–Te(1)–Te(2b)	169,3(1)	Te(2)–Te(1)–Te(3a)	90,2(1)
Te(2a)–Te(1)–Te(3a)	93,7(1)	Te(2c)–Te(1)–Te(3a)	106,7(1)
Te(2c)–Te(1)–Te(2)	86,0(1)	Te(2c)–Te(1)–Te(2b)	102,4(1)
Te(1)–Te(2)–Te(3)	88,1(1)	Te(1)–Te(2)–Te(1b)	165,7(1)
Te(1c)–Te(2)–Te(3)	175,2(1)	Te(1b)–Te(2)–Te(3)	85,5(1)
Te(1c)–Te(2)–Te(1)	94,0(1)	Te(1c)–Te(2)–Te(1b)	93,4(1)
Te(2)–Te(3)–Te(1a)	102,4(1)		

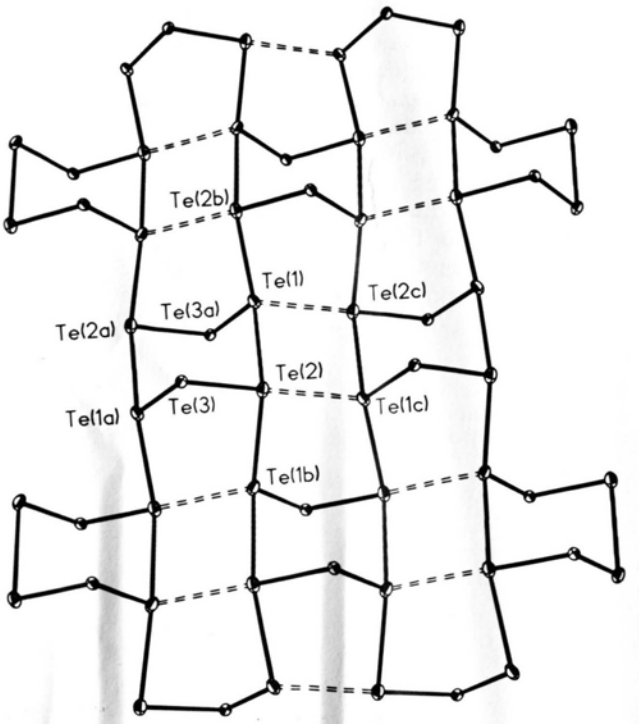

Abb. 1. Anionschicht $^2_\infty[Te_6^-]$ in $RbTe_6$.

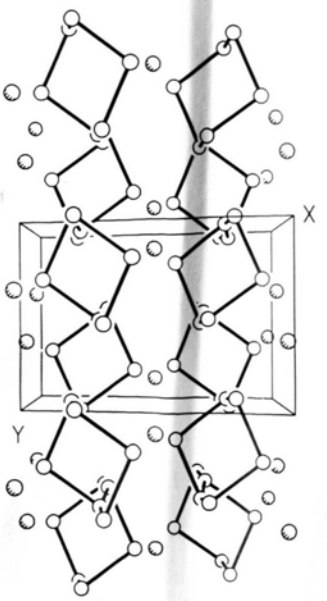

Abb. 2. Anordnung der Anionschicht in der Elementarzelle von $RbTe_6$.

gensatz dazu kann die Geometrie des $TeTe_4$-Fragments von Te(1) eher als pseudo-trigonal-bipyramidal beschrieben werden, wobei Te(2c) eine äquatoriale Position einnimmt. Für das zentrale Telluratom werden folgende Bindungswinkel beobachtet: Te(2c)–Te(1)–Te(3a) 106,7(1), Te(2c)–Te(1)–Te(2) 86,0(1), Te(2c)–Te(1)–Te(2b) 102,4(1)°.

In Abb. 2 wird die Anordnung der Anionschicht $^2_\infty[Te_6^-]$ in der Elementarzelle von $RbTe_6$ gezeigt. Die auf kristallographischen C_2-Achsen liegenden Rubidiumatome nehmen Positionen zwischen den parallelen anionischen Verbänden ein und werden von insgesamt 12 Telluratomen umgeben, die je-

Tab. III. Interatomare Abstände (Å) in $RbTe_6$.

Atome	Abstand	Lage des zweiten Atoms	Schicht
Te(2)···Te(1)	3,449(3)	$1/2-x, 1/2-y, 1-z$	A
Te(3)···Te(2)	3,602(2)	$-x, -y, 1-z$	B
Te(3)···Te(3)	3,557(2)	$-x, -1-y, 1-z$	B
Rb···Te(1)	3,672(3)	x, y, z	A
Rb···Te(1)	4,032(3)	$1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$	A
Rb···Te(2)	3,681(2)	$1/2-x, -1/2+y, 1-z$	A
Rb···Te(2)	4,059(3)	$x, -y, -1/2+z$	A
Rb···Te(3)	3,803(2)	x, y, z	A
Rb···Te(3)	3,755(3)	$x, -1-y, -1/2+z$	A
Rb···Te(1)	4,032(3)	$-1/2+x, -1/2+y, z$	B
Rb···Te(1)	3,672(3)	$-x, y, 1/2-z$	B
Rb···Te(2)	4,059(3)	$-x, -y, 1-z$	B
Rb···Te(2)	3,681(2)	$-1/2+x, -1/2-y, -1/2+z$	B
Rb···Te(3)	3,755(3)	$-x, -1-y, 1-z$	B
Rb···Te(3)	3,803(2)	$-x, y, 1/2-z$	B

weils zur Hälfte aus benachbarten Schichten A und B stammen (Tab. III). Rb···Te-Abstände in der ersten Koordinationssphäre liegen im Bereich 3,672(3)–4,059(3) Å. Zwischen den Schichten werden Te(3)···Te(2)- und Te(3)···Te(3)-Kontakte von 3,602(2) bzw. 3,557(2) Å beobachtet (Symmetrieposition des zweiten Atoms: $-x$, $-y$, $1-z$ bzw. $-x$, $-1-y$, $1-z$).

$RbTe_6$ ist noch weiter auf dem Weg zum kationenstabilisierten metallischen Tellur [1], als das bisher bekannte tellurreichste Alkalimetalltellurid $CsTe_4$ [13]. In den Polyanionen $^2_\infty[Te_4^-]$ von $CsTe_4$ sind 25 e-$TeTe_3$-Baugruppen zu erkennen, die über Te_2-Hantel unter Bildung von Te_{18}-Ringen verknüpft sind. Für die analogen T-förmigen Fragmente in $RbTe_6$, die an der Molekülstruktur von BrF_3 (28 Valenzelektronen, pseudo-trigonal-bipyramidale AX_3E_2-Struktur) erinnern, stehen durchschnittlich lediglich 24,25 Valenzelektronen zur Verfügung. Dieser Elektronenmangel wird durch die Bildung von zusätzlichen homonuklearen Te–Te-Bindungen ausgeglichen. Unter Berücksichtigung aller Abstände kleiner als 3,25 Å beträgt die durchschnittliche Zahl der Te–Te-Bindungen pro Telluratom in $RbTe_6$ 2,67, in $NaTe_3$ 2,33 und in $CsTe_4$ 2,25. Zieht man alle Te–Te-Wechselwirkungen bis 3,61 Å in Betracht, dann erhöhen sich diese Quotienten auf 4,0, 3,75 und 3,5.

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

[1] P. Böttcher, Angew. Chem. **100,** 781 (1988).
[2] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, Z. Elektrochem. **40,** 588 (1934).
[3] I. Schewe-Miller, P. Böttcher, Z. Kristallogr. **196,** 137 (1991).
[4] H. Sommer, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **429,** 118 (1977).
[5] P. Böttcher, R. Keller, J. Less-Common Met. **109,** 311 (1985).
[6] P. Böttcher, J. Getzschmann, R. Keller, Z. Anorg. Allg. Chem. **619,** 476 (1993).
[7] B. Eisenmann, H. Schäfer, Angew. Chem. **90,** 731 (1978).
[8] P. Böttcher, J. Less-Common Met. **70,** 263 (1980).
[9] P. Böttcher, U. Kretschmann, J. Less-Common Met. **95,** 81 (1983).
[10] P. Böttcher, U. Kretschmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **491,** 39 (1982).
[11] D. Y. Valentine, O. B. Cavin, H. L. Yakei, Acta Crystallogr. **B 33,** 1389 (1977).
[12] P. Böttcher, R. Keller, Z. Anorg. Allg. Chem. **542,** 144 (1986).
[13] P. Böttcher, U. Kretschmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **523,** 145 (1985).
[14] W. S. Sheldrick, H. G. Brausbeck, Z. Naturforsch. **44b,** 1397 (1989).
[15] M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, F. Alapini, Acta Crystallogr. **B 33,** 2270 (1977).