

Über Selenidostannate. I

Synthese, Struktur und Eigenschaften von $[(C_4H_9)_2NH_2]_4[Sn_2Se_6]$, $[(C_4H_9)_2NH_2]_4[Sn_4Se_{10}] \cdot 2 H_2O$ und $[(C_3H_7)_3NH]_2[Sn_3Se_7]$

Andreas Fehlker und Roger Blachnik*

Osnabrück, Institut für Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 31. August 2000.

Professor Herbert Jacobs zum 65. Geburtstag gewidmet.

Inhaltsübersicht. Die Selenidostannate $[(C_4H_9)_2NH_2]_4Sn_2Se_6 \cdot H_2O$ (**I**), $[(C_4H_9)_2NH_2]_4Sn_4Se_{10} \cdot 2H_2O$ (**II**) und $[(C_3H_7)_3NH]_2Sn_3Se_7$ (**III**) wurden durch Hydrothermalsynthese aus den Elementen unter Verwendung einesamins hergestellt. **I** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ ($a = 1262,9(3)$ pm, $b = 1851,3(4)$ pm, $c = 2305,2(4)$ pm, $\beta = 104,13(3)^\circ$ und $Z = 4$). Das $[Sn_2Se_6]^{4-}$ -Anion besteht aus zwei über eine Kante verknüpften Tetraedern. **II** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ ($a = 2080,3(4)$ pm, $b = 1308,2(3)$ pm, $c = 2263,5(5)$ pm und $Z = 4$). Das Anion ist aus vier $SnSe_4$ -Tetraedern aufgebaut, die über Ecken zu einem adamantanartigen $[Sn_4Se_{10}]^{4-}$ -Gerüst verknüpft sind. **III** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbcn$ ($a = 1371,1(3)$ pm, $b = 2285,4(5)$ pm, $c = 2194,7(4)$ pm und $Z = 8$). Das Anion ist aus $[Sn_3Se_5Se_{4/2}]^{2-}$

Blöcken aufgebaut: Zwei über eine Ecke verknüpfte Tetraeder sind über eine Kante des einen und über eine Ecke des anderen mit einer trigonalen Bipyramide verbunden. Diese Einheiten sind über Kanten der trigonalen Bipyramide zu Ketten verknüpft.

Die Ergebnisse von TG/DSC-Messungen und temperaturabhängige Diffraktometeraufnahmen zeigen, daß **I** und **II** zunächst unter Abgabe geringer Mengen von Triethylammonium in eine Schichtstruktur mit größeren Zelldimensionen übergehen. Danach bildet sich unter Abgabe von restlichen Triethylammonium und H_2Se , $SnSe_2$ und Se . $SnSe_2$ wird bei noch höheren Temperaturen teilweise in $SnSe$ überführt. Bei **III** konnte die komplexe Zwischenstufe nicht erfaßt werden, es bildet sich direkt $SnSe_2$.

About Selenidostannates. I

Synthesis, Structure, and Properties of $[Sn_2Se_6]^{4-}$, $[Sn_4Se_{10}]^{4-}$, and $[Sn_3Se_7]^{2-}$

Abstract. The selenidostannates $[(C_4H_9)_2NH_2]_4Sn_2Se_6 \cdot H_2O$ (**I**), $[(C_4H_9)_2NH_2]_4Sn_4Se_{10} \cdot 2H_2O$ (**II**) und $[(C_3H_7)_3NH]_2Sn_3Se_7$ (**III**) were prepared by hydrothermal syntheses from the elements and the amines. **I** crystallizes in the monoclinic spacegroup $P2_1/n$ ($a = 1262.9(3)$ pm, $b = 1851.3(4)$ pm, $c = 2305.2(4)$ pm, $\beta = 104.13(3)^\circ$ and $Z = 4$). The $[Sn_2Se_6]^{4-}$ anion consists of two edge-sharing tetrahedra. **II** crystallizes in the orthorhombic spacegroup $Pna2_1$ ($a = 2080.3(4)$ pm, $b = 1308.2(3)$ pm, $c = 2263.5(5)$ pm and $Z = 4$). The anion is formed from four $SnSe_4$ tetrahedra which are joined by common corners to the adamantane cage $[Sn_4Se_{10}]^{4-}$. **III** crystallizes in the orthorhombic spacegroup $Pbcn$ ($a = 1371.1(3)$ pm, $b = 2285.4(5)$ pm, $c = 2194.7(4)$ pm and $Z = 8$). The anion is a chain, built from edge-sharing $[Sn_3Se_5Se_{4/2}]^{2-}$ units, in which two corner sharing tetrahedra are connected

to a trigonal bipyramid by an edge of one and a corner of the other tetrahedron.

The results of the TG/DSC measurements and of temperature dependent X-ray diffractograms reveal that **I** and **II** decompose at first by release of minor quantities of triethylammonium to compounds with layer structure and larger cell dimensions. At still higher temperature the rest of triethylammonium and H_2Se is evolved, leaving $SnSe_2$ and Se in the bulk. The former decomposes partially at the highest temperature to $SnSe$. In the measurements of **III** the complex intermediate compound was not observed. **III** decomposes directly to $SnSe_2$.

Keywords: Tin; Selenium; Polyanions; Selenidostannates; Crystal structure

* Prof. Dr. Roger Blachnik
Institut für Chemie der Universität Osnabrück
Postfach 44 69
D-49069 Osnabrück
Telefon: Int. + 5 41/9 69-28 07
Telefax: Int. + 5 41/9 69-33 23
e-mail: bl@chnik.de

1 Einleitung

In den letzten Jahren haben sich die Kenntnisse über ternäre Hauptgruppenchalkogenide durch die Synthese zahlreicher neuer Verbindungen mit in vielen Fällen unerwarteten Strukturen stark ausgeweitet. Diese Entwicklung belegen Übersichtsartikel von Schäfer und Eisenmann [1], die über Hochtemperaturreaktio-

nen und Reaktionen in Salzschnmelzen berichteten, und von *Haushalter* [2], der zahlreiche Telluride über elektrochemische Synthesen darstellte. *Krebs* [3] und *Sheldrick* und *Wachhold* [4] zeigten, daß solche Verbindungen auch über hydro- und solvatothermale Synthese zugänglich sind. Als Bauelemente der Anionenstrukturen findet man in Alkalimetallchalkogenidostannaten SnE_4 -Tetraeder, trigonale SnE_5 -Bipyramiden und SnE_6 -Oktaeder (E = S, Se), die isoliert, in Oligomeren, Ketten oder Schichten auftreten, wobei Verknüpfung der einzelnen Bausteine über Kanten oder Ecken erfolgen kann [4–9].

Seit Mitte der 90er Jahre wurden auch organische Kationen in der hydrothermalen Synthese eingesetzt. Amine wie Tri- bzw. Tetramethylammoniumhydroxid [10, 11], Ethylendiamin [12] und Triethylentetramin [13] als Reaktionspartner führten zur Bildung von Schichten, die $[\text{Sn}_3\text{E}_7]^{2-}$ -Einheiten aus drei kantenverknüpften trigonalen SnE_5 -Bipyramiden enthalten. Sechs dieser Einheiten sind über Kanten zu Ringen verbunden, so daß zweidimensionale Netze mit kreisförmigen Poren entstehen. In $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}][\text{Sn}_4\text{S}_9]$ [14] und $[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]_2[\text{Sn}_4\text{S}_9]$ [15, 16] treten diese Einheiten ebenfalls auf, jeweils zwei sind alternierend mit SnS_4 -Tetraedern über Kanten verknüpft und bilden Netze mit ovalen Poren. $[\text{Sn}_5\text{S}_{12}]^{4-}$ -Anionen in $[(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_{11})_2(\text{N}_4\text{C}_{10}\text{H}_{24})][\text{Sn}_5\text{S}_{12}]$ [17] oder $\text{Cs}_2\text{Sn}_5\text{S}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [18] bestehen aus Schichten von fünf- und sechsfach koordinierten Zinnatomen, die zu

Ringern aus je zehn kantenverknüpften Zinnsulfid-Polyedern verbunden sind.

Mit der vorliegenden Arbeit sollte der Einfluß der Größe des Amins auf das thermische Verhalten und die Struktur der Anionen von Selenidostannaten untersucht werden. Im ersten Teil werden drei Verbindungen vorgestellt, im folgenden Teil wird über zwei weitere Selenidostannate berichtet und eine zusammenfassende Diskussion erfolgen.

2 Ergebnisse

2.1 Strukturbestimmung

2.1.1 Tetrakis-Dibutylammonium-hexaselenidodistanthydrat, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}_2]_4\text{Sn}_2\text{Se}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I)

I kristallisiert bei Zimmertemperatur in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ mit den Gitterparametern $a = 1262,9(3)$ pm, $b = 1851,3(4)$ pm, $c = 2305,2(4)$ pm, $\beta = 104,13(3)^\circ$ und $Z = 4$. Die Struktur ist charakterisiert durch Dibutylammonium-Kationen, diskrete $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$ -Anionen aus kantenverknüpften Tetraedern mit C_1 -Symmetrie und eingelagerte Wassermoleküle. Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturanalyse sind in Tab. 1 enthalten. Bindungslängen und -winkel der in Abb. 1 dargestellten Doppeltetraeder stimmen gut mit den $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$ -Anionen der Verbindungen $\text{M}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$ (M = Na, K, Rb, Cs) [19–22] überein.

Tabelle 1 Kristalldaten und Angaben zur Strukturanalyse

	$[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}_2]_4\text{Sn}_2\text{Se}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}_2]_4\text{Sn}_4\text{Se}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NH}]_2\text{Sn}_3\text{Se}_7$
Formeleinheit	$\text{C}_{32}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6\text{O}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{84}\text{N}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{10}\text{O}_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{Sn}_3\text{Se}_7$
Relative Molmasse	1250.14	1821.39	1197.34
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$\text{P}2_1/\text{n}$	$\text{Pna}2_1$	Pbcn
Zellabmessungen	$a = 1262,9(3)$ pm $b = 1851,3(4)$ pm $c = 2305,2(4)$ pm $\beta = 104,13(3)^\circ$	$a = 2080,3(4)$ pm $b = 1308,2(3)$ pm $c = 2263,5(5)$ pm	$a = 1371,1(3)$ pm $b = 2285,4(5)$ pm $c = 2194,7(4)$ pm
Zellvolumen	$5226(2) \cdot 10^6$ pm ³	$6160(2) \cdot 10^6$ pm ³	$6877(2) \cdot 10^6$ pm ³
Zahl der Formeleinheiten	4	4	8
Meßtemperatur	293(2) K	293(2) K	293(2) K
Kristallabmessungen	$0,5 \cdot 0,5 \cdot 0,8$ mm ³	$0,1 \cdot 0,25 \cdot 0,2$ mm ³	$0,25 \cdot 0,25 \cdot 0,2$ mm ³
Berechnete Dichte	1,588 g/cm ³	1,964 g/cm ³	2,313 g/cm ³
F(000)	2448	3424	4432
Röntgenstrahlung	Mo-K α , 71,073 pm	Mo-K α , 71,073 pm	Mo-K α , 71,073 pm
Meßbereich	2,02 to 23,00°	1,80 to 24,11°	2,38 to 23,00°
Indexgrenzen	$-13 \leq h \leq 13$ $-20 \leq k \leq 20$ $-25 \leq l \leq 25$	$-22 \leq h \leq 22$ $-14 \leq k \leq 14$ $-25 \leq l \leq 25$	$-15 \leq h \leq 15$ $-25 \leq k \leq 25$ $-24 \leq l \leq 24$
Absorptionskoeffizient	$5,159$ mm ⁻¹	$7,539$ mm ⁻¹	$9,582$ mm ⁻¹
Absorptionskorrektur	keine	keine	keine
Anzahl der gemessenen Reflexe	29394	37427	46490
Unabhängige Reflexe	7274	9493	4789
Flack-Parameter	–	0,02	–
Parameter/Restraints	401/11	454/12	287/9
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0394$ $wR_2 = 0,0868$	$R_1 = 0,0669$ $wR_2 = 0,1216$	$R_1 = 0,0441$ $wR_2 = 0,0884$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0793$ $wR_2 = 0,0942$	$R_1 = 0,1753$ $wR_2 = 0,1607$	$R_1 = 0,0772$ $wR_2 = 0,0948$
Goodness of fit (F^2)	0,801	0,806	0,820
max, min Restelektronendichte	$+0,638$ e/(10 ⁶ pm ³), $-0,664$ e/(10 ⁶ pm ³)	$+1,021$ e/(10 ⁶ pm ³), $-1,662$ e/(10 ⁶ pm ³)	$+0,990$ e/(10 ⁶ pm ³), $-1,1748$ e/(10 ⁶ pm ³)

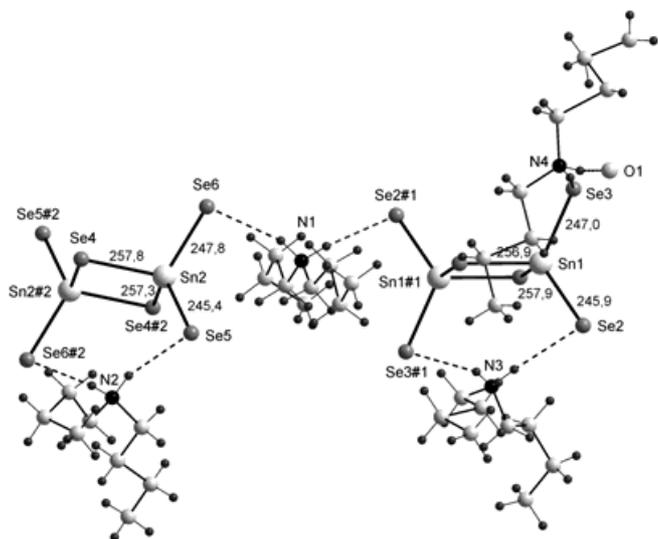


Abb. 1 Ausschnitt aus der Struktur von $[(C_4H_9)_2NH_2]_4Sn_2Se_6 \cdot H_2O$.
Symmetrieoperationen: #1: $-x + 2, -y + 1, -z$; #2: $-x + 1, -y, -z$
Atomabstände in pm, Bindungswinkel in $^\circ$
Sn–Se_{ter} 245,4–247,8 Se4–Sn2–Se4 94,5
Sn–Se_{br} 156,9–257,9 Se2–Se4–Sn2 85,5
Se_{br}–Sn–Se_{ter} in Mittel 110,7
Se_{ter}–Sn–Se_{ter} in Mittel 117,4
(ter = terminal, br = verbrückend)

Mittelwerte der N–H–Se-Abstände von 341,9 pm (Die Summe der van der Waals-Radien von N und Se beträgt 345 pm [23]) und der Bindungswinkel von $163,4^\circ$ deuten an, daß die Dibutylammonium-Kationen über Wasserstoffbrückenbindungen an exständige Se-Atome gebunden sind (Abb. 1). Das Kation N1 verbrückt mit Se2#1 und Se6 Atome zweier kristallographisch unterschiedlicher Anionen. Die Kationen N2 und N3 wechselwirken über zwei Wasserstoffbrücken jeweils mit einem Anion: Se5 und Se6#2 bzw. Se2 und Se3#1. Das Kation N4 ist über eine Wasserstoffbrücke an das Se3-Atom und über eine zweite an den Sauerstoff des Wassers gebunden ($d(N-O) = 276$ pm). Die Wasserstoffatome des Wassers konnten nicht lokalisiert werden und sind deshalb in Abb. 1 nicht eingezeichnet. Die dimeren Anionen sind in Schichten mit der Symmetrie einer hexagonalen Packung in c-Richtung gestapelt.

2.1.2 Tetrakis-di-sec-Butylammonium-decaseselenido-tetrastannat-dihydrat, $[(C_4H_9)_2NH_2]_4Sn_4Se_{10} \cdot 2H_2O$ (II)

II kristallisiert bei Zimmertemperatur in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit den Gitterparametern $a = 2080,3(4)$ pm, $b = 1308,2(3)$ pm, $c = 2263,5(5)$ pm und $Z = 4$. Die Struktur enthält Di-sec-Butylammonium-Kationen und adamantanartige $[Sn_4Se_{10}]^{4-}$ -Anionen aus vier eckenverknüpften

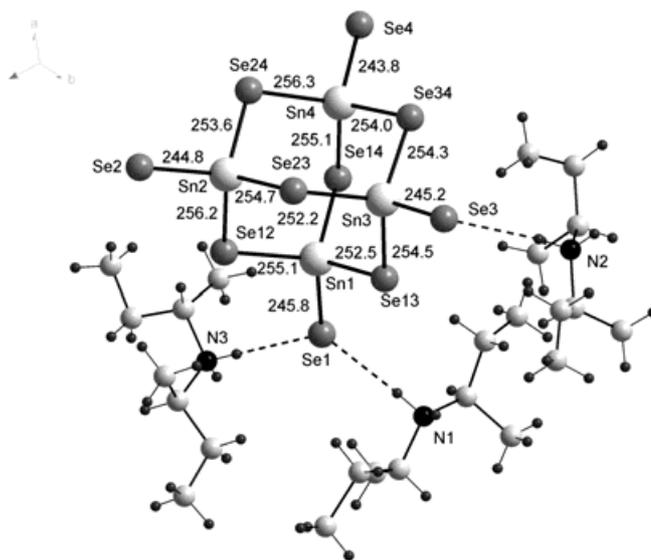


Abb. 2 Ausschnitt aus der Struktur von $[(C_4H_9)_2NH_2]_4Sn_4Se_{10} \cdot 2H_2O$.
Atomabstände in pm, Bindungswinkel in $^\circ$
Sn–Se_{ter} 243,8–245,8 Sn–Se_{br} 252,2–256,3
Se_{ter}–Sn–Se_{br} 104,3–110,8 Se_{br}–Sn–Se_{br} 109,9–112,8

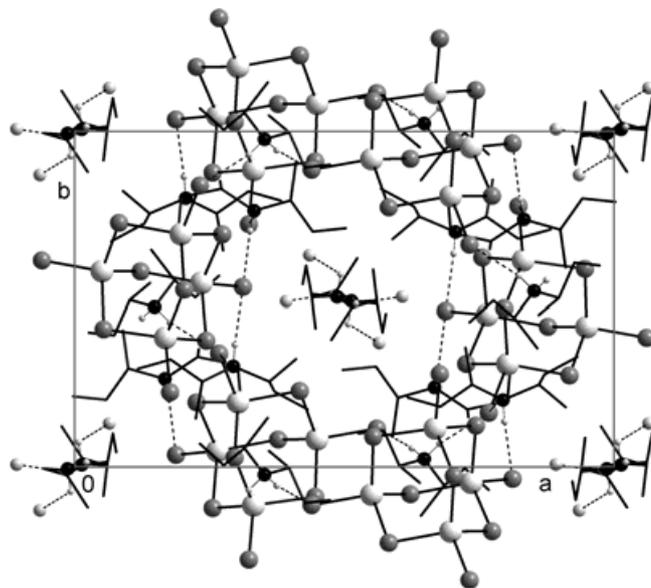


Abb. 3 Projektion der Elementarzelle von $[(C_4H_9)_2NH_2]_4Sn_4Se_{10} \cdot 2H_2O$ auf die ab-Ebene. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht weggelassen, C–C Bindungen als dickere Striche dargestellt.

SnSe₄-Tetraedern (Abb. 2). Zusätzlich sind zwei Wassermoleküle pro Formeleinheit eingelagert. Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturanalyse finden sich in Tab. 1. Die Se–Sn–Se-Winkel im Bereich von $104,3$ bis $112,8^\circ$ mit einem Mittelwert von $109,4^\circ$ deuten nahezu ideale Tetraedergeometrie des Adamantangerüsts

an. Die Sn–Se-Abstände zu den verbrückenden Se-Atomen mit einem Mittelwert von $\bar{d}(\text{Sn–Se}_{\text{br.}}) = 254,4$ pm und die kürzeren zu den terminalen Se-Atomen mit einem Mittelwert von $\bar{d}(\text{Sn–Se}_{\text{tem.}}) = 244,9$ pm decken sich mit Ergebnissen von Ibers [24] für das gleiche Anion in $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_4\text{Sn}_4\text{Se}_{10}$.

Drei der Di-sec-Butylammonium-Kationen sind über Wasserstoffbrücken am $[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ -Anion gebunden ($\bar{d}(\text{N–H}\cdots\text{Se}) = 342$ pm, $\angle(\text{N–H}\cdots\text{Se}) = 171^\circ$), davon zwei (N1, N3) an das Selenatom Se1, was zu einer Schwächung der Sn1–Se2-Bindung ($d(\text{Sn–Se}) = 245,8$ pm) führt. Das vierte Kation, N4, ist in die durch die Anionenstruktur gebildeten, in c-Richtung verlaufenden Kanäle eingelagert (Abb. 3), und bildet Wasserstoffbrücken zu zwei Wassermolekülen ($\bar{d}(\text{N–H}\cdots\text{O}) = 285$ pm, $\angle(\text{N–H}\cdots\text{O}) = 132^\circ$).

2.1.3 Bis-Tripropylammonium-heptaselenido-tristannat, $[(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NH}]_2\text{Sn}_3\text{Se}_7$ (III)

III kristallisiert bei Zimmertemperatur in der orthorhombischen Raumgruppe Pbcn mit den Gitterparametern $a = 1371,1(3)$ pm, $b = 2285,4(5)$ pm, $c = 2194,7(4)$ pm und $Z = 8$. Kristalldaten und Einzelheiten der Strukturbestimmung sind in Tab. 1 zu finden. Die Struktur besteht aus Tripropylammonium-Kationen und einem Anion, das dem von Loose und W. S. Sheldrick [25] beschriebenen eindimensionalen, $[\text{Sn}_3\text{Se}_5\text{Se}_{4/2}]_n^{2n-}$ nahezu entspricht. Zwei eckenverknüpfte SnSe_4 -Tetraeder (Sn1, Sn2) sind über eine Ecke des einen und eine Kante des anderen Tetraeders mit der trigonalen Sn_3Se_5 -Bipyramide zu $[\text{Sn}_3\text{Se}_5\text{Se}_{4/2}]^{2-}$ verknüpft (Abb. 4). Bindungslängen und -winkel weichen von den idealen Geometrien dieser Polyeder ab. Im Tetraeder (Sn1–Se1,3,4,5) bewirken das exoständige Se5-Atom und der Se3–Sn1–Se4-Winkel des Vierrings (Sn1–Se3–Sn3–Se4) von $96,23^\circ$, daß alle anderen Winkel im Tetraeder größer werden.

Im Tetraeder um Sn2 tritt eine schwache van der Waals-Wechselwirkung ($d_{(\text{Sn}2\cdots\text{Se}4)} = 332,9$ pm) zwischen dem zentralen Zinnatom und dem Se4-Atom der trigonalen Bipyramide auf, die dennoch zu einer Deformation des Tetraeders in Richtung einer trigonalen Bipyramide führt: Die äquatorialen Se–Sn–Se-Winkel zwischen Sn2, Se1, Se2 und Se6 liegen im Bereich von $114,83$ bis $120,30^\circ$ (Mittelwert von $118,3^\circ$), die Se–Sn–Se7-Winkel im Mittel bei $97,58^\circ$.

Die Abstände des Zinnatoms der trigonalen Bipyramide (Sn3–Se2,3,4,6,7) zu den äquatorialen Se-Atomen ($\bar{d}(\text{Sn–Se}_{\text{äq.}}) = 257,4$ pm) sind im Mittel um $20,2$ pm kürzer als die axialen Abstände $d(\text{Sn3–Se6\#}) = 269,5$ pm und $d(\text{Sn3–Se4}) = 284,8$ pm. Die Se–Sn–Se-Winkel zwischen den äquatorialen Se-Atomen liegen im Mittel bei $119,9^\circ$, die zwischen äquatorialen und axialen Se-Atomen bei $90,1^\circ$, was fast der idealen Geometrie einer trigonalen Bipyramide entspricht.

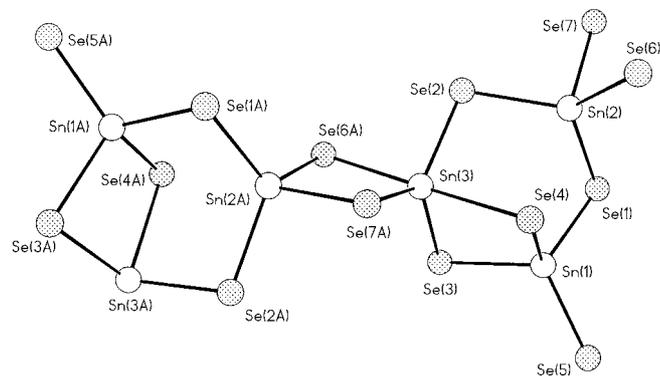


Abb. 4 Ausschnitt aus der $[\text{Sn}_3\text{Se}_5\text{Se}_{4/2}]_n^{2n-}$ -Anionenkette. Symmetrieoperation: #1: $x-1/2, -y+1/2, -z$

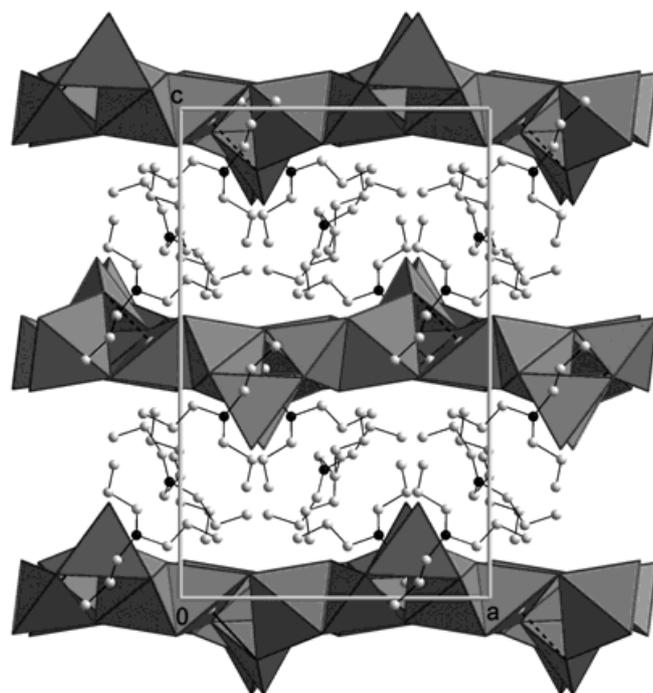


Abb. 5 Projektion der Elementarzelle von $[(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NH}]_2\text{Sn}_3\text{Se}_7$ auf die ac-Ebene mit den Sn_3Se_7 Ketten in Polyederdarstellung. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht weggelassen worden.

Die $[\text{Sn}_3\text{Se}_5\text{Se}_{4/2}]^{2-}$ -Einheiten sind über Kanten (Se6, Se7) der trigonalen Bipyramiden zu linearen Ketten verknüpft. Die in a-Richtung verlaufenden Ketten sind in Schichten (AB) parallel zur ab-Ebene gestapelt (Abb. 5). Der kürzeste Abstand zweier Ketten innerhalb einer Schicht beträgt 547 pm, der zwischen zwei Schichten 720 pm. Die Schichten lassen sich über eine Gleitspiegelebene ineinander überführen.

Die Tripropylammonium-Kationen befinden sich zwischen den Anionenschichten. Ein Kation (N1) ist über eine Wasserstoffbrückenbindung an Se5 ($d(\text{N1–Se5}) = 337$ pm) gebunden. Die Atome C22 und

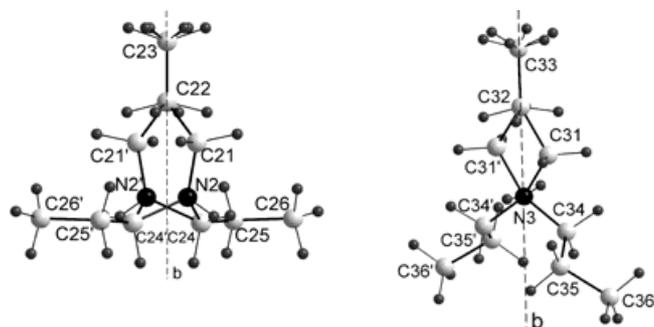


Abb. 6 Durch eine Gleitspiegelebene erzeugte Fehlordnung der Tripropylammonium-Kationen in $[(C_3H_7)_3NH]_2Sn_3Se_7$.

C23 des Kations (N2) und die Atome N3, C32 und C33 des Kation (N3) liegen auf der Gleitspiegelebene, wodurch eine Fehlordnung erzeugt wird und die Atome N2, C21 oder N2', C21' an den entsprechenden Positionen mit den Besetzungen 1/2 auftreten. Ähnlich verhält sich Kation N3. Atom C31 wird durch die Gleitspiegelebene in C31' überführt (Abb. 6). Die Fehlordnung wird durch den großen Abstand zwischen den Anionenschichten und durch die Abwesenheit von Wechselwirkungen zu diesen Kationen ermöglicht.

Loose und Sheldrick [25] haben gezeigt, daß die $[Sn_3S_7]^{2-}$ Ketten durch Kondensation von tetraedrischen $[SnSe_4]^{4-}$ an $[Sn_2Se_5]^{2-}$ Ketten entstehen. In von ihnen synthetisierten $[(C_2H_5)_4N]_2[Sn_3Se_7]$ (**IV**) führt dieser Prozeß zu Sn_3Se_4 Halbwürfeln mit C_s -Symmetrie als eine Baueinheit der Ketten. In diesen Halbwürfeln besitzen zwei Sn-Atome eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination. Die kettenförmigen Anionen in $[(C_3H_7)_3NH]_2[Sn_3Se_7]$ bestätigen den Reaktionsweg, stellen aber ein früheres Stadium dar, da nur für ein Sn-Atom (Sn3) eine trigonal-bipyramidale Koordination erreicht wird, während die Wechselwirkung zu dem anderem Sn-Atom (Sn2) schwach ist (332,9 pm statt 294,0 pm in **IV**). Sie reicht aber aus, um die Umgebung des Tetraeders in Richtung einer trigonalen Bipyramide zu verzerren. Dieser Effekt wird wahrscheinlich durch die Wasserstoffbrückenbindung eines Kations an das terminale Se5-Atom verursacht.

2.2 Thermische Analyse

2.2.1 $[(C_4H_9)_2NH_2]_4Sn_2Se_6 \cdot H_2O$

In Abb. 7 sind Pulver-Diffraktogramme von **I** bei Temperaturen dargestellt, die anhand des Onsets der Effekte in der DSC-Messung ausgewählt wurden. Die Phasen wurden durch Vergleich mit Daten aus der PDF-Datenbank [26] identifiziert. Das Diffraktogramm bei 148 °C zeigt neben den intensivsten Reflexen von Selen ($2\theta = 23,5$ und $29,7^\circ$ [PDF-Nr.:

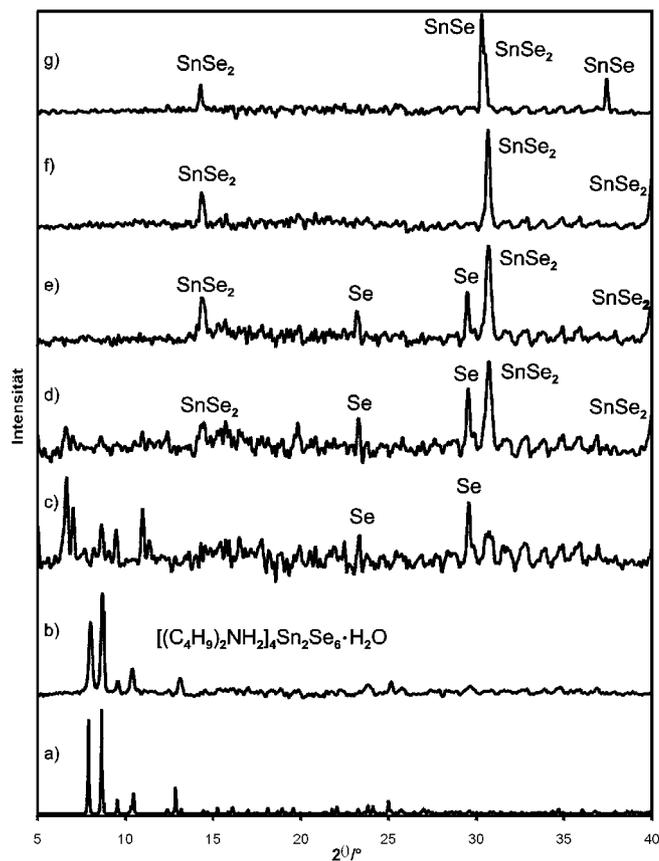


Abb. 7 Temperaturabhängige Pulver-Diffraktogramme von $[(C_4H_9)_2NH_2]_4Sn_2Se_6 \cdot H_2O$ a) aus Einkristalldaten simuliertes Diffraktogramm von **I**, b) bei Zimmertemperatur, c) bei 148 °C, d) bei 165 °C, e) bei 203 °C, f) bei 250 °C, g) bei 600 °C.

06-0362]) das Röntgenmuster einer unbekannt Phase, wobei die Reflexe bei kleinen Winkeln ($2\theta = 6,62, 7,01, 8,64, 9,48, 10,97, 11,36^\circ$) auf eine Verbindung mit einer großen Zelle hinweisen. Die Beugungsmuster bei 165 und 203 °C entsprechen denen von Selen und $SnSe_2$ [PDF-Nr.: 32-1382]. Somit läßt sich dem endothermen Effekten im Bereich von 150° die Zersetzung der neu gebildeten Phase zuordnen.

Nach der TG/DSC-Messung (Abb. 8) treten vier endotherme Effekte mit Masseverlusten von 6% (122 °C), 31% (150 °C; 162 °C), 14% (228 °C) und 0,7% (546 °C) mit insgesamt 52% auf. Die Ursache für das Auftreten des Mehrfachpeaks um 160 °C könnte in der groben Körnung der Proben liegen. Der bis zu dieser Temperatur gemessene Masseverlust von 37% liegt in der Nähe des berechneten Wertes für den organischen Anteil in **I** von 42 %, auch das Diffraktogramm bei 165 °C zeigt nur noch Spuren der neuen Phase und als Hauptbestandteile Se und $SnSe_2$ an. Bei 250 °C findet man im Diffraktogramm ausschließlich $SnSe_2$, wobei restliches Selen noch als Schmelze vorliegen könnte. Der Masseverlust von 14% (theoretisch 13%) bei 228,1 °C spricht dafür, daß

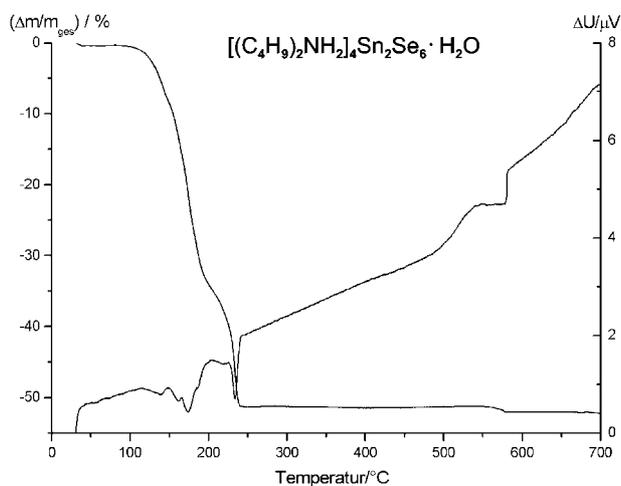


Abb. 8 Ergebnis der TG/DSC-Messung von $[(C_4H_9)_2NH_2]_4Sn_2Se_6 \cdot H_2O$.

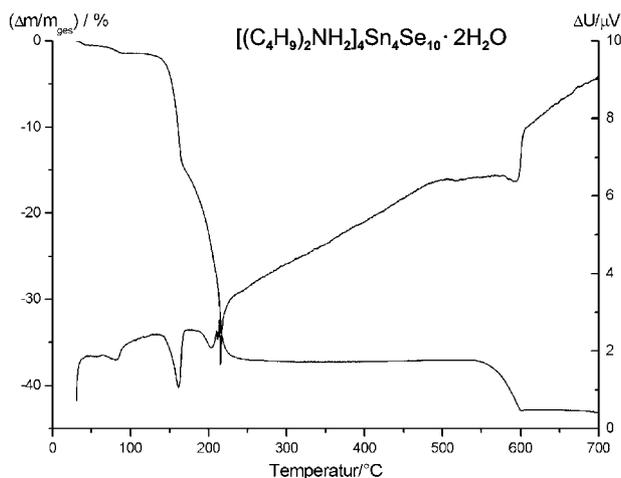


Abb. 9 Ergebnis der TG/DSC-Messung von $[(C_4H_9)_2NH_2]_4Sn_4Se_{10} \cdot 2H_2O$.

pro Formeleinheit 2 Mol Selen, vermutlich in Form von H_2Se , aus der Probe abgegeben wurden. Im Diffraktogramm bei $600^\circ C$ finden sich die Beugungsmuster von $SnSe_2$ und $SnSe$ [PDF-Nr.: 35-1042], womit der Effekt bei $546^\circ C$ mit einem Masseverlust von 1% die Zersetzung einer geringen Menge $SnSe_2$ in $SnSe$ anzeigt. Der gesamte Masseverlust von 52% stimmt etwa mit dem berechneten Wert von 55% für die Abgabe von 4 Mol $(C_4H_9)_2NH$, 2 Mol H_2Se und 1 Mol H_2O überein.

2.2.2 Thermische Analyse von $[(C_4H_9)_2NH_2]_4Sn_4Se_{10} \cdot 2H_2O$

Die TG/DSC-Kurven von **II** in Abb. 9 zeigen fünf endotherme Effekte mit Masseverlusten von 1% ($68^\circ C$), 14% ($149^\circ C$), 21% ($188^\circ C$, $213^\circ C$) und 7% ($536^\circ C$).

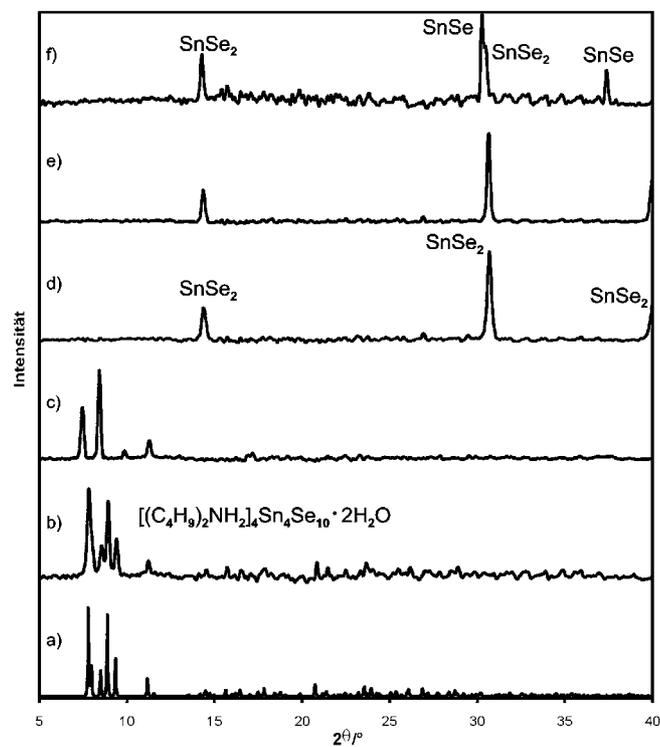


Abb. 10 Temperaturabhängige Pulver-Diffraktogramme von $[(C_4H_9)_2NH_2]_4Sn_4Se_{10} \cdot H_2O$.

a) aus Einkristalldaten simuliertes Diffraktogramm von **II**, b) bei Zimmertemperatur, c) bei $175^\circ C$, d) bei $210^\circ C$, e) bei $250^\circ C$, f) bei $650^\circ C$.

Die Ursache für den ersten Effekt ist vermutlich die Dehydratisierung von **II** mit einem Wasseranteil von 2%. Der weitere thermische Abbau findet in zwei Schritten statt. Bei $149^\circ C$ nimmt die Masse um 14% ab, was dem Verlust von 2 Mol Di-sec-Butylamin entspricht. Dabei entsteht eine neue Phase mit unbekanntem Röntgenmuster, wobei die Reflexe bei kleinen 2θ -Werten ($7,47^\circ$, $8,51^\circ$, $9,94^\circ$, $11,30^\circ$) auf eine große Zelle hindeuten.

Bei $188^\circ C$ zersetzt sich diese Phase unter Bildung von $SnSe_2$. Hierbei werden vermutlich wieder 2 Mol Di-sec-Butylamin und 2 Mol Selen in Form von H_2Se frei, wobei die Masse um 21% abnimmt. Der berechnete Masseverlust für diesen Vorgang beträgt 23%. Die Diffraktogramme (Abb. 10) bei 210 und $250^\circ C$ zeigen dementsprechend nur das Röntgenmuster von $SnSe_2$. Im weiteren Verlauf zersetzt sich $SnSe_2$ bei $536^\circ C$ zum Teil in $SnSe$. Die Massenabnahme von 7% entspricht einer Abgabe von etwa 1,5 Mol Se.

2.2.3 Thermische Analyse von $[(C_3H_7)_3NH]_2Sn_3Se_7$

Das Ergebnis der TG/DSC-Messung von **III** ist in Abb. 11 dargestellt. Es treten zwei endotherme Effekte bei $222^\circ C$ und $533^\circ C$ auf. Dabei nimmt die Masse der Probensubstanz um 29 bzw. 5% ab. In den Diffrakto-

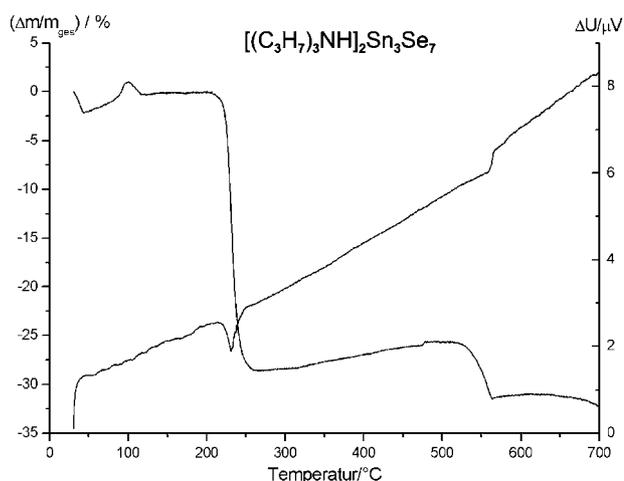


Abb. 11 Ergebnis der TG/DSC-Messung von $[(C_3H_7)_2NH]_2Sn_3Se_7$.

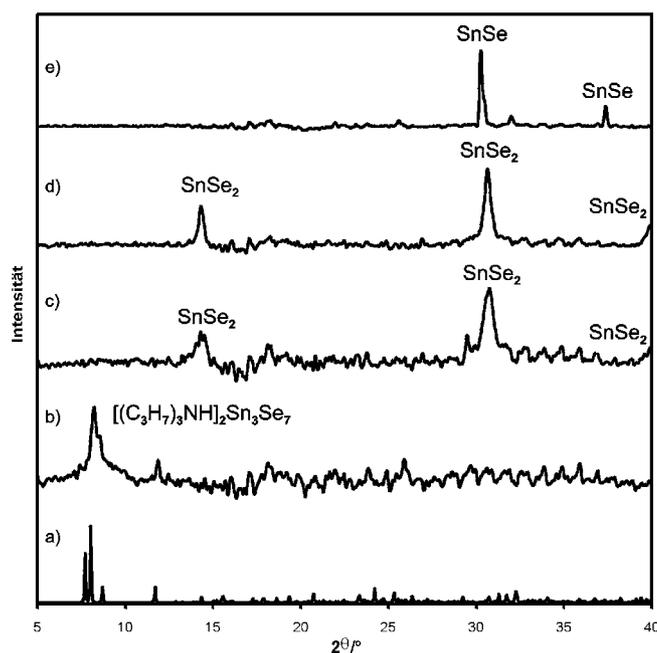


Abb. 12 Temperaturabhängige Pulver-Diffraktogramme von $[(C_3H_7)_2NH]_2Sn_3Se_7$.

a) aus Einkristalldaten simuliertes Diffraktogramm von III, b) bei Zimmertemperatur, c) bei 300 °C, d) bei 500 °C, e) bei 650 °C.

grammen (Abb. 12) bei 300 und 500 °C ist nur das Röntgenmuster von $SnSe_2$ nachzuweisen, bei 650 °C nur das von $SnSe$. Anhand der Diffraktogramme läßt sich dem Effekt bei 222 °C die Zersetzung von $[(C_3H_7)_2NH]_2Sn_3Se_7$ zu $SnSe_2$ zuordnen, wobei 2 Mol $(C_3H_7)_2NH$ und 1 Mol Selen frei werden. Der berechnete Masseverlust von 29% stimmt sehr gut mit dem gemessenen überein.

Bei 533 °C zerfällt $SnSe_2$ in $SnSe$ und Se . Dabei nimmt die Masse um 5% ab, was der Abgabe von 0,8 Mol Selen entspricht.

3 Experimentelles

3.1 Synthese

Die Darstellung von I–III erfolgte hydrothermal aus 37 mg (0,31 mmol) Sn und 62 mg (0,79 mmol) Se in einer wäßrigen Aminlösung: 5%ige Dibutylaminlösung (I), 25%ige Di-sec-Butylaminlösung (II) und 50%ige Tripropylaminlösung (III). Die Suspensionen wurden in Quarzglasampullen mit einem Innendurchmesser von 8 mm und einer Länge von 15 cm eingewogen, in flüssigem Stickstoff eingefroren und abgeschmolzen, wonach ein Füllungsgrad von ca. 50% resultierte. Nach einer Temperzeit von 21 (I), 25 (II) und 20 (III) Tagen bei 130 °C (I und III) und 160 °C (II) entstanden Kristalle der jeweiligen Verbindungen.

3.2 Einkristallstrukturanalyse

Die röntgenographischen Einkristallstrukturanalysen wurden mit einem IPDS der Firma Bruker am Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln von Herrn Dr. Wickleder durchgeführt.

Für die Aufnahme der Daten wurde jeweils ein geeigneter Kristall unter dem Polarisationsmikroskop mit der Bedingung der vollständigen Auslöschung ausgewählt. Die Kristalle wurden in 2 K-Epoxydkleber eingebettet und im Markröhrchen (0,3 bis 0,5 mm Innendurchmesser) fixiert.

Die Kristallstrukturen wurden mit direkten Methoden gelöst. Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

Die überwiegende Mehrzahl der Wasserstoffatome konnte ebenfalls lokalisiert werden, wurde jedoch an geometrisch sinnvolle Positionen gesetzt. Die Strukturösungen und Verfeinerungen erfolgten mit dem Siemens-SHELXTL/PC-Paket [27].

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter den Hinterlegungsnummern CCDC 148265 (I), CCDC 148266 (II) und CCDC 148267 (III) angefordert werden.

3.3 Thermische Analyse

Die thermischen Analysen erfolgten mit Hilfe einer TG/DSC vom Typ TG-DSC16 der Firma SETARAM. Zur Messung wurden 10–15 mg Probensubstanz im Al_2O_3 -Tiegel mit einer Heizrate von 5 °C/min auf 700 °C erhitzt und Wärmefluß sowie Massenverluste gemessen. Die Abkühlkurven wurden ebenfalls aufgenommen. Zur Auswertung wurde das Programm SETSOFT der Firma SETARAM verwendet.

3.4 Röntgen-Pulver-Diffraktometrie

Die röntgenographische Untersuchung an Pulvern erfolgte mit dem X-Ray Powder Diffraction System der Firma Stoe. Hierzu wurde die jeweilige Probensubstanz in ein Markröhrchen mit einem Innendurchmesser von 0,5 mm eingebracht, welches mit Schutzgas gespült und mit Silikonöl luftdicht verschlossen wurde. Die Hochtemperaturaufnahmen wurden schrittweise durchgeführt, indem die Probe auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt, bei dieser Temperatur 30 Minuten getempert und im Winkelbereich von 5–40° gemessen wurden.

Wir danken dem Fonds der Chemie und der deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung, Frau Rücker, Frau Gather und Herrn Eickmeier für die Durchführung der TG/DSC und röntgenographischen Messungen, Herrn Dr. Wickleder für die Messung der Einkristalldaten.

Literatur

- [1] H. Schäfer, B. Eisenmann, *Rev. Inorg. Chem.* **1981**, *3*, 29.
- [2] R. C. Haushalter, C. J. Warren, A. B. Bocarsly, *J. Alloys Compd.* **1995**, *229*, 205.
- [3] B. Krebs, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 113; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1983**, *22*, 113.
- [4] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 214; *Angew. Chem, Int. Ed.* **1997**, *36*, 206.
- [5] B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. Kristallogr.* **1993**, *203*, 297.
- [6] K. O. Klepp, *J. Solid State Chem.* **1995**, *117*, 356.
- [7] B. Krebs, H. Uhlen., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *549*, 35.
- [8] W. S. Sheldrick, B. Schaaf, *Z. Naturforsch.* **1994**, *B 49*, 655.
- [9] S. S. Dhingra, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1350.
- [10] Y. Ko, K. Tan, J. B. Parise, *Acta Crystallogr.* **1995**, *C 51*, 398.
- [11] Y. Ko, J. Rijssenbeck, D. M. Nellis, K. Tan, S. Koch, J. B. Parise, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 527.
- [12] W. S. Sheldrick, H. G. Braunbeck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1300.
- [13] D. M. Nellis, K. Tan, Y. Ko, S. Koch, J. B. Parise, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 541.
- [14] Y. Ko, D. M. Nellis, K. Tan, S. Koch, J. B. Parise, *J. Solid State Chem.* **1995**, *114*, 506.
- [15] C. L. Bowes, A. J. Lough, A. Malek, G. A. Ozin, S. Petrov, D. Young, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 283.
- [16] Y. Ko, D. M. Nellis, K. Tan, S. Koch, J. B. Parise, *J. Solid State Chem.* **1995**, *114*, 506.
- [17] Y. Ko, J. B. Parise, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 718.
- [18] W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *562*, 23.
- [19] B. Krebs, H. Uhlen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *549*, 35.
- [20] B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. Kristallogr.* **1993**, *203*, 299.
- [21] W. S. Sheldrick, B. Schaaf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1041.
- [22] W. S. Sheldrick, H. G. Braunbeck, *Z. Naturforsch.* **1989**, *B 44*, 851.
- [23] A. Bondi, *J. Chem. Phys.* **1964**, *68*, 441.
- [24] M. A. Pell, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4559.
- [25] A. Loose, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 233.
- [26] Powder Diffraction File; 2; **1996**; International Centre for Diffraction Data; 12 Campus Blvd., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273 USA.
- [27] G. M. Sheldrick, Program Package SHELXTL Release 5, Analytical X-Ray Instruments Inc. Madison, WI 53719, 1994.