

RbTe₆, ein Polytellurid mit Schichtstruktur $\frac{2}{\infty}[\text{Te}_6^-]$

RbTe₆, a Polytelluride with Layer Structure $\frac{2}{\infty}[\text{Te}_6^-]$

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 Rb₂CO₃ with Te in Methanol at 160 °C in the presence of Ge yields the polytelluride RbTe₆, the structure of which has been determined by X-ray structural analysis. The polyanions $\frac{2}{\infty}[\text{Te}_6^-]$ contain Te₆ 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 TeTe₃ 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 TeTe₂-, T-förmige TeTe₃- und quadratisch-planare TeTe₄-Einheiten bei den anionischen Teilstrukturen auf. Zur Darstellung der Alkalimetallpolytelluride haben sich Hochtemperatur-Schmelzreaktionen (z.B. für β -K₂Te₂ [6] oder CsTe₄ [13]), Umsetzungen in flüssigem Ammoniak bei Temperaturen zwischen –78 °C und –50 °C (z.B. für α -K₂Te₂ [6] oder NaTe [5]) sowie Ammonothermalsynthesen unter überkritischen Bedingungen (z.B. für Rb₂Te₃, Cs₂Te₃ [8], Rb₂Te₅ [9], Cs₂Te₅ [10]) bewährt. Vor kurzem haben wir über die Synthese von Cs₄Se₁₆ aus Cs₂CO₃ und elementarem Selen unter milden methanolothermalen Bedingungen (160 °C, 13 bar) berichtet [14]. Es erschien uns interessant festzustellen, ob Methanolthermalsynthesen auch einen präparativen Zugang zu den Alkalimetallpolytelluriden gestatten. Bei Untersuchungen zur Darstellung von Cäsium-Telluridogermanaten(IV) [14] stellen wir fest, daß die methanolthermale Umsetzung von Cs₂CO₃ mit Te und Ge (Molverhältnis 1:2:1) bei 160 °C zur Bildung der bekannten Verbindung Cs₂Te₃ führt, die isolierte Anionen Te₃²⁻ enthält [8]. Die Reduktion von Te zu Te₃²⁻ findet nur bei Anwesenheit von Ge statt [7, 8]. Durch die methanolthermale Reaktion von Rb₂CO₃ mit Te unter analogen Bedingungen erhielten wir nun bei Anwesenheit von Ge ein neuartiges Rubidiumpolytellurid RbTe₆, das unseres Wissens bisher tellurreichste Alkalimetalltellurid.

Experimentelles

Darstellung von RbTe₆

0,318 g (1,37 mmol) Rb₂CO₃, 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 RbTe₆ in 79% Ausbeute. K₂Te₃ und Cs₂Te₃ 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.

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, $\beta = 109,37(3)^\circ$, $V = 1008,2(3)$ Å³, $Z = 4$, $M = 851,1$, $D_{\text{rönt}} = 5,61$ g·cm⁻³, $F(000) = 1396$. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden für einen Kristall mit den Dimensionen $0,06 \times 0,14 \times 0,16$ mm auf einem Siemens P4-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$, Graphitmonochromator, $\lambda = 0,7107$ Å) 25 Reflexe genau zentriert und aus den Winkelwerten die Elementarzellenparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Im Winkelbereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ wurden die Intensitäten von 1473 unabhängigen Reflexen im ω -Betrieb (Scanbreite = $1,20^\circ$) vermessen. Bei den Intensitäten wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 217,8$ 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.

Diskussion

Mit der Darstellung und Röntgenstrukturanalyse von RbTe_6 konnte ein neuer Formel- und Strukturtyp bei den Alkalimetallpolytelluriden charakterisiert werden. In den Anionen ${}_{\infty}^2[\text{Te}_6]^-$ erkennt man sesselförmige Te_6 -Ringe, die jeweils über vier Te-Te-Bindungen zu einer Schichtstruktur weiter verknüpft sind. Es entsteht somit eine gewellte Tellerschicht, die in Abb. 1 gezeigt wird. Für die an der Weiterverknüpfung beteiligten Telluratome $\text{Te}(1)$ und $\text{Te}(2)$ wird jeweils eine T-förmige Geometrie beobachtet. Erwartungsgemäß sind die axialen *trans*-ständigen $\text{Te}(1)$ - $\text{Te}(2)$ -Abstände dieser Fragmente mit $3,195(3)$ bzw. $3,214(3)$ Å deutlich länger als die äquatorialen $\text{Te}(1)$ - $\text{Te}(3a)$ - und $\text{Te}(2)$ - $\text{Te}(3)$ -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 $\text{Te}(1) \cdots \text{Te}(2)$ -Abstände mit einer Länge von $3,449(3)$ Å in den größeren zehngliedrigen Ringen der Anionen ${}_{\infty}^2[\text{Te}_6]^-$ 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 ${}_{\infty}^1[\text{Te}_5^{2-}]$ in M_2Te_5 ($M = \text{Rb}, \text{Cs}$) [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 $\text{Te}(2)$ in RbTe_6 wird ebenfalls eine verzerrte quadratisch-planare Geometrie gefunden, die durch die folgenden Winkel charakterisiert wird: $\text{Te}(1c)$ - $\text{Te}(2)$ - $\text{Te}(3)$ $175,2(1)^\circ$, $\text{Te}(1c)$ - $\text{Te}(2)$ - $\text{Te}(1)$ $94,0(1)^\circ$, $\text{Te}(1c)$ - $\text{Te}(2)$ - $\text{Te}(1b)$ $93,4(1)^\circ$. Im Ge-

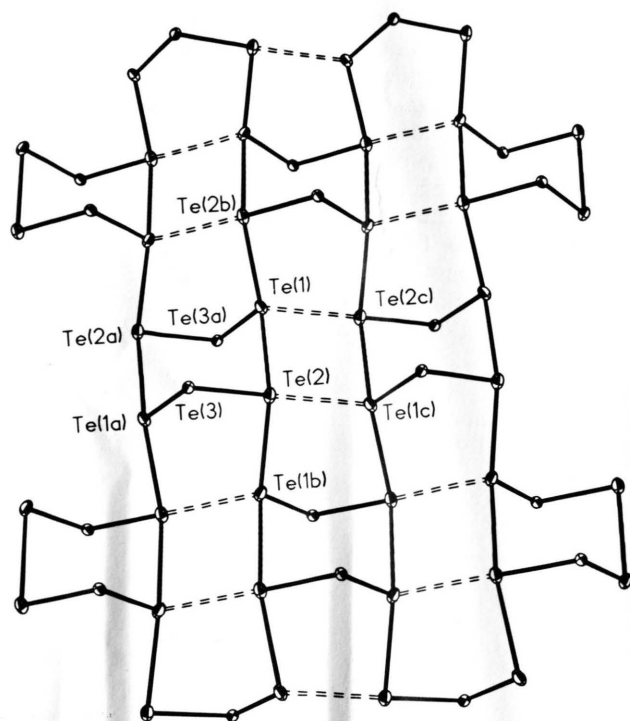
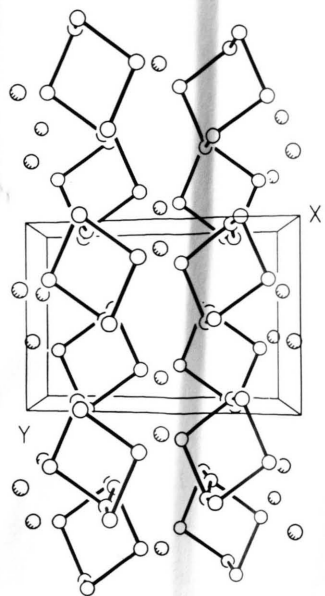
Tab. I. Lageparameter der Atome mit äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (Å²×10³) für RbTe_6 .

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.

Tab. II. Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) 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 $^{2-}_\infty[\text{Te}_6]$ 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 Telluratome werden folgende Bindungswinkel beobachtet: $\text{Te}(2c) - \text{Te}(1) - \text{Te}(3a)$ $106,7(1)^\circ$, $\text{Te}(2c) - \text{Te}(1) - \text{Te}(2)$ $86,0(1)^\circ$, $\text{Te}(2c) - \text{Te}(1) - \text{Te}(2b)$ $102,4(1)^\circ$.

In Abb. 2 wird die Anordnung der Anionschicht $^{2-}_\infty[\text{Te}_6]$ 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
$\text{Te}(2) \cdots \text{Te}(1)$	3,449(3)	$1/2 - x, 1/2 - y, 1 - z$	A
$\text{Te}(3) \cdots \text{Te}(2)$	3,602(2)	$-x, -y, 1 - z$	B
$\text{Te}(3) \cdots \text{Te}(3)$	3,557(2)	$-x, -1 - y, 1 - z$	B
$\text{Rb} \cdots \text{Te}(1)$	3,672(3)	x, y, z	A
$\text{Rb} \cdots \text{Te}(1)$	4,032(3)	$1/2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$	A
$\text{Rb} \cdots \text{Te}(2)$	3,681(2)	$1/2 - x, -1/2 + y, 1 - z$	A
$\text{Rb} \cdots \text{Te}(2)$	4,059(3)	$x, -y, -1/2 + z$	A
$\text{Rb} \cdots \text{Te}(3)$	3,803(2)	x, y, z	A
$\text{Rb} \cdots \text{Te}(3)$	3,755(3)	$x, -1 - y, -1/2 + z$	A
$\text{Rb} \cdots \text{Te}(1)$	4,032(3)	$-1/2 + x, -1/2 + y, z$	B
$\text{Rb} \cdots \text{Te}(1)$	3,672(3)	$-x, y, 1/2 - z$	B
$\text{Rb} \cdots \text{Te}(2)$	4,059(3)	$-x, -y, 1 - z$	B
$\text{Rb} \cdots \text{Te}(2)$	3,681(2)	$-1/2 + x, -1/2 - y, -1/2 + z$	B
$\text{Rb} \cdots \text{Te}(3)$	3,755(3)	$-x, -1 - y, 1 - z$	B
$\text{Rb} \cdots \text{Te}(3)$	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. $-x$, $-1-y$, $1-z$).

RbTe₆ ist noch weiter auf dem Weg zum kationenstabilisierten metallischen Tellur [1], als das bisher bekannte tellurreichste Alkalimetalltellurid CsTe₄ [13]. In den Polyanionen $_{\infty}^2[\text{Te}_4^-]$ von CsTe₄ sind 25 e-TeTe₃-Baugruppen zu erkennen, die über Te₂-Hantel unter Bildung von Te₁₈-Ringen verknüpft sind. Für die analogen T-förmigen Fragmente in RbTe₆, die an der Molekülstruktur von

BrF₃ (28 Valenzelektronen, pseudo-trigonal-bipyramidale AX₃E₂-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 RbTe₆ 2,67, in NaTe₃ 2,33 und in CsTe₄ 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.* **B33**, 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.* **B33**, 2270 (1977).