

- LUNDGREN, J.-O. (1979). *Crystallographic Computer Programs*. Report UUIC-B13-4-04. Inst. of Chemistry, Univ. of Uppsala, Sweden.
- OCHADLICK, A. R., BAILEY, W. C., STAMP, R. L., STORY, H. S., FARRINGTON, G. C. & BRIANT, J. L. (1979). *Fast Ionic Transport in Solids*, edited by P. VASHISHTA, J. N. MUNDY & G. K. SHENOY, p. 401. New York: North-Holland.
- PETERS, C. R., BETTMAN, M., MOORE, J. W. & GLICK, M. D. (1971). *Acta Cryst.* B27, 1826–1834.
- POTIER, A. & ROUSSELET, D. (1973). *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* 70, 873–878.
- ROTH, W. L. (1972). *J. Solid State Chem.* 4, 60–75.
- ROTH, W. L., ANNE, M. & TRANQUI, D. (1980). *Rev. Chim. Minér.* 17, 379–396.
- ROTH, W. L., BREITER, M. W. & FARRINGTON, G. C. (1978). *J. Solid State Chem.* 24, 321–330.
- ROTH, W. L., REIDINGER, F. & LA PLACA, S. (1976). *Superionic Conductor*, edited by G. D. MAHAN & W. L. ROTH, p. 223. New York: Plenum.
- SHILTON, M. G. & HOWE, A. T. (1977). *Mater. Res. Bull.* 12, 701–706.
- SHILTON, M. G. & HOWE, A. T. (1979). *Fast Ionic Transport in Solids*, edited by P. VASHISHTA, J. N. MUNDY & G. K. SHENOY, p. 730. New York: North-Holland.

Acta Cryst. (1983). B39, 235–238

[Fe₄Te₈]-Cluster in Cs₇Fe₄Te₈;* ein Neuartiges Bauprinzip bei Ternären Metallchalkogeniden

VON WELF BRONGER, MANFRED KIMPEL UND DIETER SCHMITZ

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, D-5100 Aachen, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 7. September 1982; angenommen am 25. Oktober 1982)

Abstract

The crystal structure of Cs₇Fe₄Te₈ has been determined by single-crystal X-ray techniques. The crystals are monoclinic, *C2/c*, with *a* = 20.569 (6), *b* = 9.306 (3), *c* = 18.235 (4) Å, β = 117.48 (2)° and *Z* = 4. Full-matrix least-squares refinement of 1595 independent observed reflexions gave a conventional *R* index of 0.038. The atomic arrangement [Cs₇(Fe₄)]Te₈ corresponds to that in cesium chloride. The outstanding feature of the crystal structure is the occurrence of isolated [Fe₄Te₈] clusters, in which the Fe atoms are tetrahedrally surrounded by Te atoms and four tetrahedra are mutually linked such that each is joined to the others *via* three edges, corresponding to [FeTeTe_{3/3}]₄.

1. Einleitung

Die Kristallstrukturen der bekannten Alkalithio- bzw. -selenoferrate sind charakterisiert durch kantenverknüpfte, mit Eisenatomen zentrierte Chalkogentetraeder. Dabei werden in den Strukturen der Verbindungen *A*FeX₂ mit *A* ≡ K, Rb oder Cs und *X* ≡ S oder Se Ketten, entsprechend dem Schema $\frac{1}{\infty}[\text{FeX}_{4/2}]$, ausgebildet. Die Strukturen der Natriumverbindungen Na₃FeS₃ und Na₃FeSe₃ (Müller &

Bronger, 1981) enthalten isolierte Doppeltetraeder, [FeX_{2/2}X₂]₂.

Uns gelang jetzt die Darstellung von Cs₇Fe₄Te₈ (Bronger, Kimpel & Schmitz, 1982), einer Verbindung mit isolierten [Fe₄Te₈]-Baugruppen, die, entsprechend dem Schema [FeTe_{3/3}Te]₄, wiederum durch kantenverknüpfte, mit Eisenatomen zentrierte Chalkogentetraeder aufgebaut sind.

2. Durchführung der Experimente

Synthese

Die Darstellung des Caesiumtelluroferrats erfolgte durch Umsetzung von Gemengen aus Eisen und Caesiumcarbonat in einer Tellur-Wasserstoff-Atmosphäre.

Die Versuche wurden in einem Quarzrohr ausgeführt, das mittels eines elektrischen Röhrenofens beheizt wurde. Ein Korundschiffchen nahm das Gemenge aus Eisenpulver (Firma Zinsser, angegebener Reinheitsgrad 99,96%) und Caesiumcarbonat (Firma Merck, angegebener Reinheitsgrad 99,5%) im molaren Verhältnis 1:2 auf und wurde in eine Zone des Ofens gebracht, die eine konstante Temperatur von etwa 1050 K hatte. Ein zweites, mit Tellurpulver (Firma Merck, angegebener Reinheitsgrad 99%) beschicktes Korundschiffchen wurde etwa 20 cm vor dem ersten Schiffchen, gegen die Strömungsrichtung

* Heptacaesium-tetraeisen-octatellurid.

des Wasserstoffgases, angeordnet. Die Temperatur in dieser Zone des Ofens lag bei etwa 750 K. Der Wasserstoff (Firma Linde, angegebener Reinheitsgrad 99,999%) wurde vor dem Passieren der Reaktionsapparatur durch einen Intensivkühler sowie eine Kühlfalle geleitet, die beide mit flüssigem Stickstoff gekühlt waren. Die Reaktionsdauer betrug 3,5 Stunden, einschliesslich der Aufheizzeit von einer halben Stunde. Das Abkühlen der Substanz verlief im Wasserstoffstrom über einen Zeitraum von zwölf Stunden.

Die Reaktionsprodukte fielen in Form feiner, anthrazitfarbener Nadeln an. An der Luft verlieren sie schnell ihren Glanz, bei Zutritt von Wasser scheidet sich elementares Tellur ab.

Analyse

Zur Bestimmung der Zusammensetzung wurde Tellur nach dem Erhitzen einer Probe mit Salzsäure als Element ausgewogen. Der Eisengehalt wurde über eine komplexometrische Titration mit Titriplex III und Sulfosalicylsäure als Indikator bestimmt. Die Ermittlung des Caesiumgehaltes geschah über eine Kalig-nostfällung in der Kälte. Die Analysen führten mit befriedigender Genauigkeit zur Zusammensetzung Cs₇Fe₄Te₈: Tellur, 46,8% (ber.: 46,94%); Eisen, 10,2% (ber.: 10,27%); Caesium, 42,9% (ber.: 42,78%).

Bestimmung der Kristallstruktur

Die Röntgenstrukturuntersuchungen an pulverförmigen Proben der erhaltenen Reaktionsprodukte wurden nach dem Guinierverfahren durchgeführt (Cu K α_1 -Strahlung, α -Quarz als Eichsubstanz). Alle 24 Reflexe mit $2\theta < 57^\circ$ konnten, nachdem die monokline Metrik aus den Einkristalluntersuchungen bestimmt worden war, indiziert werden. Eine Ausgleichsrechnung mit allen beobachteten $\sin^2\theta$ -Werten führte zu folgenden Gitterkonstanten: $a = 20,582$ (3), $b = 9,321$ (2), $c = 18,246$ (3) Å und $\beta = 117,4$ (1)°.

Ein röntgenographisch untersuchter Einkristall hatte die Abmessungen $0,275 \times 0,1 \times 0,05$ mm. Die Messungen der Reflexintensitäten erfolgten mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD-4, Firma Enraf-Nonius). Im Bereich $1^\circ < \theta < 30^\circ$ wurden mit AgK α -Strahlung (Graphit-Monochromator, ω - 2θ -scan) 1595 symmetrieunabhängige Reflexe mit $F_o^2 \geq 3\sigma(F_o^2)$ vermessen. Die Gitterkonstanten wurden über Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate der 2θ -Werte aus 20 sorgfältig zentrierten Reflexen erhalten (siehe *Abstract*).

Aus den Auslöschungsgesetzen, hkl mit $h + k = 2n$ und $h0l$ mit $l = 2n$, ergaben sich Cc (Nr. 9) und $C2/c$ (Nr. 15) als mögliche Raumgruppen. Die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe konnte gegen Ende der Strukturverfeinerung verworfen werden.

Tabelle 1. Cs₇Fe₄Te₈: Lageparameter und Temperaturfaktoren $B_{\text{äq}}$ (Standardabweichungen in Klammern)

$$B_{\text{äq}} = \frac{1}{3} \pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{äq}}$ (Å ²)
Cs(1) in 4(e)	0,0	0,2387 (2)	0,25	2,67 (4)
Cs(2) in 8(<i>f</i>)	0,7398 (1)	0,2560 (2)	0,6121 (1)	3,34 (3)
Cs(3) in 8(<i>f</i>)	0,7420 (1)	0,2453 (2)	0,8629 (1)	3,76 (4)
Cs(4) in 8(<i>f</i>)	0,9979 (1)	0,2490 (2)	0,0122 (1)	4,18 (4)
Te(1) in 8(<i>f</i>)	0,8610 (1)	0,4698 (2)	0,0457 (1)	2,53 (3)
Te(2) in 8(<i>f</i>)	0,8650 (1)	0,0072 (2)	0,3169 (1)	2,56 (3)
Te(3) in 8(<i>f</i>)	0,5844 (1)	0,4029 (2)	0,3781 (1)	2,00 (3)
Te(4) in 8(<i>f</i>)	0,5833 (1)	0,0762 (2)	0,2077 (1)	2,15 (3)
Fe(1) in 8(<i>f</i>)	0,0555 (1)	0,3690 (3)	0,8335 (2)	2,02 (6)
Fe(2) in 8(<i>f</i>)	0,9449 (1)	0,1525 (3)	0,7768 (2)	1,82 (6)

Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden gelöst. Hierbei ergaben sich, bedingt durch eine hohe Pseudosymmetrie, Schwierigkeiten. So haben z.B. die Reflexe 420, 604, 204 und 224 Strukturamplituden, die mit 1990, 1863, 1858 und 1808 fast gleich gross sind, was daher rührt, dass diese vier Reflexe aus dem Reflex 110 einer kubisch primitiven Zelle mit $a = 4,59$ Å hervorgehen. Aus einer mit den normalisierten Strukturamplituden berechneten Elektronendichteverteilung konnte ein erster noch unvollständiger Strukturvorschlag abgeleitet werden, der sich in weiteren Fouriersynthesen zu einem Satz von Lageparametern für alle 10 Atomlagen vervollständigen liess. Abschliessende Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate führten unter Anwendung anisotroper Temperaturfaktoren zu einem ungewichteten R -Wert von 0,038 (R -Wert mit isotropen Temperaturfaktoren: 0,081).^{*} Tabelle 1 enthält die Lageparameter sowie die äquivalenten Werte der anisotropen Temperaturfaktoren.

Die erforderlichen Rechnungen wurden an einem PDP 11/45-Rechner der Firma DEC mit dem SDP-Programmsystem der Firma Nonius durchgeführt.

3. Beschreibung der Struktur

Die Atomanordnung der Cs₇Fe₄Te₈-Struktur lässt sich gemäss [Cs₇(Fe₄)]Te₈ als eine CsCl-Atomanordnung beschreiben, in der ein Achtel der Caesiumlagen durch Fe₄-Baueinheiten ersetzt ist (Fig. 1). Dementsprechend kann man die Metrik auf eine kubisch primitive Elementarzelle zurückführen, für die sich eine Gitterkonstante $a' = 4,591$ Å errechnet, wenn man das Volumen konstant lässt. Die sich damit ergebenden Abmessungen der monoklinen Elementarzelle sind: $a = \sqrt{2}a'$, $b = 2a'$, $c = 4a'$ und $\beta = 180 - \text{tg}^{-1} 2$. Tabelle 2 zeigt eine Gegenüberstellung der gefundenen

^{*} Die Liste der Strukturparameter und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38219: 7 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

und der mit a' berechneten Metrik, sowie die entsprechenden Sätze der Ortsparameter für die Caesiumatompositionen (1)–(4). Bedingt durch die Ausbildung von $[\text{Fe}_4\text{Te}_8]$ -Baugruppen weisen die Lageparameter der Tellur- und der Eisenatome deutlich grössere Abweichungen von den Idealparametern auf. Dementsprechend ergeben sich sowohl für die Koordinationszahlen der Caesiumatome als auch für ihre Abstandsweite zu den Nachbarn deutliche Abweichungen vom Bild einer CsCl-Atomanordnung. So sind die acht Cs–Te-Abstände über weite Bereiche gestreut und die Koordinationszahlen der Caesiumatome bezüglich gleichnamiger Nachbarn für Cs(1), Cs(2), Cs(3) und Cs(4) jeweils 4, 5, 6 und 5 (vergl. Tabelle 3). Wo die Koordinationszahl sechs nicht erreicht wird, treten an die Stelle eines Caesiumatoms zwei Eisenatome (vergl. auch hierzu Tabelle 3).

Die Eisen- und Telluratome bilden die für diese Struktur charakteristischen $[\text{Fe}_4\text{Te}_8]$ -Baugruppen (Fig. 2). Hierbei ist jedes Eisenatom von vier Telluratomen tetraedrisch umgeben. Jeweils 4 Tetraeder sind dann so miteinander verknüpft, dass jedes Tetraeder gemäss $[\text{FeTe}'_{3/3}\text{Te}^a]_4$ über 3 Kanten mit den übrigen drei Tetraedern verbunden ist. Vier Eisenatome, vier Telluratome $[\text{Te}' \cong \text{Te}(3) \text{ und } \text{Te}(4)]$ und vier Telluratome $[\text{Te}^a \cong \text{Te}(1) \text{ und } \text{Te}(2)]$ bilden somit drei ineinandergestellte Tetraeder. Die $[\text{Fe}_4\text{Te}_8]$ -Baugruppe hat nahezu $\bar{4}3m (T_d)$ -Symmetrie, obwohl die Raumgruppe anstelle der 4-Achse nur eine zweizählige Achse als Symmetrieelement für die Atomanordnung liefert. So liegen alle Abstände Fe–Te' innerhalb der doppelten Standardabweichung des Mittelwertes von 2,646 (8) Å. Die Eisenatome sind deutlich auf den gemeinsamen Tetraedermittelpunkt hin verschoben, erkennbar am mittleren Bindungswinkel $\angle \text{Te}'\text{–Fe–Te}'$ von $110,0 (5)^\circ$. Die Fe–Te^a-Abstände sind erwartungsgemäss mit 2,561 Å deutlich kürzer sind als die Fe–Te'-Abstände. Der mittlere Winkel $\text{Te}^a\text{–Fe–Te}'$ ist entsprechend mit $108,9 (7)^\circ$ kleiner als der eines regulären Tetraeders.

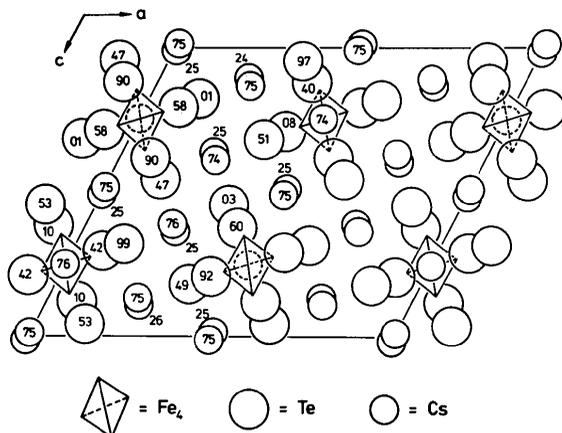


Fig. 1. $\text{Cs}_7\text{Fe}_4\text{Te}_8$: Projektion der Atomanordnung entlang der b -Achse; Höhenangaben in $y \times 100$.

Die Baugruppe $[\text{Fe}_4\text{Te}_8]$ lässt sich als letztes Glied einer Kondensationskette von $[\text{FeX}_4]$ -Tetraedern um einen tetraedrischen Hohlraum verstehen [siehe

Tabelle 2. $\text{Cs}_7\text{Fe}_4\text{Te}_8$: Reale und auf eine CsCl-Atomanordnung, entsprechend $[\text{Cs}_7(\text{Fe}_4)]\text{Te}_8$, umgerechnete Strukturparameter

	Reale Werte	Ideale Werte
Metrik		
a	20,569 Å	20,532 Å
b	9,306	9,182
c	18,235	18,364
β	117,48°	116,57°
Cs-Lageparameter		
Cs(1) x	0	0
y	0,239	0,25
z	0,25	0,25
Cs(2) x	0,740	0,75
y	0,256	0,25
z	0,612	0,625
Cs(3) x	0,742	0,75
y	0,245	0,25
z	0,863	0,875
Cs(4) x	0,998	0
y	0,249	0,25
z	0,012	0

Tabelle 3. $\text{Cs}_7\text{Fe}_4\text{Te}_8$: Interatomare Abstände (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$) (Standardabweichungen in Klammern)

Cs(1)–Te(3)	3,806 (1) 2x	Cs(4)–Te(1)	3,755 (1)
Te(4)	3,822 (1) 2x	Te(2)	3,824 (1)
Fe(2)	3,910 (1) 2x	Te(3)	3,894 (1)
Fe(1)	3,917 (1) 2x	Te(4)	3,917 (1)
Te(1)	4,105 (1) 2x	Fe(2)	4,013 (1)
Te(2)	4,119 (1) 2x	Fe(1)	4,104 (1)
Cs(4)	4,317 (1) 2x	Te(2)	4,106 (1)
Cs(3)	4,425 (1) 2x	Cs(1)	4,317 (1)
		Te(1)	4,384 (1)
		Te(4)	4,392 (1)
Cs(2)–Te(2)	3,708 (1)	Cs(2)	4,440 (1)
Te(1)	3,763 (1)	Te(3)	4,511 (1)
Te(3)	3,835 (1)	Cs(4)	4,660 (1)
Te(4)	3,930 (1)	Cs(3)	4,678 (1)
Fe(1)	3,996 (1)	Cs(4)	4,698 (1)
Fe(2)	4,008 (1)		
Te(1)	4,122 (1)	Fe(1)–Te(1)	2,561 (1)
Te(2)	4,207 (1)	Te(3)	2,641 (1)
Te(3)	4,208 (1)	Te(4)	2,644 (1)
Cs(2)	4,301 (1)	Te(4)	2,656 (1)
Cs(4)	4,440 (1)	Fe(1)	2,842 (2)
Cs(3)	4,552 (1)	Fe(2)	2,844 (2)
Cs(3)	4,574 (1)	Fe(2)	2,852 (2)
Cs(3)	4,773 (1)		
Te(4)	5,304 (1)	Fe(2)–Te(2)	2,561 (1)
		Te(4)	2,634 (1)
Cs(3)–Te(1)	3,733 (1)	Te(3)	2,648 (1)
Te(2)	3,773 (1)	Te(3)	2,652 (1)
Te(1)	3,814 (1)	Te(2)	2,851 (2)
Te(2)	3,818 (1)		
Te(4)	4,370 (1)		
Cs(1)	4,425 (1)		
Cs(2)	4,552 (1)	Gemittelte Abstände und Winkel	
Cs(2)	4,574 (1)	Te'–Te'	4,34 (2)
Te(4)	4,647 (1)	Te'–Te ^a	4,24 (2)
Cs(4)	4,678 (1)	Te'–Fe–Te'	110,0 (5)
Te(3)	4,705 (1)	Te'–Fe–Te ^a	108,9 (7)
Cs(2)	4,773 (1)		
Cs(3)	4,860 (1)		
Te(3)	5,445 (1)		

Fig. 3; Ba₃FeS₅: Lemley, Jenks, Hoggins, Eliezer & Steinfink (1976); Na₃FeS₃: Müller & Bronger (1979); Ba₃Fe₃Se₇: Hong & Steinfink (1972)]. Die Oxydationszahl der Eisenatome nimmt mit zunehmendem Kondensationsgrad ab, im Cs₇Fe₄Te₈ ist sie +2,25.

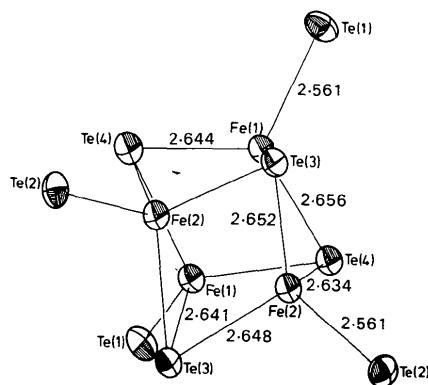


Fig. 2. [Fe₄Te₈]-Baueinheit. (Interatomare Abstände in Å.)

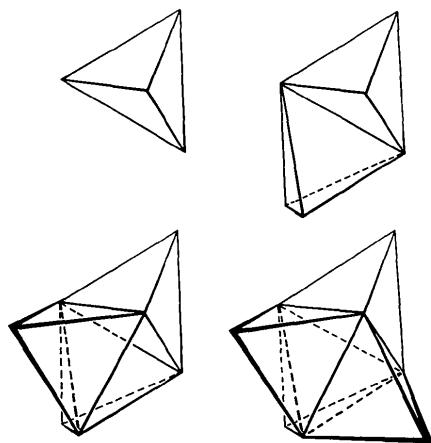


Fig. 3. Kondensationskette von [FeX₄]-Tetraedern; oben links: [FeS₄]⁴⁻ in Ba₃FeS₅; oben rechts: [Fe₂S₄]⁶⁻ in Na₃FeS₃; unten links: [Fe₃Se₇]⁶⁻ in Ba₃Fe₃Se₇; unten rechts: [Fe₄Te₈]⁷⁻ in Cs₇Fe₄Te₈.

Die [Fe₄Te₈]-Baugruppe ist darüber hinaus das erste Tellur-Analogon der aktiven Zentren von 4Fe-4S-Ferredoxinen. Inzwischen ist eine Fülle von synthetischen Abkömmlingen dieser Zentren bekannt geworden. Dabei sind jeweils gemäss [Fe₄S₄(SR)₄]ⁿ⁻ die äusseren Liganden Schwefelatome, die aus eingesetzten Thiolen, HSR, stammen (vergl. dazu z.B. Que, Bobrik, Ibers & Holm, 1974). In allen diesen Verbindungen haben die Eisenatome eine Oxydationszahl von entweder +2,25 oder +2,5, entsprechend einem Unterschied von einer Elementarladung pro [Fe₄]-Baugruppe. In einer Arbeit, die sich mit der Geometrie der bekannten [Fe₄S₄(SR)₄]-Baugruppen beschäftigt, stellen Laskowski, Reynolds, Frankel, Foner, Papaefthymiou & Holm (1979) fest, dass die Baugruppen längs der 4-Achse entweder gestaucht oder gestreckt sind, je nachdem, ob die Eisenatome die Oxydationszahl +2,5 oder +2,25 haben. Demnach sollten in der von uns gefundenen [Fe₄Te₈]-Baugruppe die Abstände Fe(1)-Te(3) und Fe(2)-Te(4) rund 0,05 Å länger sein als die übrigen Fe-Te'-Abstände. Die in Tabelle 3 aufgeführten Daten sprechen eher für den umgekehrten Effekt. Bei der Argumentation muss man allerdings beachten, dass sich die Untersuchungen an den [Fe₄S₄(SR)₄]-Baugruppen auf Lösungen beziehen, während im Cs₇Fe₄Te₈ die [Fe₄Te₈]-Baugruppen in ein Gerüst von Caesiumatomen eingelagert sind.

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

Literatur

- BRONGER, W., KIMPEL, M. & SCHMITZ, D. (1982). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21**, 544.
 HONG, H. Y. & STEINFINK, H. (1972). *J. Solid State Chem.* **5**, 93-104.
 LASKOWSKI, E. J., REYNOLDS, J. G., FRANKEL, R. B., FONER, S., PAPAETHYMIU, G. C. & HOLM, R. H. (1979). *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6562-6570.
 LEMLEY, J. T., JENKS, J. M., HOGGINS, J. T., ELIEZER, Z. & STEINFINK, H. (1976). *J. Solid State Chem.* **16**, 117-128.
 MÜLLER, P. & BRONGER, W. (1979). *Z. Naturforsch. Teil B*, **34**, 1264-1266.
 MÜLLER, P. & BRONGER, W. (1981). *Z. Naturforsch. Teil B*, **36**, 646-648.
 QUE, L., BOBRİK, M. A., IBERS, J. A. & HOLM, R. H. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4168-4177.