

Eine zweite polymorphe Form von $\text{Te}_4(\text{WCl}_6)_2$

A Second Polymorphic Form of $\text{Te}_4(\text{WCl}_6)_2$

Johannes Beck

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Gießen

Z. Naturforsch. **49b**, 1159–1162 (1994); eingegangen am 24. März 1994

Chalkogen Polycations, Tetratellurium(2+), Hexachlorotungstate(V), Synthesis,
Crystal Structure

The reaction of tellurium with WCl_6 in the presence of bromine in a sealed evacuated ampoule in the temperature range from 220 to 150 °C yields dark blue monoclinic crystals of $\beta\text{-Te}_4(\text{WCl}_6)_2$, space group $\text{P}2_1/c$, lattice constants $a = 664.3(2)$, $b = 1273.2(3)$, $c = 1233.6(3)$ pm, $\beta = 94.13(3)$ °. The structure is built of square planar Te_4^{2+} cations and slightly distorted octahedral WCl_6^- anions and shows a close relationship to the previously reported triclinic α -form, which was obtained in the absence of bromine. The difference between the two structures lies in a different packing of the ions.

Einleitung

Übergangsmetallhalogenide mit dem Metall in hohen Oxidationsstufen können elementare Chalkogene zu Chalkogenpolykationen oxidieren [1]. Durch die Reaktion von WCl_6 mit Tellur konnten bisher $\text{Te}_8^{2+}(\text{WCl}_6^-)_2$ [2] und triklin kristallisierendes $\alpha\text{-Te}_4^{2+}(\text{WCl}_6^-)_2$ [3] erhalten werden. Die Reaktion von WCl_6 , Tellur und Iod ergibt $\text{Te}_6\text{I}_2(\text{WCl}_6)_2$ [1]. Das Polycation $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ ist wie sein selenhaltiges analoges $\text{Se}_6\text{I}_2^{2+}$ [4] aus einem sechsgliedrigen Ring aus Chalkogenatomen aufgebaut, an den in den Positionen 1 und 4 zwei Iod-Atome gebunden sind. Bei Versuchen, aus WCl_6 , Tellur und Brom ein bromhaltiges analoges $\text{Te}_6\text{Br}_2^{2+}$ -Ion darzustellen, wurde eine neue Form von $\text{Te}_4^{2+}(\text{WCl}_6^-)_2$ erhalten, über deren Kristallstruktur im folgenden berichtet wird.

Experimenteller Teil

Für Darstellung bzw. Reinigung von WCl_6 und Tellur siehe [3]. Brom wurde vor Verwendung mit P_4O_{10} gerührt und im Vakuum destilliert.

Darstellung von $\beta\text{-Te}_4(\text{WCl}_6)_2$

In eine ausgeheizte Glasampulle von 20 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser gibt man 0,50 g (= 1,26 mmol) WCl_6 , 0,05 g (= 0,63 mmol) Brom und 0,32 g (= 2,52 mmol) Tellur. Der Ampulleninhalt wird mit flüssigem N_2 gefroren, die Ampulle evakuiert und abgeschmolzen und in ein Temperaturgefälle von 220 nach 150 °C gebracht. Im Ver-

lauf einer Woche bilden sich an der kälteren Seite tief dunkelblaue Kristalle von $\beta\text{-Te}_4(\text{WCl}_6)_2$.

Kristallstrukturbestimmung

Ein unregelmäßiger Kristall von etwa 0,15 mm Größe, der unter Argon in einer Quarzkapillare eingeschlossen wurde, diente für alle Beugungsuntersuchungen. Kristallsystem, Raumgruppe und Gitterkonstanten wurden am Einkristalldiffraktometer bei –70 °C bestimmt. Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tab. I zusammengestellt. Die Werte der Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren sowie der berechneten und beobachteten Strukturfaktoren sind beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können dort unter Angabe des Autors, des Zeitschriftenzitats und der Hinterlegungsnummer CSD 58312 angefordert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion von WCl_6 mit Tellur in einer abgeschmolzenen, evakuierten Ampulle im Temperaturgefälle von 190 nach 170 °C ergibt in nahezu quantitativer Ausbeute triklin kristallisierendes $\alpha\text{-Te}_4^{2+}(\text{WCl}_6^-)_2$ [3]. Ist bei der Reaktion Brom anwesend, so kann eine zweite, monoklin kristallisierende Form von $\text{Te}_4^{2+}(\text{WCl}_6^-)_2$ in Form tief dunkelblauer, hydrolyseempfindlicher Kristalle erhalten werden. Die Bildung von Bromotellur-Polykationen in Analogie zum Iidotellur-Polykation

Tab. I. Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\beta\text{-Te}(\text{WCl}_6)_2$.

Formel	$\text{Cl}_6\text{Te}_2\text{W}$
Gitterkonstanten	$a = 664,3(2)$ pm $b = 1273,2(3)$ pm $c = 1233,6(3)$ pm $\beta = 94,13(3)^\circ$
Zellvolumen	$1040,7(5) \cdot 10^6$ pm ³
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	$4,16 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer STOE AED 2
Strahlung	Mo-K _α , Graphitmonochromator, $\lambda = 71,07$ pm
Meßtemperatur	-70 °C
Zahl der Reflexe zur Bestimmung der Gitterkonstanten	46 aus dem Beugungswinkelbereich $15 < 2\theta < 37^\circ$
Meßbereich, Abtastung	$4 < 2\theta < 50^\circ$, ω/θ -Abtastung nach der Methode der gelerten Profile [8]
Zahl der gemessenen Reflexe	3666
Zahl der unabhängigen Reflexe	1813
Gütfaktor der Mittelung Strukturlösung	3,0%
Strukturverfeinerung	komplettes Strukturmödell durch Direkte Methoden [9] kleinste Fehlerquadrate-Verfeinerung basierend auf F^2 , alle Atome mit anisotropen Auslenkungsparametern [10]
Zahl der verfeinerten Parameter	82
Absorptionskorrektur	numerisch, Optimierung der Flächenbeschreibung des Kristalls durch Glättung von ψ -Profilen [11], $\mu = 180,6 \text{ cm}^{-1}$
Gütfaktoren	$R = 2,5\%$ basierend auf Strukturfaktoren F für 1627 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $wR_2 = 5,5\%$ basierend auf den Intensitäten F^2 aller Reflexe
Maximale und minimale Restelektronendichte [10^6 pm^{-3}]	$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o \cdot 100\%$ $wR_2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2} \cdot 100\%$

$\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$, das aus Tellur und WCl_6 in Gegenwart von Iod erhalten wird [1], wurde bislang nicht beobachtet, ebenso tritt bei Abwesenheit von Brom nur triklines $\alpha\text{-Te}_4(\text{WCl}_6)_2$ auf. Erste Modellrechnungen zum chemischen Transport von $\text{Te}_4(\text{WCl}_6)_2$ zeigen, daß der Transport mit den

Gasteilchen TeCl_2 , TeCl_4 , WCl_4 , WCl_5 und WCl_6 erklärt werden kann [5]. Die Zugabe von Brom erhöht die Anzahl möglicher Gasteilchen und ver-

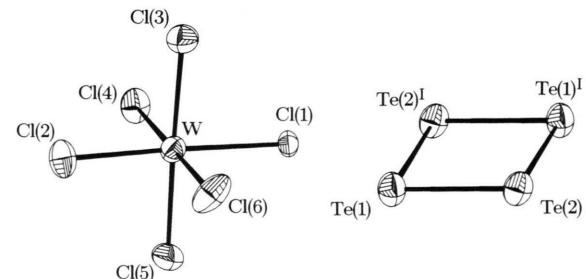
Tab. II. Atomkoordinaten und äquivalenter isotroper Temperaturkoeffizient B [10^4 pm^2] der Atome in $\beta\text{-Te}_4(\text{WCl}_6)_2$.

Atom	x	y	z	B
W	0,35700(5)	0,86711(3)	0,66788(3)	1,43(8)
Te(1)	0,1446(1)	0,3697(1)	0,5043(1)	2,0(1)
Te(2)	0,1588(1)	0,5475(1)	0,6234(1)	1,9(1)
Cl(1)	0,0591(3)	0,7736(2)	0,7159(2)	1,4(3)
Cl(2)	0,6500(3)	0,9497(2)	0,6293(2)	2,3(4)
Cl(3)	0,1645(3)	1,0140(2)	0,6339(2)	2,0(4)
Cl(4)	0,4071(3)	0,9238(2)	0,8520(2)	2,0(4)
Cl(5)	0,5377(3)	0,7169(2)	0,7224(2)	2,3(4)
Cl(6)	0,3068(4)	0,8077(2)	0,4923(2)	2,7(4)

Tab. III. Bindungsabstände [pm] und -winkel [Grad] in $\beta\text{-Te}_4(\text{WCl}_6)_2$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Abstände [pm]			
W–Cl(1)	241,9(2)	Te(1)–Cl(1) ^I	346,6(2)
W–Cl(2)	229,2(2)	Te(1)–Cl(4) ^{III}	342,4(2)
W–Cl(3)	228,7(2)	Te(2)–Cl(1)	318,4(2)
W–Cl(4)	238,3(2)	Te(2)–Cl(2) ^{III}	345,1(2)
W–Cl(5)	233,1(2)	Te(2)–Cl(4) ^{III}	328,1(2)
W–Cl(6)	229,5(2)	Te(2)–Cl(5)	346,9(2)
Te(1)–Te(2)	269,7(1)		
Te(1)–Te(2) ^I	268,4(1)		
Winkel [°]			
Cl–W–Cl	86,50(7) bis 93,37(8) und 173,30(8) bis 178,33(8)		
Te(2)–Te(1)–Te(2) ^I	89,16(3)		
Te(1)–Te(2)–Te(1) ^I	90,84(3)		

Symmetrieroberungen: I: $-x, -y+1, -z+1$ /II: $x-1, (-y+1/2)+1, (z+1/2)-1$ /III: $-x+1, (y+1/2)-1, (-z+1/2)+1$.

Abb. 1. Die Ionen Te_4^{2+} und WCl_6^- in der Struktur von $\beta\text{-Te}_4(\text{WCl}_6)_2$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70%.

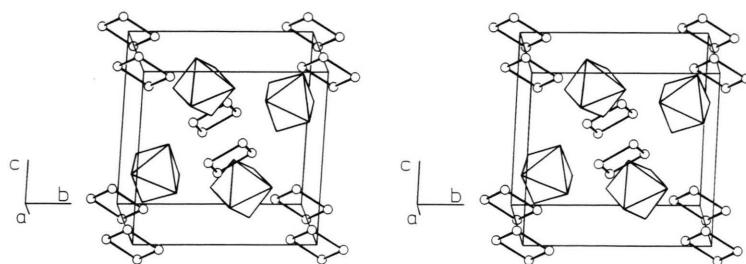


Abb. 2. Stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von $\beta\text{-Te}_4(\text{WCl}_6)_2$. Die WCl_6^- -Ionen sind als weiße Oktaeder dargestellt.

ändert den Abscheidungsmechanismus aus der Gasphase, was als Erklärung für die Entstehung einer zweiten kristallinen Form herangezogen werden kann.

Die Kristallstruktur von $\beta\text{-Te}_4(\text{WCl}_6)_2$ ist wie diejenige der α -Form aus nahezu quadratisch-planaren Te_4^{2+} -Kationen und verzerrt oktaedrischen WCl_6^- -Anionen aufgebaut (Abb. 1). Tab. II. enthält die Ortskoordinaten und Temperaturfaktoren der Atome, die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tab. III zusammengestellt. Die Te–Te-Bindungslängen von 269,7 und 268,4 pm und die W–Cl-Bindungslängen, die von 228,7 bis 241,9 pm reichen, unterscheiden sich nur unwesentlich von denen der α -Form. Der Unterschied der beiden Strukturen liegt in einer unterschiedlichen Packung der Ionen. Abb. 2 zeigt eine stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von $\beta\text{-Te}_4(\text{WCl}_6)_2$. Die Strukturen beider polymorphen Formen lassen sich von grundlegenden AB_2 -Strukturtypen ableiten. In der Struktur von $\beta\text{-Te}_4(\text{WCl}_6)_2$ bilden die WCl_6^- -Anionen eine stark verzerrte kubisch primitive Anordnung, die Te_4^{2+} -

Kationen besetzen die Hälfte der Würfellücken in der Weise, daß die besetzten Würfel Säulen über gemeinsame Flächen bilden. Jede der Säulen ist mit vier anderen über die Kanten verknüpft. Diese Anordnung entspricht in unverzerrter Form dem PtHg_2 -Typ [6]. In der Struktur von $\alpha\text{-Te}_4(\text{WCl}_6)_2$ bilden die Anionen eine stark verzerrte hexagonal dichteste Kugelpackung, in der die Te_4^{2+} -Kationen die Hälfte der Oktaederlücken in einer geschichteten Anordnung besetzen, die in unverzerrter Form dem CdI_2 -Typ entspricht [7]. Die Dichte der monoklinen β -Form ist mit $4,16 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ etwas geringer als die Dichte der triklinen α -Form mit $4,27 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die geringere Dichte zeigt sich in der Struktur durch geringere Kation-Anion-Wechselwirkungen, erkennbar an einer verminderten Zahl kurzer Te–Cl-Kontakte. Abb. 3 zeigt das Te_4^{2+} -Ion in der Struktur von $\beta\text{-Te}_4(\text{WCl}_6)_2$ mit den unmittelbar benachbarten Cl-Atomen umgebender WCl_6^- -Ionen. Wie bei allen Verbindungen aus Tetrachalkogen-Kationen und Halogenometallat-Anionen werden auch hier die kürzesten Abstände von solchen Halogenatomen gebildet, die die Kanten des Vierringes überbrücken. Die kürzesten Abstände von $\text{Te}(2)$ – $\text{Cl}(1) = 318,4$ und $\text{Te}(2)$ – $\text{Cl}(4)^{\text{III}} = 328,1$ pm liegen im gleichen Bereich wie sie auch in der α -Form angetroffen werden. Allerdings findet man in der β -Form innerhalb eines Radius von 370 pm um die Te-Atome eines Te_4^{2+} -Ions nur acht Cl-Atome, in der α -Form hingegen 14 [3].

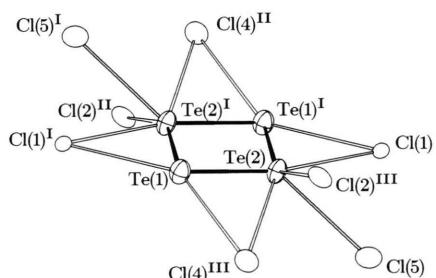


Abb. 3. Das Te_4^{2+} -Ion in der Struktur von $\beta\text{-Te}_4(\text{WCl}_6)_2$ mit sämtlichen benachbarten Cl-Atomen bis zu einem Te–Cl-Abstand von 370 pm.

Ich danke dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

- [1] J. Beck, *Angew. Chem.* **106**, 172 (1994).
- [2] J. Beck, *Angew. Chem.* **102**, 301 (1990).
- [3] J. Beck, *Z. Naturforsch.* **45b**, 413 (1990).
- [4] W. A. Shantha Nandana, J. Passmore, P. S. White, C.-M. Wong, *Inorg. Chem.* **28**, 3320 (1989).
- [5] Diplomarbeit Th. Schlörb, Universität Gießen (1994); J. Beck, Th. Schlörb, Publikation in Vorberichtung.
- [6] B. G. Hyde, S. Andersson, *Inorganic Crystal Structures*, Wiley-Verlag, New York (1989); E. Bauer, H. Nowotny, A. Stempfl, *Monatsh. Chem.* **84**, 692 (1953).
- [7] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1984/1991).
- [8] W. Clegg, *Acta Crystallogr. A* **37** (1981) 22. Programmsystem DIF4 zur Steuerung des Vierkreisdiffraktometers AED2, Firmen Siemens und Stoe.
- [9] SHELXS-86, A Program for Crystal Structure Determination, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen (1986).
- [10] SHELXL-93, A Program for Refinement of Crystal Structures, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen (1993).
- [11] HABITUS, Programm zur Absorptionskorrektur anhand ψ -abgetaster Reflexe, W. Herrendorf, H. Bärnighausen, Universität Karlsruhe (1993).