

## RbTe<sub>6</sub>, ein Polytellurid mit Schichtstruktur $\overset{2}{\infty}[\text{Te}_6^-]$

RbTe<sub>6</sub>, a Polytelluride with Layer Structure  $\overset{2}{\infty}[\text{Te}_6^-]$

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 Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> with Te in Methanol at 160 °C in the presence of Ge yields the polytelluride RbTe<sub>6</sub>, the structure of which has been determined by X-ray structural analysis. The poly-anions  $\overset{2}{\infty}[\text{Te}_6^-]$  contain Te<sub>6</sub> 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<sub>3</sub> 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 Polyseleiden 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<sub>x</sub>Te<sub>y</sub> ( $x/y = 5/3$ ,  $2/1$ ,  $1/1$ ,  $2/3$ ,  $2/5$ ,  $1/3$ ,  $1/4$ ) 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<sub>2</sub>-, T-förmige TeTe<sub>3</sub>- und quadratisch-planare TeTe<sub>4</sub>-Einheiten bei den anionischen Teilstrukturen auf. Zur Darstellung der Alkalimetallpolytelluride haben sich Hochtemperatur-Schmelzreaktionen (z. B. für  $\beta$ -K<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> [6] oder CsTe<sub>4</sub> [13]), Umsetzungen in flüssigem Ammoniak bei Temperaturen zwischen –78 °C und –50 °C (z. B. für  $\alpha$ -K<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> [6] oder NaTe [5]) sowie Ammonothermalsynthesen unter überkritischen Bedingungen (z. B. für Rb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [8], Rb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> [9], Cs<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> [10]) bewährt. Vor kurzem haben wir über die Synthese von Cs<sub>4</sub>Se<sub>16</sub> aus Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, mit Te und Ge (Molverhältnis 1:2:1) bei 160 °C zur Bildung der bekannten Verbindung Cs<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> führt, die isolierte Anionen Te<sub>3</sub><sup>2–</sup> enthält [8]. Die Reduktion von Te zu Te<sub>3</sub><sup>2–</sup> findet nur bei Anwesenheit von Ge statt [7, 8]. Durch die methanolthermale Reaktion von Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit Te unter analogen Bedingungen erhielten wir nun bei Anwesenheit von Ge ein neuartiges Rubidiumpolytellurid RbTe<sub>6</sub>, das unseres Wissens bisher tellurreichste Alkalimetalltellurid.

### Experimentelles

#### Darstellung von RbTe<sub>6</sub>

0,318 g (1,37 mmol) Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 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<sub>6</sub> in 79% Ausbeute. K<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> und Cs<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 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  $\text{RbTe}_6$  stützt sich auf die vollständige Röntgenstrukturanalyse. Kristalle von  $\text{RbTe}_6$  zersetzen sich langsam an der Luft und wurden deshalb in Lindemann-Kapillaren abgeschmolzen.

### Röntgenstrukturanalyse von $\text{RbTe}_6$

$\text{RbTe}_6$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $C2/c$  mit  $a = 11,300(2)$ ,  $b = 7,443(1)$ ,  $c = 12,702(3)$  Å,  $\beta = 109,37(3)^\circ$ ,  $V = 1008,2(3)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $M = 851,1$ ,  $D_{\text{röst}} = 5,61$  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 (MoK $\alpha$ , Graphitmonochromator,  $\lambda = 0,7107$  Å) 25 Reflexe genau zentriert und aus den Winkelwerten die Elementarzellparameter 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  $\omega$ -Betrieb (Scanbreite =  $1,20^\circ$ ) vermessen. Bei den Intensitäten wurde eine semi-empirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -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  $\text{RbTe}_6$  konnte ein neuer Formel- und Strukturtyp bei den Alkalimetallpolytelluriden charakterisiert werden. In den Anionen  $\text{[Te}_6^-]$  erkennt man sesselförmige  $\text{Te}_6$ -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  $\text{TeTe}_3$ -Baugruppen wurden schon in den anionischen Teilstrukturen von  $\text{NaTe}_3$  [12] und  $\text{CsTe}_4$  [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  $\text{[Te}_6^-]$  von  $\text{RbTe}_6$ , dann entstehen  $\text{TeTe}_4$ -Einheiten. Planare  $\text{TeTe}_4$ -Baugruppen treten in den Strukturen der tellurreichen Telluride recht häufig auf. Quasi-isolierte  $\text{Te}_5^{6-}$ -Gruppen beobachtet man zum Beispiel in  $\text{Ga}_2\text{Te}_5$  [14], eindimensionale Kettenanionen  $\text{[Te}_5^{2-}]$  in  $\text{M}_2\text{Te}_5$  ( $\text{M} = \text{Rb, Cs}$ ) [9, 10]. Über längere Te–Te-Wechselwirkungen mit Abständen von 3,326(1) bzw. 3,378(2) Å zu  $\text{TeTe}_3$ -Baugruppen entstehen auch in  $\text{NaTe}_3$  und  $\text{CsTe}_4$  verzerrte  $\text{TeTe}_4$ -Kreuze [12, 13]. Für Te(2) in  $\text{RbTe}_6$  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-

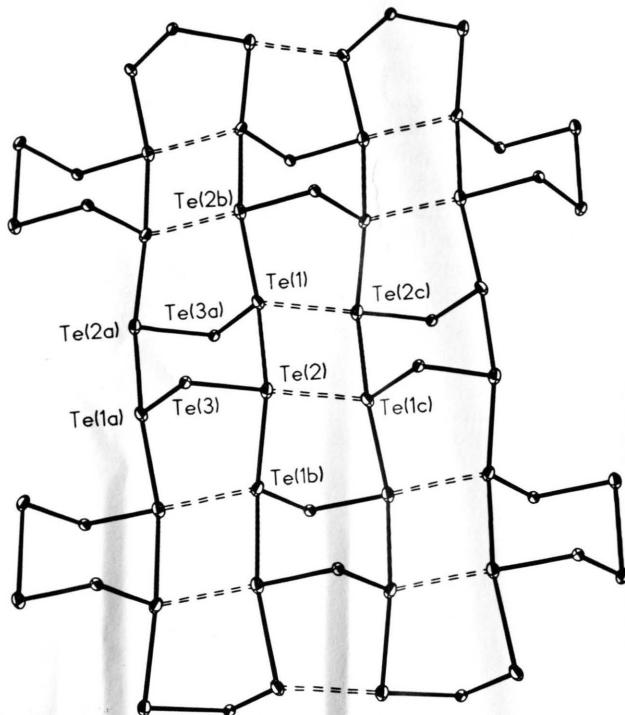
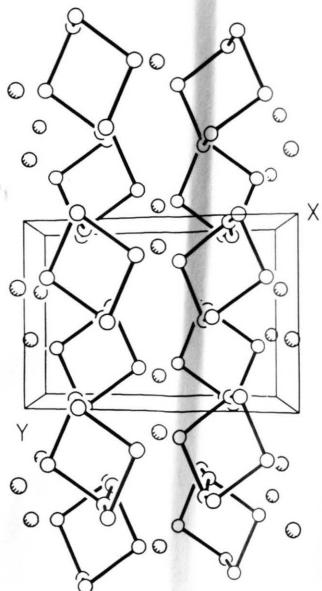
Tab. I. Lageparameter der Atome mit äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (Å $^2 \times 10^3$ ) für  $\text{RbTe}_6$ .

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
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)

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

Tab. II. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in  $\text{RbTe}_6$ .

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  $\text{RbTe}_6$ .Abb. 2. Anordnung der Anionschicht in der Elementarzelle von  $\text{RbTe}_6$ .

gensatz dazu kann die Geometrie des  $\text{TeTe}_4$ -Fragments von  $\text{Te}(1)$  eher als pseudo-trigonal-bipyramidal beschrieben werden, wobei  $\text{Te}(2c)$

eine äquatoriale Position einnimmt. Für das zentrale Telluratom werden folgende Bindungswinkel beobachtet:  $\text{Te}(2c)-\text{Te}(1)-\text{Te}(3a)$   $106,7(1)$ ,  $\text{Te}(2c)-\text{Te}(1)-\text{Te}(2)$   $86,0(1)$ ,  $\text{Te}(2c)-\text{Te}(1)-\text{Te}(2b)$   $102,4(1)$ °.

In Abb. 2 wird die Anordnung der Anionschicht  $2-\infty$   $[\text{Te}_6^-]$  in der Elementarzelle von  $\text{RbTe}_6$  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 ( $\text{\AA}$ ) in  $\text{RbTe}_6$ .

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 $\cdots$ Te-Abstände in der ersten Koordinationssphäre liegen im Bereich 3,672(3)–4,059(3) Å. Zwischen den Schichten werden Te(3) $\cdots$ Te(2)- und Te(3) $\cdots$ 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<sub>6</sub> ist noch weiter auf dem Weg zum kationenstabilisierten metallischen Tellur [1], als das bisher bekannte tellurreichste Alkalimetalltellurid CsTe<sub>4</sub> [13]. In den Polyanionen  $^2_{\infty} [\text{Te}_4^-]$  von CsTe<sub>4</sub> sind 25 e-TeTe<sub>3</sub>-Baugruppen zu erkennen, die über Te<sub>2</sub>-Hantel unter Bildung von Te<sub>18</sub>-Ringen verknüpft sind. Für die analogen T-förmigen Fragmente in RbTe<sub>6</sub>, die an der Molekülstruktur von

BrF<sub>3</sub> (28 Valenzelektronen, pseudo-trigonale bipyramidal AX<sub>3</sub>E<sub>2</sub>-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<sub>6</sub> 2,67, in NaTe<sub>3</sub> 2,33 und in CsTe<sub>4</sub> 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).