

## Tellur in neuen Formen und Funktionen: von Polykationen zu Metallhalogenidtelluriden

Johannes Beck \*

Metallchalkogenide und -chalkogenidhalogenide zeichnen sich durch eine große Strukturvielfalt und durch ihre sehr unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften aus. Die Synthese neuer Beispiele dieser Verbindungsklasse ist daher stets ein lohnendes Ziel für den präparativ arbeitenden Festkörperchemiker. Zahlreiche Synthesen und Strukturbestimmungen haben in den letzten Jahren dieses Gebiet belebt. Der Schwerpunkt der Forschung lag auf den

selen- und tellurreichen Verbindungen, deren Strukturen durch gerichtete, kovalente Bindungen zwischen den Chalkogenatomen charakterisiert sind. Auch Verbindungen mit neuen Chalkogen-Polykationen sind in den letzten Jahren bei Reaktionen der elementaren Chalkogene mit Übergangsmetallhalogeniden durch Abscheidung aus der Gasphase im Sinne chemischer Transportreaktionen zugänglich geworden. Das Element Tellur hebt sich hierbei von sei-

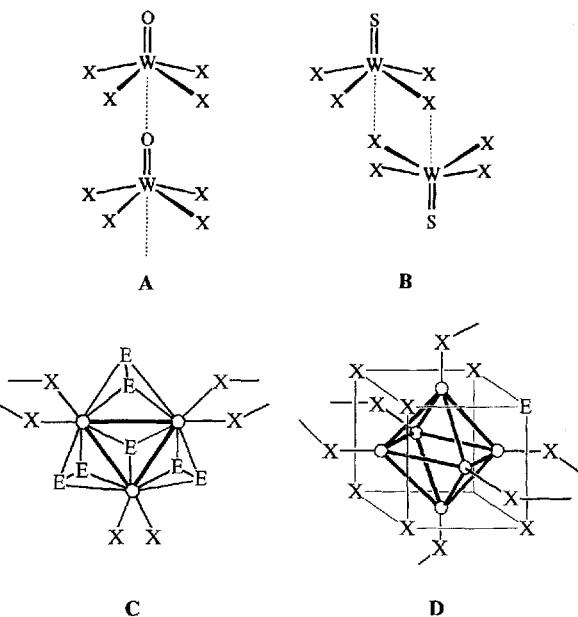
nen leichteren Gruppenhomologen durch die ausgeprägte Neigung zu höheren Bindigkeiten ab. Dieser Fortschrittsbericht versucht, einen Überblick über neue Entwicklungen auf dem Forschungsgebiet der Verbindungen mit Chalkogen-Polykationen und dem der Metallchalkogenidhalogenide zu geben. Im Vordergrund stehen dabei Verbindungen der Übergangsmetalle Molybdän und Wolfram sowie solche mit dem Chalkogen Tellur.

### 1. Einleitung

Metallchalkogenidhalogenide gehören zu den ternären, d. h. aus drei chemischen Elementen zusammengesetzten Verbindungen. Diese werden mit Hauptgruppen- und Nebengruppenmetallen, den Elementen Sauerstoff bis Tellur (Chalkogene) sowie Fluor bis Iod (Halogene) gebildet. Die Metalle verhalten sich in bezug auf die Bildung von Chalkogenidhalogeniden ganz unterschiedlich. So bildet Niob eine Vielzahl solcher Verbindungen, beispielsweise der Zusammensetzungen  $\text{NbS}_2\text{Cl}_2$ <sup>[1]</sup> oder  $\text{Nb}_2\text{Te}_2\text{I}_6$ <sup>[2]</sup>. Von dem im Periodensystem unmittelbar benachbarten Zirconium ist jedoch kein Halogenidsulfid, -selenid oder -tellurid bekannt.

Bei den Elementen der 6. Nebengruppe – Chrom, Molybdän und Wolfram – ist die Chemie der Halogenidoxide, -sulfide und -selenide gut entwickelt. Das dreiwertige Chrom bildet ein Chloridoxid  $\text{CrOCl}$ <sup>[3]</sup>, ein Bromidoxid  $\text{CrOBBr}$ <sup>[4]</sup> und ein Bromidsulfid  $\text{CrSBr}$ <sup>[5]</sup>, die alle im  $\text{FeOCl}$ -Strukturtyp<sup>[6]</sup> kristallisieren.  $\text{CrSBr}$  zeigt ein ausgeprägt antiferromagnetisches Verhalten mit einer Neél-Temperatur von 132 K<sup>[5, 7]</sup>. Von Wolfram sind eine ganze Reihe von Halogenidoxiden, -sulfiden und -seleniden bekannt, die auch strukturell charakterisiert werden konnten. Oftmals existieren isotype Reihen, d. h. die Struktur der Chalkogenidhalogenide ist unabhängig vom Chalkogen oder Halogen identisch. Beispiele hierzu finden sich bei den Chalkogenidhalo-

geniden von sechswertigem Wolfram. Die Oxidhalogenide  $\text{WOCl}_4$ <sup>[8]</sup> und  $\text{WOBr}_4$ <sup>[9]</sup> sind isotyp und bilden eine Kolumnarstruktur, in der quadratisch-pyramidal Monomere entlang der W-O-Achse zu Ketten assoziiert sind (Schema 1, A).  $\alpha\text{-WSCl}_4$



Schema 1. Strukturtypen ausgewählter Beispiele von Chalkogenidhalogeniden der Elemente Molybdän und Wolfram. A:  $\text{WOX}_4$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ), B:  $\text{WSX}_4$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ), C:  $\text{Mo}_6\text{E}_4\text{X}_4$  ( $E = \text{S}, \text{Se}; X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), D:  $[\text{Mo}_6\text{X}_7\text{E}]_{\text{X}6/2}$  ( $E = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}; X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Die Metallatome sind als weiße Kugeln dargestellt.

\* Prof. Dr. J. Beck

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Gießen  
Telefax: Int. + 641/702-5669

und  $\text{WSBr}_4$ <sup>[10]</sup> bilden über verbrückende Halogenatome assoziierte Dimere (Schema 1, **B**); in der Struktur von  $\beta\text{-WSeCl}_4$  sind diesen Dimeren zusätzlich pyramidale  $\text{WSCl}_4$ -Moleküle „aufgesetzt“<sup>[11]</sup>. Beim Selenid  $\text{WSeCl}_4$  ist diese Polymorphie bisher nicht beobachtet worden; es kristallisiert nur im Strukturtyp von  $\beta\text{-WSeCl}_4$  (Abb. 1)<sup>[12]</sup>. Allen diesen Verbindungen ist der

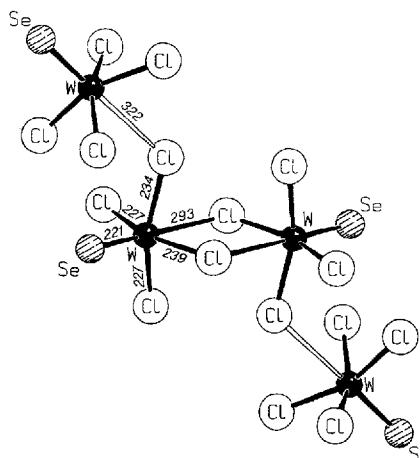


Abb. 1. Struktur von  $\text{WSeCl}_4$  mit Angaben der wichtigsten Bindungslängen in pm.

Aufbau aus quadratisch-pyramidalen Monomeren gemeinsam, bei denen das Chalkogenatom die apicale Position einnimmt. Die Bindungen zwischen den Wolfram- und Chalkogenatomen sind sehr kurz und können formal als Doppelbindungen interpretiert werden ( $\text{W}=\text{O}$  im Mittel 180,  $\text{W}=\text{S}$  210,  $\text{W}=\text{Se}$  220 pm). Auffällig ist, daß diese Reihe eng verwandter Verbindungen nach den Halogenidseleniden abbricht, d. h. Wolframhalogenidtelluride sind unbekannt.

Beim Molybdän ist die Situation ähnlich. Mehrere Molybdänhalogenidsulfide und -selenide sind bekannt<sup>[13]</sup>. Als Beispiele seien die Verbindungen des Typs  $\text{Mo}_3\text{E}_7\text{X}_4$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )<sup>[14]</sup> herausgegriffen, in deren Strukturen die Kanten des dreieckigen  $\text{Mo}_3$ -Cluster mit hantelförmigen Dichalkogenid-Dianionen überbrückt sind (Schema 1, **C**). Sämtliche Verbindungen mit  $\text{E} = \text{S}$  und  $\text{Se}$  sowie  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  und  $\text{I}$  konnten hergestellt werden, jedoch keine entsprechenden tellurhaltigen Verbindungen. Die einzigen bekannten Halogenidtelluride der Elemente der sechsten Nebengruppe leiten sich von den Clusterverbindungen des zweiwertigen Molybdäns ab. Von den acht

inneren Halogenatomen des  $[\text{Mo}_6\text{X}_8]\text{X}_4$ -Clusters läßt sich eines durch ein Telluratom substituieren, das statistisch alle acht möglichen Positionen besetzt<sup>[15]</sup> (Schema 1, **D**). Besonderes Interesse durch ihre physikalischen Eigenschaften erregen die Phasen  $\text{Mo}_6\text{Te}_8-\text{X}_y$  mit  $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$  und  $0 \leq y \leq 3$ , die zu den supraleitenden Chevrel-Verbindungen gehören<sup>[16]</sup>. Dieser Aufsatz berichtet von den Bemühungen des Autors, Halogenidtelluride von Molybdän und Wolfram herzustellen. Die teilweise überraschenden Ergebnisse werden im Zusammenhang mit den aktuellen Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen betrachtet.

## 2. Ein erster Zugang zum ternären System Molybdän/Tellur/Halogen: Verbindungen mit Trihalogenotelluronium-Ionen $\text{TeX}_3^+$

Die Tetrahalogenide von Schwefel, Selen und Tellur haben partiell ionischen Charakter, der die Bildung von Trihalogenochalkogenonium-Ionen  $\text{EX}_3^+$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  und für  $\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$ ,  $\text{X} = \text{I}$ ) möglich macht<sup>[17]</sup>. Mit starken Lewis-Säuren reagieren Chalkogentetrahalogenide unter Bildung von ionischen Addukten. Nicht nur Halogenide von Hauptgruppenelementen wie  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{SbF}_5$ , sondern auch von Nebengruppenmetallen wie  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{UCl}_5$  oder  $\text{AuCl}_3$  können die Rolle des Halogenid-Ionen-Acceptors übernehmen. Auch  $\text{MoOCl}_3$  erwies sich bereits als geeignete Lewis-Säure. Die Verbindungen  $\text{SCl}_3^+\text{MoOCl}_4^-$ <sup>[18]</sup> und  $\text{SeCl}_3^+\text{MoOCl}_4^-$ <sup>[19]</sup> wurden aus  $\text{MoO}_3$  und einem  $\text{SCl}_2/\text{Cl}_2$ -Gemisch bzw. direkt aus  $\text{SeCl}_4$  und  $\text{MoOCl}_3$  erhalten. Durch die Herstellung der entsprechenden tellurhaltigen Verbindung  $\text{TeCl}_3^+\text{MoOCl}_4^-$ <sup>[20]</sup>, die sich als isostrukturell zu  $\text{SeCl}_3^+\text{MoOCl}_4^-$  erwies, ist diese Reihe abgeschlossen.

$\text{MoCl}_4$  kann ebenfalls in diesem Sinn mit  $\text{TeCl}_4$  reagieren, wobei es zwei Chlorid-Ionen aufnimmt und in  $\text{MoCl}_6^{2-}$  übergeht. Abhängig von der Menge an eingesetztem  $\text{TeCl}_4$  konnten zwei Verbindungen,  $\text{MoTe}_2\text{Cl}_{12}$  und  $\text{MoTe}_3\text{Cl}_{16}$ , erhalten werden<sup>[21]</sup>. In ihren Strukturen liegen nahezu ideal oktaedrische  $\text{MoCl}_6^{2-}$ -Ionen neben trigonal-pyramidalen  $\text{TeCl}_3^+$ -Ionen vor. Abbildung 2 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{MoTe}_3\text{Cl}_{16}$ . Neben den drei kurzen Te-Cl-Abständen, die zwischen 230 und 232 pm betragen, kommt es zu drei längeren Te-Cl-Kontakten zwischen 287 und 302 pm, so daß jedes Te-Atom verzerrt oktaedrisch umgeben ist. Die Verzerrung des Koordinationspolyeders um das Te-Atom wird in nahezu allen



Johannes Beck wurde 1956 in Hornberg/Schwarzwald geboren und studierte von 1976 bis 1982 Chemie in Tübingen, wo er 1986 bei J. Strähle mit einer Arbeit über Pentazadienido-Metallkomplexe promovierte. Anschließend wechselte er zu H. Bärnighausen an die Universität Karlsruhe. Nach seiner Habilitation (1991) nahm er 1992 den Ruf auf den Lehrstuhl I des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen als Nachfolger von R. Hoppe an. Seine Forschungsinteressen gelten der Kristallstrukturanalyse, den Polykationen der Chalkogene, den Übergangsmetallhalogeniden, -halogenidoxiden und -chalkogeniden sowie Metallkomplexen mit Polyazidenliganden.

Verbindungen aus  $\text{TeX}_3^+$ -Ionen und Halogenometallat-Ionen beobachtet und vom freien Elektronenpaar am  $\text{Te}^{4+}$ -Ion verursacht. Das stereochemisch aktive Elektronenpaar weist vom Te-Ion aus auf eine Fläche des Koordinationsoktaeders und bewirkt dadurch die typische Separierung in drei normal lange und drei verlängerte Te-X-Abstände<sup>[22]</sup>.  $\text{MoTe}_3\text{Cl}_{16}$  ist demnach als  $(\text{TeCl}_3^+)_3(\text{MoCl}_6^{2-})(\text{Cl}^-)$  und  $\text{MoTe}_2\text{Cl}_{12}$  als  $(\text{TeCl}_3^+)_2(\text{MoCl}_6^{2-})$  aufzufassen. Beide Verbindungen können auch als gemischte Tetrahalogenide  $3\text{TeCl}_4 \cdot \text{MoCl}_4$  bzw.  $2\text{TeCl}_4 \cdot \text{MoCl}_4$  beschrieben werden. Die Chloratome bilden dichteste Kugelpackungen mit unterschiedlichen Stapelvarianten; die Mo- und Te-Atome besetzen zusammen ein Viertel der Oktaederlücken in geordneter Weise.

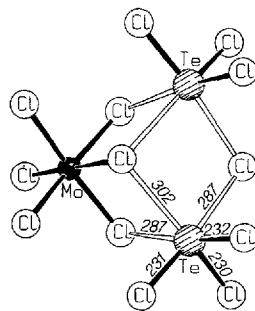


Abb. 2. Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{MoTe}_3\text{Cl}_{16}$ , das auch als  $(\text{TeCl}_3^+)_3(\text{MoCl}_6^{2-})(\text{Cl}^-)$  formuliert werden kann. Kurze, kovalente Bindungen sind schwarz gezeichnet, die längeren, schwachen Te-Cl-Kontakte mit weißen Bindungsstäben. Die Mo-Cl-Bindungen sind zwischen 224 und 249 pm lang, die Te-Cl-Bindungsstrecken sind in pm angegeben.

Zwar sind sowohl  $\text{MoTe}_2\text{Cl}_{12}$  als auch  $\text{MoTe}_3\text{Cl}_{16}$  ternäre Verbindungen des Systems Mo/Te/Cl, doch sie gehören nicht der Substanzklasse der Molybdänchloridtelluride an. In deren Strukturen würde man nämlich neben Mo-Cl-Bindungen auch Mo-Te-Bindungen erwarten, die weder in  $\text{MoTe}_2\text{Cl}_{12}$  noch in  $\text{MoTe}_3\text{Cl}_{16}$  auftreten.

### 3. Die Oxidation elementarer Chalkogene durch Übergangsmetallhalogenide: ein neuer Weg zu Chalkogen-Polykationen

Zu den historischen Entdeckungen in der Chemie des beginnenden 19. Jahrhunderts gehört die Beobachtung, daß die Elemente Schwefel, Selen und Tellur in konzentrierter Schwefelsäure löslich sind. Die Zusammensetzung der entstehenden intensiv gefärbten Lösungen blieb jedoch bis in die sechziger Jahre unseres Jahrhunderts unbekannt<sup>[23]</sup>. Durch die frühen Untersuchungen der Arbeitskreise von Bjerrum<sup>[24]</sup>, Gillespie<sup>[25]</sup> und Corbett<sup>[26]</sup> wurde klar, daß Polykationen der Chalkogene die farbgebenden Spezies sind, was durch die ersten Kristallstrukturanalysen von Tetrachloroaluminaten der Ionen  $\text{Se}_2^{2+}$ <sup>[27]</sup> und  $\text{Te}_2^{2+}$ <sup>[28]</sup> bestätigt wurde. Als günstigste Herstellungsmethoden erwiesen sich einerseits die Oxidation elementarer Chalkogene mit  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$  in  $\text{HSO}_3\text{F}$  oder mit  $\text{AsF}_5$  bzw.  $\text{SbF}_5$  in flüssigem  $\text{SO}_2$ , andererseits die Symproportionierung von elementarem Chalkogen mit einem höheren Chalkogenhalogenid in Gegenwart eines Halogenid-Ionen-Acceptors. Auf diese Weise entstehen salzartig aufgebaute Verbindungen, deren Anionen  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{SO}_3\text{F}^-$  oder  $\text{AlCl}_4^-$  als schwache konjugierte Basen sehr starker Lewis-Säuren die Chalkogen-Polykationen stabilisieren.

Bisher wurde erst über eine Verbindung mit einem Halogenometallat-Anion eines Übergangsmetalls berichtet: aus Tellur und  $\text{TeCl}_4$  entsteht in einer  $\text{NbCl}_5/\text{NbOCl}_3$ -Schmelze  $\text{Te}_4^{2+}\text{Nb}_2\text{OCl}_{10}^{2-}$ <sup>[29]</sup>. Bei dieser Reaktion ändert sich die Oxidationsstufe der Niobatome nicht; das  $\text{NbCl}_5/\text{NbOCl}_3$ -Gemisch wirkt als Lewis-Säure, und das elementare Tellur wird durch  $\text{TeCl}_4$  oxidiert. Nach neueren Erkenntnissen können Übergangsmetallhalogenide, deren Metallatome in hohen Oxidationsstufen vorliegen, elementare Chalkogene direkt und selektiv zu Chalkogen-Polykationen oxidieren. Die Metallhalogenide werden dabei zu Halogenometallat-Ionen reduziert. Ein Lösungsmittel ist bei dieser Synthesemethode nicht notwendig, da die Komponenten im Sinne einer chemischen Transportreaktion miteinander umgesetzt werden, also in evakuierten, verschlossenen Glas- oder Quarzampullen, an denen ein definiertes Temperaturgefälle anliegt. Bei Reaktionstemperaturen zwischen 150 und 250 °C und Temperaturgefällen von etwa 20 °C gelingt es, die ionisch aufgebauten Verbindungen meist quantitativ aus der Gasphase an der kälteren Stelle der Ampullen abzuscheiden.

#### 3.1. $\text{Se}_4^{2+}$ und $\text{Te}_4^{2+}$ , bekannte Ionen in neuer Umgebung

$\text{MoOCl}_4$  und  $\text{WCl}_6$  reagieren mit Tellur in glatter Reaktion zu  $\text{Te}_4^{2+}(\text{MoOCl}_4^-)_2$ <sup>[30]</sup> bzw.  $\text{Te}_4^{2+}(\text{WCl}_6^-)_2$ <sup>[31]</sup>; mit Selen bildet  $\text{MoOCl}_4$  die analoge Selenverbindung  $\text{Se}_4^{2+}(\text{MoOCl}_4^-)_2$ <sup>[21]</sup>. In den Strukturen dieser Verbindungen liegen quadratisch-planare  $\text{E}_4^{2+}$ -Ionen ( $\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$ ) vor, die in den letzten Jahren mit unterschiedlichen Gegenionen hergestellt werden konnten. Charakteristisch für diese salzartigen Verbindungen sind starke Kation-Anion-Wechselwirkungen.

Jeweils vier Halogen- oder vier Halogen- und Sauerstoffatome überbrücken die Kanten des  $\text{E}_4$ -Quadrats, und weitere benachbarte Atome sind ober- und unterhalb des  $\text{E}_4$ -Quadrats angeordnet<sup>[32]</sup>. Die Chalkogen-Halogen-Abstände sind in diesen Strukturen zwar länger als kovalente Bindungen, jedoch vielfach deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien. Die  $\text{E}_4^{2+}$ -Ionen, die als aromatische Systeme mit 6  $\pi$ -Elektronen aufgefaßt werden können, und die schon mehrfach Gegenstand von Molekülorbital-Berechnungen waren<sup>[33] – [35]</sup>, haben ein tiefstes unbesetztes, schwach antibindend wirkendes Molekülorbital, das sich über den Kanten des Rings erstreckt. Wird in dieses Elektronendichte von benachbarten Anionen aufgenommen, führt dies zu einer geringen Verlängerung der Bindungen im  $\text{E}_4^{2+}$ -Ion. Bei  $\text{Se}_4^{2+}(\text{MoOCl}_4^-)_2$  sind diese Wechselwirkungen treibende Kraft für eine Phasenumwandlung im Festkörper. Während sich die Strukturen der  $\text{Se}_4^{2+}$ - und  $(\text{MoOCl}_4^-)_2$ -Ionen nicht ändern, kommt es bei –21 °C zu einer Umorientierung der Ionen, wobei die Se-Zentren in der Tieftemperaturphase eine höhere Koordinationszahl aufweisen (Abb. 3).

#### 3.2. $\text{Te}_6^{2+}$ , ein weiteres prismatisches Chalkogen-Polykation

Die bisher bekannten sechsatomigen Chalkogen-Polykationen,  $\text{Te}_3\text{S}_3^{2+}$ <sup>[36]</sup>,  $\text{Te}_2\text{Se}_4^{2+}$ <sup>[37]</sup> und  $\text{Te}_6^{4+}$ <sup>[38]</sup>, haben Strukturen, die sich von einem trigonalen Prisma ableiten lassen (Schema 2).

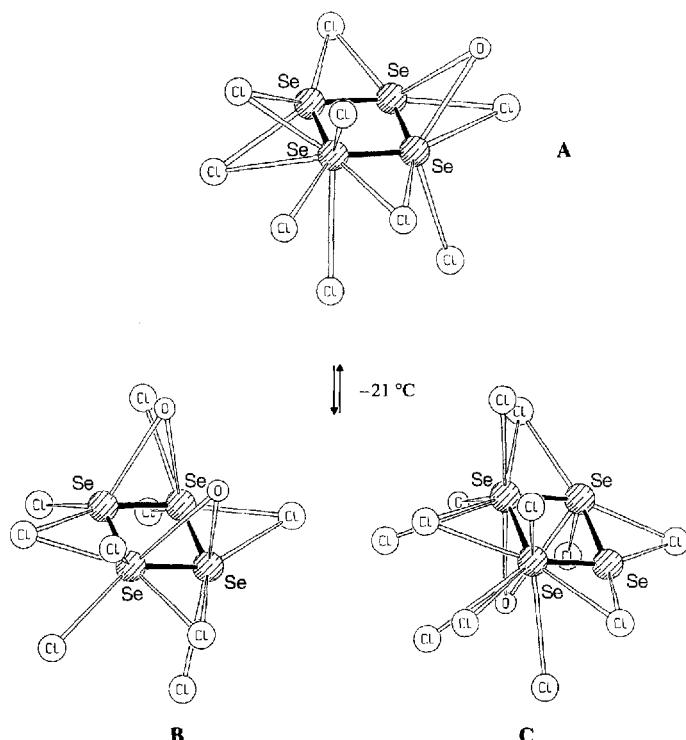
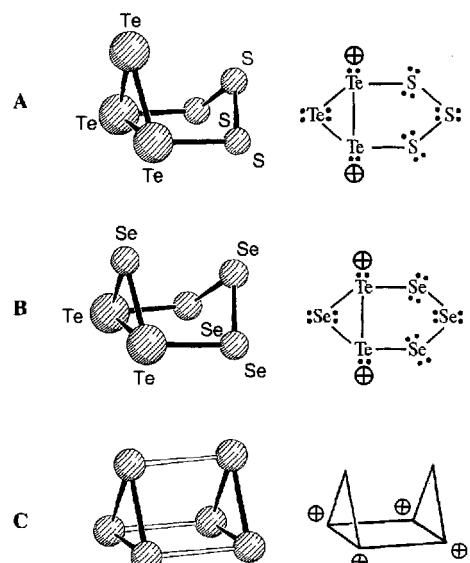


Abb. 3. Das  $\text{Se}_4^{2+}$ -Ion in der Struktur von  $\text{Se}_4(\text{MoOCl}_4)_2$ . In den Strukturen A–C sind die Cl- und O-Atome der umgebenden  $\text{MoOCl}_4^-$ -Ionen dargestellt, die nicht weiter als 360 pm von einem Se-Atom entfernt sind. Bei  $-21^\circ\text{C}$  kommt es zu einem reversiblen Phasenübergang mit einer Umwandlungswärme von  $0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ . In der Raumtemperaturform liegt nur ein kristallographisch unabhängiges  $\text{Se}_4^{2+}$ -Ion vor (A), aus dem beim Übergang in die Tiefstemperaturform durch Verdopplung einer Gitterkonstante und damit des Elementarzellenvolumens zwei unabhängige Kationen (B und C) entstehen.

Bei  $\text{Te}_3\text{S}_3^{2+}$  und  $\text{Te}_2\text{Se}_4^{2+}$  entsprechen jeweils zwei Kanten des Prismas keiner Bindung. In beiden Polykationen sind zwei Telluratome dreibindig und tragen somit nach dem Zintl-Klemm-



Schema 2. Die Strukturen der sechsatomigen Chalcogenkationen  $\text{Te}_3\text{S}_3^{2+}$  (A),  $\text{Te}_2\text{Se}_4^{2+}$  (B) und  $\text{Te}_6^{2+}$  (C) mit den entsprechenden Valenzstrichformeln. Von den drei möglichen Resonanzformeln des  $\text{Te}_6^{2+}$ -Ions ist nur eine dargestellt.

Konzept<sup>[39]</sup> formal die beiden positiven Ladungen. Beim  $\text{Te}_6^{2+}$ -Ion findet man sehr kurze Bindungen von 267 pm zwischen den Te-Atomen der Dreiecksflächen und sehr lange Te-Te-Bindungen von durchschnittlich 312 pm, die die Prismendreiecksflächen verbinden. Ordnet man diesen langen Bindungen die Bindungsordnung 2/3 zu, ist auch dieses Ion mit dem Zintl-Klemm-Konzept in Einklang, nach dem man für  $\text{Te}_6^{2+}$ -Ionen vier dreibindige Te-Atome erwartet. Die positiven Ladungen verteilen sich im homoatomaren  $\text{Te}_6^{2+}$ -Ion auf alle sechs Te-Atome.

Das Ion  $\text{Te}_6^{2+}$  wurde mehrfach postuliert<sup>[25, 26]</sup>, konnte jedoch bislang nicht durch eine Strukturbestimmung charakterisiert werden.  $\text{WOCl}_4$  reagiert bei  $210\text{--}230^\circ\text{C}$  mit Tellur selektiv zu  $\text{Te}_3\text{WOCl}_4$ , einer Verbindung, die aus diskreten  $\text{Te}_6^{2+}$ -Ionen und aus eindimensional strangartig verknüpften  $\text{WOCl}_4^-$ -Ionen aufgebaut ist<sup>[21]</sup>. Im Kation  $\text{Te}_6^{2+}$  (Abb. 4) liegt ein prismales Te<sub>6</sub>-Gerüst vor, wobei eine Prismenkante, die die Dreiecksflächen verbindet, keiner Bindung entspricht und jeweils ein Te-Te-Kontakt in den zwei  $\text{Te}_3$ -Dreiecken mit einem durchschnittlichen Abstand von 328 pm nur schwach ist. Die

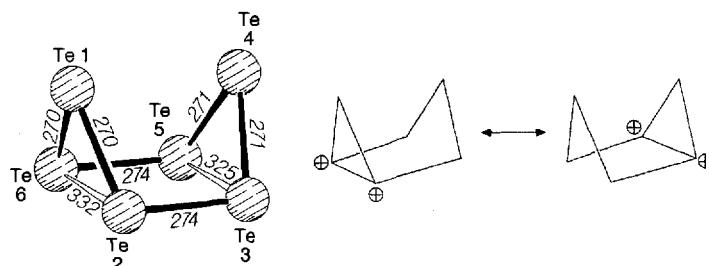


Abb. 4. Das  $\text{Te}_6^{2+}$ -Ion in der Struktur von  $\text{Te}_6^{2+}[(\text{WOCl}_4)_2]$ , mit den zugehörigen Resonanzformeln; angegebene Bindungslängen in pm.

übrigen Te-Te-Bindungen liegen mit durchschnittlich 272 pm im Bereich kovalenter Te-Te-Bindungen. Beim homoatomaren Kation  $\text{Te}_6^{2+}$  sind die zwei positiven Ladungen an vier Te-Zentren lokalisiert, was sich durch die in Abbildung 4 gezeigten Resonanzstrukturen ausdrücken lässt. Obwohl die  $\text{Te}_6^{2+}$ -Ionen in der Struktur von  $\text{Te}_6(\text{WOCl}_4)_2$  strangartig angeordnet sind (siehe Abb. 6, A), kommt es zu keiner Wechselwirkung zwischen den einzelnen Polykationen. Mit 461 pm ist der kürzeste interionische Te-Te-Abstand länger als die Summe der van-der-Waals-Radien von 440 pm<sup>[40]</sup>.

### 3.3. Das bicyclische Kation $\text{Te}_8^{2+}$ , Endglied der homologen Reihe $\text{E}_8^{2+}$ ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ )

Die achtatomigen Polykationen  $\text{S}_8^{2+}$ <sup>[41]</sup> und  $\text{Se}_8^{2+}$ <sup>[27]</sup> wurden nach den klassischen Syntheseverfahren für Chalkogen-Polykationen als  $\text{AsF}_6^-$ - bzw.  $\text{AlCl}_4^-$ -Salze hergestellt. Die ungewöhnlichen Strukturen dieser Ionen, die beide achtgliedrige Ringe mit schwachen intramolekularen, transanularen Wechselwirkungen bilden, sowie die Bindungsverhältnisse sind schon mehrmals erörtert worden<sup>[42, 43]</sup>. Neuere Bindungsbetrachtungen deuten die transanularen Bindungen als Sechszentren-Zweielektronen- $\pi^*$ - $\pi^*$ -Bindungen<sup>[44]</sup>.

Das Endglied der Reihe der  $\text{E}_8^{2+}$ -Kationen,  $\text{Te}_8^{2+}$ , konnte durch die Umsetzung von  $\text{WCl}_6$  mit Tellur in der Verbindung  $\text{Te}_8^{2+}(\text{WCl}_6)_2$  erhalten werden<sup>[45]</sup>. Ionische Produkte entstehen bisher nur bei Umsetzungen von  $\text{WCl}_6$  mit Tellur; mit Schwefel reagiert  $\text{WCl}_6$ , abhängig von den Bedingungen, zu  $\text{WSi}_4$  oder zum Addukt  $\text{WCl}_6 \cdot \text{S}_8$ , dessen Struktur aus alternierenden Schichten aus neutralen  $\text{S}_8$ -Ringen und  $\text{WCl}_6$ -Molekülen aufgebaut ist<sup>[46]</sup>. Die Reaktion von Selen mit  $\text{WCl}_6$  wird derzeit untersucht<sup>[12]</sup>.

Die Struktur des  $\text{Te}_8^{2+}$ -Ions (Abb. 5) kann als Bicyclus aus zwei kondensierten Fünfringen, von denen jeder eine Briefumschlagkonformation einnimmt, beschrieben werden. Die Te-Te-

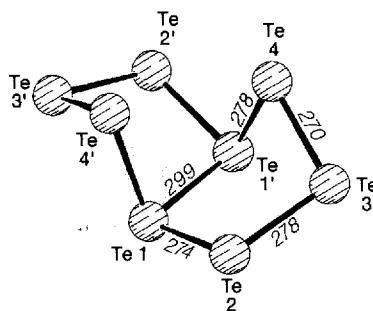


Abb. 5. Das  $\text{Te}_8^{2+}$ -Ion in der Struktur von  $\text{Te}_8(\text{WCl}_6)_2$ . Durch das Ion verläuft senkrecht zur  $\text{Te1-Te1}'$ -Bindung eine kristallographische zweizählige Achse. Angegebene Bindungslängen in pm.

Abstände im Achtring betragen durchschnittlich 275 pm, die Länge der transanularen Bindung beträgt 299 pm. Die Brückenkopfatome  $\text{Te1}$  und  $\text{Te1}'$  sind dreibindig und trigonal-pyramidal koordiniert. Die beiden positiven Ladungen des  $\text{Te}_8^{2+}$ -Ions sind weitgehend an diesen beiden Telluratomen lokalisiert. Im Vergleich zu den leichteren homologen Kationen  $\text{S}_8^{2+}$  und  $\text{Se}_8^{2+}$  ist beim  $\text{Te}_8^{2+}$ -Ion durch die kurze transanulare Bindung der bicyclische Charakter stärker ausgeprägt. Darüber hinaus wur-

de in der Struktur von  $\text{Te}_8(\text{WCl}_6)_2$  erstmals die Assoziation von Chalkogen-Polykationen beobachtet (Abb. 6, B). Über 342 pm lange Te-Te-Kontakte sind die einzelnen  $\text{Te}_8^{2+}$ -Ionen zu einem gefalteten Band verknüpft. Interionische Kontakte dieser Größenordnung treten auch zwischen den kettenförmigen Tellur-Polyanionen  $\text{Te}_4^{2-}$  und  $\text{Te}_5^{2-}$  auf, die zu polymeren Tellursträngen assoziiert sind<sup>[47, 48]</sup>.

### 3.4. $\text{Te}_7^{2+}$ , ein polymeres Tellur-Polykation

Das polymere Tellur-Kation ( $\text{Te}_7^{2+}$ )<sub>n</sub> tritt im Strukturtyp  $\text{Te}_7\text{MOX}_5$  auf, für den inzwischen vier Beispiele bekannt sind, und zwar mit  $\text{M} = \text{W}$  und  $\text{X} = \text{Br}$ <sup>[49]</sup>,  $\text{M} = \text{W}$  und  $\text{X} = \text{Cl}$ <sup>[50]</sup> sowie mit  $\text{M} = \text{Nb}$  und  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ <sup>[51]</sup>. Diese Verbindungen sind aus eindimensional strangartig assoziierten, quadratisch-pyramidalen ( $\text{MOX}_4^-$ )<sub>n</sub>-Ionen, isolierten  $\text{X}^-$ -Ionen und polymeren Tellur-Kationen ( $\text{Te}_7^{2+}$ )<sub>n</sub> aufgebaut, in denen annähernd planare  $\text{Te}_7$ -Einheiten zu einem gefalteten Band verknüpft sind (Abb. 7). Durch die Synthese der niobhaltigen Verbindungen

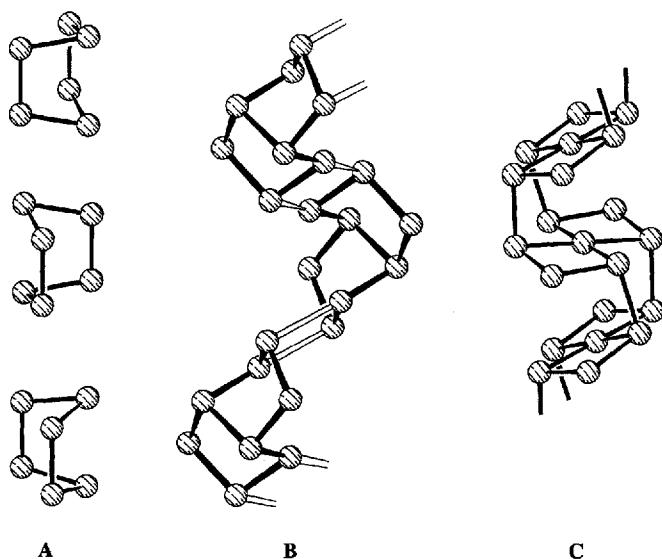


Abb. 6. Die Anordnung der Ionen  $\text{Te}_6^{2+}$  (A),  $\text{Te}_8^{2+}$  (B) und  $(\text{Te}_7^{2+})_n$  (C) in den Strukturen von  $\text{Te}_8(\text{WOCl}_4)_2$ ,  $\text{Te}_8(\text{WCl}_6)_2$  bzw.  $\text{Te}_7\text{WOBr}_5$ . Dieser Strukturvergleich soll die Zunahme interionischer Wechselwirkungen verdeutlichen, die in der polymeren Struktur C gipfelt.

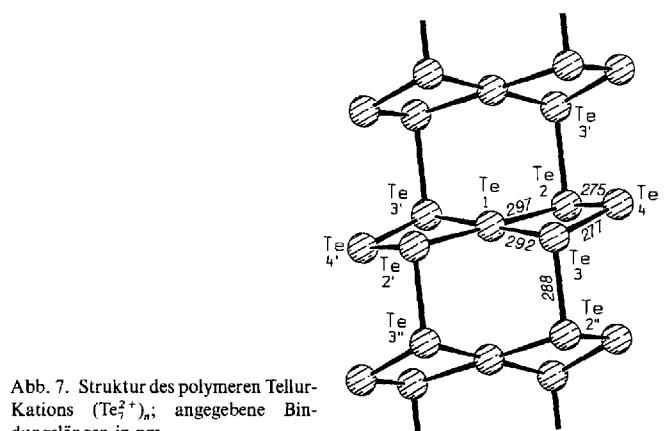
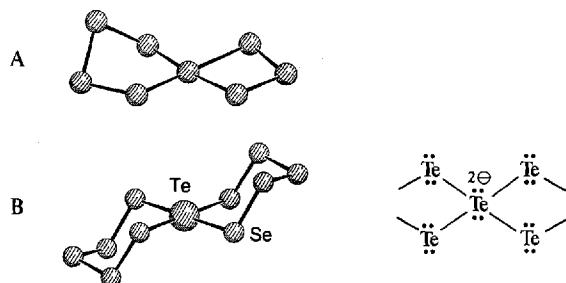


Abb. 7. Struktur des polymeren Tellur-Kations  $(\text{Te}_7^{2+})_n$ ; angegebene Bindungslängen in pm.

des Strukturtyps  $\text{Te}_7\text{MOX}_5$  kann die Ladungsverteilung im Gegensatz zu den wolframhaltigen Verbindungen eindeutig festgelegt werden. Der Diamagnetismus von  $\text{Te}_7\text{NbOBr}_5$  zeigt, daß die Niobatome in der Oxidationsstufe v vorliegen, die  $\text{NbOBr}_4^-$ -Gruppe einfach negativ geladen ist und die korrekte ionische Schreibweise  $(\text{Te}_7^{2+})_n(\text{NbOBr}_4^-)_n\text{Br}^-$  lautet.

Die zunehmende Assoziation zwischen den Tellur-Polykationen deutete sich bereits beim Übergang vom  $\text{Te}_6^{2+}$ -Ion, das in Form isolierter Ionen vorliegt, zum  $\text{Te}_8^{2+}$ -Ion, bei dem signifikante interionische Wechselwirkungen nachweisbar sind, an. Beim polymeren Kation  $(\text{Te}_7^{2+})_n$  sind die  $\text{Te}_7$ -Einheiten über 288 pm lange, kovalente Te-Te-Bindungen verbunden (siehe Abb. 6, C). In Verbindungen mit Tellur-Polyanionen werden die Strukturmotive des  $(\text{Te}_7^{2+})_n$ -Kations auf unterschiedliche Weise realisiert<sup>[52]</sup>. So haben beispielsweise das diskrete Anion  $\text{Te}_6^{2-}$  in  $\text{Ga}_2\text{Te}_5$ <sup>[53]</sup>, die polymeren Anionen  $(\text{Te}_5^{2-})_n$  in  $\text{Rb}_2\text{Te}_5$  und  $\text{Cs}_2\text{Te}_5$ <sup>[54]</sup>, die spirocyclischen Anionen  $\text{Te}_7^{2-}$ <sup>[55]</sup>,  $\text{Te}_8^{2-}$ <sup>[56]</sup> (Schema 3, A) und das  $(\text{Te}_7^{2+})_n$ -Kation die zentrale, quadratisch-planare  $\text{TeTe}_6^{2-}$ -Gruppe gemeinsam. Mit den spirocyclischen

Anionen  $\text{TeSe}_{10}^{2-}$  (Schema 3, B)<sup>[57]</sup> und  $\text{Se}_{11}^{2-}$ <sup>[58]</sup> sind auch selenhaltige Verbindungen mit diesem Strukturmotiv bekannt. Die  $\text{TeTe}_4^{6-}$ -Einheit enthält 36 Valenzelektronen und ist isostrukturell zu  $\text{XeF}_4$  oder  $\text{ICl}_4^-$  (Schema 3). Nach dem Valenzelektronen-



Schema 3. Die Strukturen der spirocyclischen Anionen  $\text{Te}_8^{2-}$  (A),  $\text{TeSe}_{10}^{2-}$  (B) und eine der Valenzstrichformeln für die zentrale  $\text{TeTe}_4^{2-}$ -Einheit.

paar-Abstoßungs-Modell nach Gillespie und Nyholm<sup>[59]</sup> betrachtet man das zentrale Telluratom als  $\psi^2$ -oktaedrisch (pseudo- $\text{o}$ -ktaedrisch) koordiniert, wobei die beiden freien Elektronenpaare *trans*-ständig angeordnet sind. Berechnungen nach dem Extended-Hückel-Verfahren<sup>[60]</sup> deuten die Bindungsverhältnisse im Sinne eines Dreizentren-Vierelektronen-Modells. Die starke Verlängerung der vier Te-Te-Bindungen um etwa 8% gegenüber der Summe der Kovalenzradien von 274 pm wird in diesem Modell durch den antibindenden Charakter der höchsten besetzten Orbitale erklärbar.

### 3.5. $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ und $(\text{Se}_6\text{I}^+)_n$ , ein diskretes bzw. ein polymeres Iodochalkogen-Polykation

Unter Normalbedingungen bilden Schwefel und Selen keine stabilen, binären Iodide. Mit Ausnahme des  $\text{SeI}_6^{2-}$ -Ions waren bis vor wenigen Jahren keine Verbindungen mit S-I- oder Se-I-Bindungen bekannt. Die erste Synthese einer neutralen Verbindung mit einer Se-I-Bindung gelang 1987 mit 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl(iod)selenid<sup>[61]</sup>. Hier sorgt der voluminöse Phenylsubstituent für eine kinetische Stabilisierung. In kationischer Form, eingebunden in ein Kristallgitter mit  $\text{AsF}_6^-$  oder  $\text{SbF}_6^-$  als Anion, sind S-I- und Se-I-Bindungen hingegen stabil. Seit der ersten Synthese eines (Iodo)schwefel-Kations in der Verbindung  $\text{S}_2\text{I}_4^{2+}$  ( $\text{AsF}_6^-$ )<sub>2</sub> im Jahre 1980 durch Passmore et al.<sup>[62]</sup> sind in dieser Arbeitsgruppe eine ganze Reihe weiterer Kationen wie  $\text{S}_2\text{I}^+$ ,  $[(\text{S}_7\text{I})_2\text{I}]^{3+}$ ,  $\text{SeI}_3^+$ ,  $\text{Se}_2\text{I}_4^{2+}$ ,  $(\text{Se}_6\text{I}^+)_n$  und  $\text{Se}_6\text{I}_2^{2+}$  hergestellt worden<sup>[63]</sup>.

$\text{TeI}_3^+$  war bisher das einzige bekannte (Iodo)tellur-Kation<sup>[64]</sup>. Durch die Reaktion von Tellur, Iod und  $\text{WCl}_6$  ist nun ein weiteres (Iodo)tellur-Kation in der Verbindung  $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}(\text{WCl}_6)_2$  zugänglich<sup>[21]</sup>. In dem zentrosymmetrischen Kation bilden die Te-Atome einen Sechsring in Sesselkonformation, an den in den Positionen 1 und 4 zwei I-Atome so gebunden sind, daß für das Ion eine *endo-endo*-Konformation resultiert (Abb. 8). Das  $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Ion ist damit isostrukturell zu seinem Selen-Analogen  $\text{Se}_6\text{I}_2^{2+}$ <sup>[65]</sup>. In beiden Ionen alternieren die Bindungslängen sehr

stark. So sind im  $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Ion die Te-I-Bindungen mit 267 pm außergewöhnlich kurz, ebenso die Bindungen Te1-Te2 und Te1'-Te2' mit jeweils 267 pm. Die verbleibenden Te-Te-Bindungen sind dagegen mit durchschnittlich 285 pm gegenüber dem Erwartungswert für eine Einfachbindung von 274 pm deutlich verlängert. Formal sind die beiden positiven Ladungen an den beiden dreibindigen Te3- und Te3'-Atomen lokalisiert. Ordnet man jedoch den verkürzten Bindungen einen partiellen Doppelbindungscharakter zu, ergibt sich eine Delokalisierung der positiven Ladungen auf alle Atome des Kations, einschließlich der I-Atome<sup>[65]</sup>. Mehrere kurze Abstände, die in der Struktur von  $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}(\text{WCl}_6)_2$  zwischen den I-Atomen der Kationen und den Cl-Atomen der  $\text{WCl}_6^-$ -Anionen auftreten, machen diese Be- trachtung plausibel.

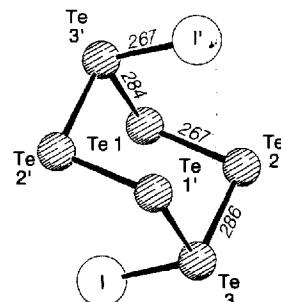


Abb. 8. Das zentrosymmetrische  $\text{Te}_6\text{I}_2^{2+}$ -Ion in der Struktur von  $\text{Te}_6\text{I}_2(\text{WCl}_6)_2$ ; angegebene Bindungslängen in pm.

Bei der Reaktion von Selen, Iod und  $\text{WCl}_6$  entsteht selektiv das polymere (Iodo)selen-Kation  $(\text{Se}_6\text{I}^+)_n$  in der Verbindung  $(\text{Se}_6\text{I}^+)_n\text{WCl}_6$ <sup>[66]</sup>. Das Kation besteht aus  $\text{Se}_6$ -Ringen in der Sesselkonformation, die über *endo*-ständige Iod-Atome an den *para*-ständigen Se-Atomen des Rings zu eindimensional unendlichen Ketten verknüpft sind (Abb. 9). Die lineare Umgebung

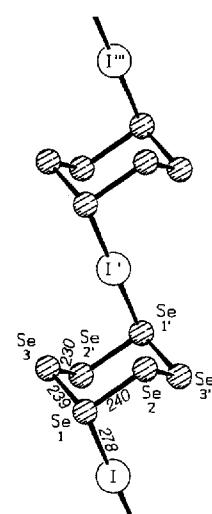


Abb. 9. Das polymere  $(\text{Se}_6\text{I}^+)_n$ -Ion in der Struktur von  $(\text{Se}_6\text{I}^+)_n\text{WCl}_6$ . Die Positionen der I-Atome und die Schwerpunkte der  $\text{Se}_6$ -Ringe entsprechen Inversionszentren; angegebene Bindungslängen in pm.

der Iodatome läßt sich am besten unter der Annahme von Dreizentren-Vierelektronen-Bindungen verstehen. Die Se-I-Abstände sind mit 278 pm beträchtlich länger als die Summe der Kova-

lenzradien von 250 pm. Die Strukturen des polymeren Kations und der entsprechenden Kationen in  $(Se_6I)AsF_6$  und  $(Se_6I)SbF_6$  sind sehr ähnlich<sup>[65]</sup>. Der Unterschied liegt in der identischen Orientierung der  $Se_6$ -Ringe in  $(Se_6I)WCl_6$  gegenüber einer Verdrehung benachbarter Ringe in  $(Se_6I)MF_6$  ( $M = As, Sb$ ).

Ist mit den in diesem Abschnitt vorgestellten Verbindungen das ursprüngliche Ziel, Molybdän- und Wolframhalogenidtelluride zu synthetisieren, erreicht? Zunächst lassen die Summenformeln von  $MoOTe_2Cl_4$ ,  $WTe_2Cl_6$ ,  $MoOSe_2Cl_4$ ,  $WOTe_3Cl_4$ ,  $WTe_4Cl_6$ ,  $WOTe_7Br_5$ ,  $WOTe_7Cl_5$ ,  $NbOTe_7Cl_5$ ,  $NbOTe_7Br_5$ ,  $WTe_3Cl_6I$  und  $WSe_6Cl_6I$  dies vermuten. Gemeinsames Strukturprinzip all dieser Verbindungen ist der Aufbau aus Chalkogen-Polykationen und Halogenometallat-Anionen; jedoch weisen diese Verbindungen keine Metall-Chalkogen-Bindungen auf. Zur gesuchten Verbindungsklasse der Metallhalogenidtelluride können die bisher vorgestellten Verbindungen somit nicht gerechnet werden.

#### 4. Halogenhaltige Telluride und Halogenidtelluride von Molybdän und Wolfram

In diesem Abschnitt stehen ebenfalls Verbindungen des ternären Systems Metall/Tellur/Halogen (Metall = Molybdän, Wolfram) im Mittelpunkt, wobei diese jedoch nach völlig anderen Strukturprinzipien als die bisher beschriebenen aufgebaut sind.

##### 4.1. $MoTe_4Br$ , ein bromhaltiges Molybdäntellurid mit Kettenstruktur

$MoTe_4Br$  wird aus  $MoTe_2$ , Te und  $TeBr_4$  bei 440 °C in Form silberglänzender Kristalle erhalten<sup>[21]</sup>. Charakteristisch für die Struktur von  $MoTe_4Br$  ist der Aufbau aus eindimensional-unendlichen  $Mo(Te_2)_2$ -Ketten, zwischen die Bromid-Ionen eingeschlagen sind (Abb. 10).  $MoTe_4Br$  ist isotyp zu  $TaTe_4I$ , das eine

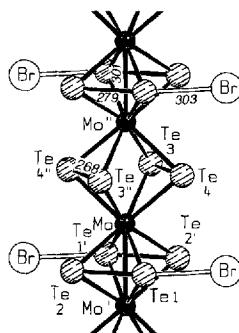


Abb. 10. Ausschnitt aus der  $Mo(Te_2)_2$ -Kette in der Struktur von  $MoTe_4Br$  mit Angabe der wichtigsten Bindungslängen in pm. Die Mo-Te-Bindungen sind zwischen 273 und 287 pm lang.

enge Strukturverwandtschaft zu  $NbTe_4I$  zeigt<sup>[67]</sup>. Entlang der linearen Kette aus Mo-Atomen kommt es zur Bildung von  $Mo_2$ -Paaren, wobei die kurzen Mo-Mo-Abstände mit 300 pm noch im Bereich von Metall-Metall-Bindungen liegen. Zum Vergleich: die Länge der formalen Mo-Mo-Einfachbindung in der Struktur von  $[Mo_6Cl_8]Cl_4$  beträgt 261 pm<sup>[68]</sup>, und in der Struktur von  $MoTe_2$  sind die Mo-Atome in den von ihnen gebildeten Zick-Zack-Ketten 290 pm voneinander entfernt<sup>[69]</sup>. Der größte-

re Abstand zu den nächsten  $Mo_2$ -Paaren in  $MoTe_4Br$  beträgt 382 pm und läßt keine Mo-Mo-Wechselwirkung mehr zu. Diese Paarbildung zeigt, daß die Molybdänatome in  $MoTe_4Br$  noch über d-Elektronen verfügen. In  $NbTe_4I$  und  $TaTe_4I$ , die formal  $Nb^{5+}$ - bzw.  $Ta^{5+}$ - und damit  $d^0$ -Ionen enthalten, sind die Metall-Metall-Abstände innerhalb der Kette erwartungsgemäß äquidistant<sup>[67]</sup>.

Die Telluratome in  $MoTe_4Br$  bilden  $Te_2^{2-}$ -Hanteln, die jeweils zwei benachbarte Mo-Atome so überbrücken, daß für jedes Mo-Atom die Koordinationszahl acht und ein quadratisches Antiprisma als Koordinationspolyeder resultiert. Das Bromid-Ion bildet mit mehreren Te-Atomen kurze Abstände, von denen der Te1-Br-Abstand mit 303 pm der kürzeste ist. Da die Summe der Kovalenzradien von Te- und Br-Atomen 251 pm beträgt<sup>[40]</sup>, ist eine 303 pm lange Te-Br-Bindung sehr schwach, weist aber noch kovalente Anteile auf. Die Te-Br-Abstände im Tellursubhalogenid  $Te_2Br$  liegen mit 290 und 302 pm in einem ähnlichen Bereich<sup>[70]</sup>.

Ob man den Abstand zwischen den Atomen Te1 und Br in der Struktur von  $MoTe_4Br$  als kovalente Te-Br-Bindung oder als engen Kontakt eines Bromid-Ions mit einem Te-Atom einer positiv geladenen  $Mo(Te_2)_2$ -Kette ansieht, hat zwei ionische Grenzformulierungen zur Folge:  $(Mo^{3+})(Te_2^{2-})(Te_2Br^-)$  oder  $[(Mo^{5+})(Te_2^{2-})_2]^+(Br^-)$ . Da  $MoTe_4Br$  nur einen schwachen, temperaturunabhängigen Paramagnetismus aufweist, ist die Kopplung der ungepaarten Elektronen sehr stark und somit auf Basis der magnetischen Eigenschaften keine Aussage über die Oxidationsstufe der Molybdänzentren möglich. Für die Existenz von  $Mo^{5+}$ -Ionen mit  $d^1$ -Elektronenkonfiguration in  $MoTe_4Br$  spricht der Strukturvergleich mit dem isostrukturellen  $TaTe_4I$ ; dort scheint die Oxidationsstufe gesichert zu sein, da in der Kette aus Ta-Atomen keine  $Ta_2$ -Paare vorliegen. Sowohl in  $TaTe_4I$  als auch in  $MoTe_4Br$  sind die Te-Te-Bindungen der an der kurzen Te-Halogen-Kontakten beteiligten  $Te_2$ -Gruppen verlängert. Bei  $TaTe_4I$  beträgt diese Aufweitung etwa 4, bei  $MoTe_4Br$  11 pm. Hierdurch zeigt sich, daß die Te-Halogen-Wechselwirkungen leicht bindend sind, ein Ergebnis, das auch durch Bandstrukturrechnungen an  $TaTe_4I$  bestätigt wurde<sup>[67]</sup>. Die  $Te_2Br$ -Einheit tritt auch im Komplex  $[(C_5H_5)(CO)_2MoFe(CO)_3(Te_2Br)]$  auf<sup>[71]</sup> (Abb. 11), in dem der Te-Br-Abstand und der Te-Te-Abstand 281 pm beträgt. Der Komplex dissoziert in Lösung nur schwach, was die Festigkeit der Te-Br-Bindung belegt; er reagiert jedoch mit  $AgSbF_6$  zum 1:1-Elektrolyt  $[(C_5H_5)(CO)_2MoFe(CO)_3(Te_2)]^+SbF_6^-$ .

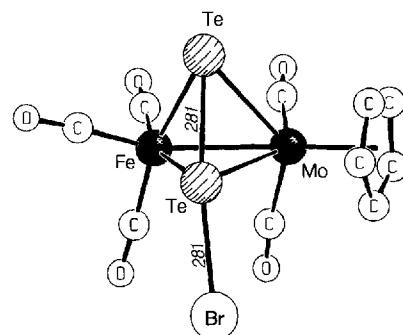


Abb. 11. Die Struktur des Komplexes  $[(C_5H_5)(CO)_2MoFe(CO)_3(Te_2Br)]$  [71]; angegebene Bindungslängen in pm.

#### 4.2. $\text{MoTe}_6\text{Br}_3$ , ein bromhaltiges Molybdäntellurid mit $\text{Te}_4^{2+}$ -Liganden

$\text{MoTe}_6\text{Br}_3$  wird analog  $\text{MoTe}_4\text{Br}$  ebenfalls in Form silberglänzender Kristalle aus  $\text{MoTe}_2$ ,  $\text{TeBr}_4$  und Te gebildet, allerdings bei tieferer Temperatur ( $300^\circ\text{C}$ )<sup>[21]</sup>. Die Struktur ist aus kationischen, dimeren Komplexen, die sich als Fragmente der Kettenstruktur von  $\text{MoTe}_4\text{Br}$  auffassen lassen, und Bromid-Ionen aufgebaut (Abb. 12). Die zentrosymmetrischen Dimere sind

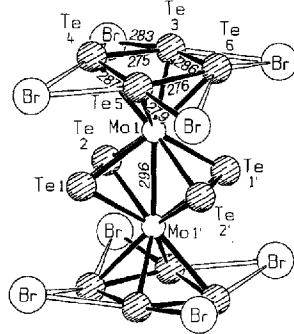


Abb. 12. Der  $[\text{Mo}_2(\text{Te}_2)_3(\text{Te}_4)_2]^{6+}$ -Komplex in der Struktur von  $\text{MoTe}_6\text{Br}_3$  mit Angabe der wichtigsten Bindungslängen in pm. Die unmittelbar benachbarten Bromid-Ionen, die ebenfalls die Kanten der  $\text{Te}_4$ -Ringe überbrücken, sind zusätzlich dargestellt, wobei die schwächeren Te-Br-Kontakte durch weiße Bindungsstäbe angedeutet sind. Die Mo-Te-Bindungen sind zwischen 273 und 286 pm lang.

aus  $\text{Mo}_2$ -Gruppen mit einer Metall-Metall-Bindung von 296 pm Länge aufgebaut, die von zwei  $\text{Te}_2^{2-}$ -Gruppen überbrückt werden. Zwei nahezu planare  $\text{Te}_4$ -Ringe, die in der Art einer  $\eta^4$ - $\pi$ -Bindung an die zwei Mo-Atome gebunden sind, ergänzen die Koordinationspolyeder der Mo-Atome zu je einem

quadratischen Antiprisma. Die Tellur-Tellur-Bindungen in den  $\text{Te}_4$ -Ringen haben im Mittel eine Länge von 279 pm.  $\text{MoTe}_6\text{Br}_3$  kann unter der Annahme, daß der  $\text{Te}_4$ -Ring als komplexgebundenes  $\text{Te}_4^{2+}$ -Ion aufgefaßt wird, ionisch als  $[(\text{Mo}^{3+})_2(\text{Te}_2^{2-})_2(\text{Te}_4^{2+})_2]^{6+} (\text{Br}^-)_6$  formuliert werden.

Bisher gibt es nur wenige Beispiele für Chalkogen-Polykationen, die als Komplexliganden fungieren. So führt die Reaktion von  $[\text{M}(\text{CO})_6]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) mit  $\text{Se}_4^{2+}$  in flüssigem  $\text{SO}_2$  zum Komplex-Kation  $[(\text{CO})_5\text{MSe}_4\text{M}(\text{CO})_5]^{2+}$ <sup>[72]</sup>, bei dem das  $\text{Se}_4^{2+}$ -Ion mit jeweils einer Kante des Vierrings als  $\eta^2$ -Ligand an ein  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Komplexfragment gebunden ist (Abb. 13, A). Aus  $[\text{M}(\text{CO})_6]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) und  $\text{Te}_4^{2+}$  entsteht in flüssigem  $\text{SO}_2$  der kationische Komplex  $[(\text{CO})_4\text{M}(\text{Te}_3)]^+$ <sup>[73]</sup>, der das in unkompliziertem Zustand unbekannte, dreieckige  $\text{Te}_3^{+}$ -Ion als  $\pi$ -gebundenen  $\eta^3$ -Liganden enthält (Abb. 13, B). Die Struktur von  $\text{Nb}_3\text{OTe}_8\text{I}_7$  enthält Komplexkationen, in denen ein  $\text{Te}_4^{2+}$ -Ion zwei Nb-Atome überbrückt<sup>[74]</sup> (Abb. 13, C). Für eine Betrachtung als  $\text{Te}_4^{2+}$ -Ligand spricht auch die Koordination von benachbarten Halogenid-Ionen, die sowohl in  $\text{Nb}_3\text{OTe}_8\text{I}_7$  (Abb. 13, C) als auch in  $\text{MoTe}_6\text{Br}_3$  (Abb. 12) in typischer Weise die Kanten des  $\text{Te}_4$ -Rings überbrücken. In  $\text{MoTe}_6\text{Br}_3$  sind manche dieser Te-Br-Abstände besonders kurz, und mit durchschnittlich 281 pm müssen die Abstände  $\text{Te}3\text{-Br}$  und  $\text{Te}5\text{-Br}$  als Te-Br-Bindungen mit erheblichem kovalentem Anteil interpretiert werden.

#### 4.3. $\text{Mo}_4\text{Te}_7\text{X}_8$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), ein Molybdähnthalogenid-tellurid mit einer Struktur aus zwei unterschiedlichen Kettensträngen

Bei  $500^\circ\text{C}$  bilden sich im ternären System Molybdän/Tellur/Halogen (Halogen = Cl, Br) die isostrukturellen Verbindungen  $\text{Mo}_4\text{Te}_7\text{Cl}_8$  und  $\text{Mo}_4\text{Te}_7\text{Br}_8$ <sup>[21]</sup>, wobei beide Verbindungen als schwarze, glänzende, nadelförmige Kristalle anfallen.  $\text{Mo}_4\text{Te}_7\text{Br}_8$  ist ein Halbleiter mit der geringen spezifischen Leitfähigkeit von  $4 \times 10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$  bei Raumtemperatur. Die Strukturen sind aus zwei unterschiedlichen eindimensionalen Ketten aufgebaut, zwischen denen es keine signifikanten Wechselwirkungen gibt (Abb. 14). Eine der Ketten,  $(\text{Mo}_2\text{X}_7)_n$ , enthält nur Molybdän- und Halogenatome. Jedes Mo-Atom ist von sechs Halogenatomen oktaedrisch umgeben, und die  $\text{MoX}_6$ -Oktaeder sind entlang der Kette abwechselnd kanten- und flächenverknüpft. Darüber hinaus bilden die Mo-Atome  $\text{Mo}_2$ -Paare mit Abständen von 275 pm für  $\text{X} = \text{Cl}$  und 282 pm für  $\text{X} = \text{Br}$ . In der anderen Kette,  $[\text{Mo}_2(\text{Te}_2)_3(\text{TeX})]_n$ , sind die Mo-Atome nur von Te-Atomen umgeben. Die Mo-Mo-Abstände alternieren hier mit 292 und 301 pm für  $\text{X} = \text{Cl}$  oder 296 und 310 pm für  $\text{X} = \text{Br}$  nur noch geringfügig, so daß die Bildung von  $\text{Mo}_2$ -Paaren nur noch wenig ausgeprägt ist. Entlang der Kette sind benachbarte Mo-Atome alternierend durch zwei  $\mu_2$ - $\text{Te}_2^{2-}$ -Gruppen oder durch eine  $\mu_2$ - $\text{Te}_2^{2-}$ -Gruppe und das Te-Atom einer verbrückenden  $\text{TeX}$ -Gruppe koordiniert. Eine Besonderheit in den Strukturen von  $\text{Mo}_4\text{Te}_7\text{X}_8$  sind die bisher unbekannten  $\text{TeX}$ -Gruppen. Die Te-X-Abstände betragen 244 pm für  $\text{X} = \text{Cl}$  und 260 pm für  $\text{X} = \text{Br}$ ; sie sind damit nur noch geringfügig länger als die Summe der Kovalenzradien von Te- und Cl-Chloratomen (236 pm) bzw. Te- und Br-Atomen (251 pm). Es ist daher naheliegend, die  $\text{TeX}$ -Gruppe als ein zum

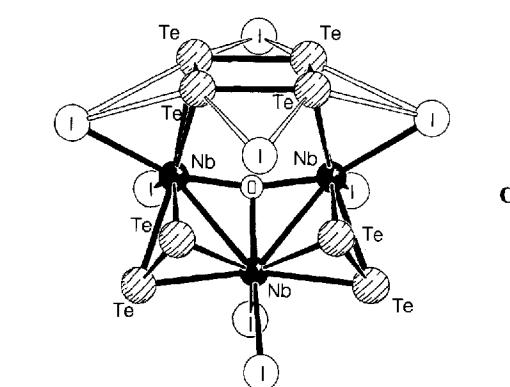


Abb. 13. Strukturen von Verbindungen, die an Metallatome komplexierte Chalkogen-Polykationen enthalten. A:  $[(\text{CO})_5\text{MSe}_4\text{M}(\text{CO})_5]^{2+}$ <sup>[72]</sup>; B:  $[(\text{CO})_4\text{M}(\text{Te}_3)]^+$ <sup>[73]</sup>; C zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{Nb}_3\text{OTe}_8\text{I}_7$ , [74].

Hypochlorit-Ion  $\text{OCl}^-$  isoelektronisches Tellur-Analogon zu betrachten. Für  $\text{Mo}_4\text{Te}_7\text{X}_8$  bietet sich somit die ionische Formulierung  $[(\{\text{Mo}^{4+}\})_2(\text{Te}_2^{2-})_3(\text{TeX}^-)\}^+]_n[(\{\text{Mo}^{3+}\})_2(\text{X}^-)_7\}^-_n$  an<sup>[175]</sup>.

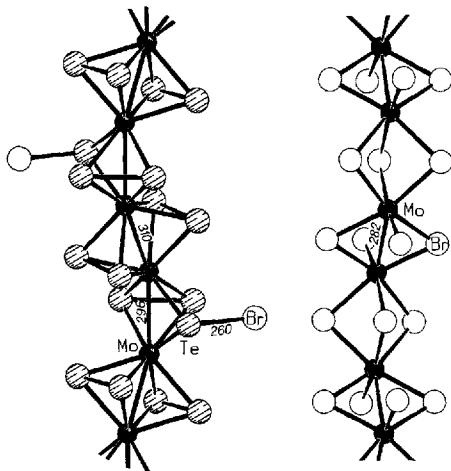


Abb. 14. Ausschnitte aus den  $\text{Mo}_2(\text{Te}_2)(\text{TeX})$ - und  $\text{Mo}_2\text{X}_7$ -Ketten in der Struktur von  $\text{Mo}_4\text{Te}_7\text{X}_8$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Die in pm angegebenen Bindungslängen gelten für  $\text{Mo}_4\text{Te}_7\text{Br}_8$ . Die Mo-X-Bindungen liegen im Bereich von 238 bis 252 pm für  $\text{X} = \text{Cl}$ , von 251 bis 268 pm für  $\text{X} = \text{Br}$ ; die Mo-Te-Bindungen sind zwischen 270 und 283 pm lang.

Charakteristisch für die vier neuen Verbindungen aus dem ternären System Molybdän/Tellur/Halogen ist neben den stets vorhandenen Mo-Mo-Wechselwirkungen die unterschiedlich stark ausgeprägte Annäherung der Halogenatome an die Telluratome. Mit Te-Br-Abständen zwischen 260 und 303 pm kann die Bindung den Charakter von ionischen Kontakten bishin zu kovalenten Bindungen haben.  $\text{MoTe}_4\text{Br}$  und  $\text{MoTe}_6\text{Br}_3$  weisen nur Mo-Te-Bindungen, jedoch keine Mo-Br-Bindungen auf; daher wurden sie als bromhaltige Telluride klassifiziert. Bei  $\text{Mo}_4\text{Te}_7\text{X}_8$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) treten Mo-Te- und Mo-X-Bindungen auf, so daß die Klassifizierung als Metallhalogenidtellurid berechtigt ist. Allerdings sind die Tellur- und Halogenatome nicht an dasselbe Molybdänatom gebunden; es kommt vielmehr zu einer Separierung in Mo-X- und Mo-Te-Ketten, was sich als eine Entmischung im Festkörper verstehen läßt.

#### 4.4. $\text{W}_2\text{O}_2\text{Te}_4\text{Br}_5$ , das erste Wolframhalogenidtellurid

$\text{W}_2\text{O}_2\text{Te}_4\text{Br}_5$  kann bei 400 °C aus  $\text{WOBr}_3$  und Tellur erhalten werden<sup>[21]</sup>. Ähnlich wie bei  $\text{Mo}_4\text{Te}_7\text{X}_8$  ist auch die Struktur von  $\text{W}_2\text{O}_2\text{Te}_4\text{Br}_5$  aus zwei unterschiedlichen eindimensional-unendlichen Ketten aufgebaut (Abb. 15). In den  $(\text{WOBr}_4)_n$ -Ketten liegen quadratisch-pyramidal Monomere vor, die durch stark asymmetrische, annähernd lineare W-O-W-O-Brücken assoziiert sind. Die W-O-Abstände unterscheiden sich mit 174 und 205 pm deutlich. Der zweite Kettenstrang enthält eine nahezu lineare W-O-W-O-Kette mit identischen W-O-Abständen von 190 pm. Die W-Atome haben die Koordinationszahl sieben und sind pentagonal-bipyramidal umgeben. Neben den beiden O-Atomen in den apicalen Positionen sind an jedes W-Atom zwei  $\text{Te}_2$ -Gruppen und ein terminales Br-Atom koordiniert. Zwi-

schen den  $\text{Te}_2$ -Gruppen benachbarter W-Atome bestehen 295 pm lange Te-Te-Bindungen, so daß U-förmige, planare  $\text{Te}_4^{2-}$ -Ionen vorliegen, die jeweils eine W-O-W-Einheit überbrücken. Für  $\text{W}_2\text{O}_2\text{Te}_4\text{Br}_5$  ergibt sich damit die formal ionische Formulierung  $[(\{\text{W}^{6+}\})\text{OBr}(\text{Te}_4^{2-})]^+_n[(\{\text{W}^{5+}\})\text{OBr}_4]^-_n$ . Damit sind im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Molybdänverbindungen in  $\text{W}_2\text{O}_2\text{Te}_4\text{Br}_5$  erstmals gleichzeitig Te- und Br-Atome an ein W-Atom gebunden.

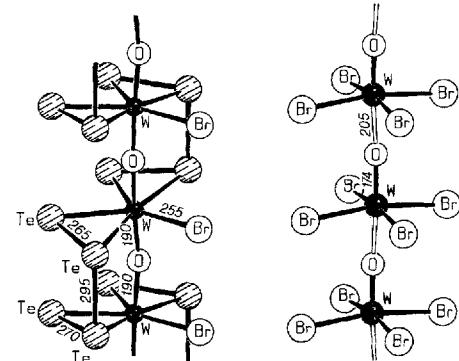


Abb. 15. Ausschnitte aus den  $(\text{WOTe}_4\text{Br})_n$ - und  $(\text{WOBr}_4)_n$ -Ketten in der Struktur von  $\text{W}_2\text{O}_2\text{Te}_4\text{Br}_5$ ; angegebene Bindungslängen in pm. Die W-Br-Bindungen im  $(\text{WOBr}_4)_n$ -Strang sind zwischen 248 und 255 pm lang, die W-Te-Bindungen zwischen 272 und 283 pm.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Die nahezu unerforschten ternären Systeme  $\text{M}/\text{Te}/\text{X}$  mit  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$  und  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  erweisen sich in bezug auf die Strukturchemie als besonders vielfältiges Gebiet, in dem die unterschiedlichsten Strukturprinzipien realisiert werden. Verbindungen, die gleichzeitig Metall-Tellur- und Metall-Halogen-Bindungen enthalten und die damit als Halogenidtelluride klassifiziert werden können wie  $\text{Mo}_4\text{Te}_7\text{X}_8$  und  $\text{W}_2\text{O}_2\text{Te}_4\text{Br}_5$ , sind bislang in der Minderzahl. Vorherrschend sind vielmehr Verbindungen, die aus Tellur-Polykationen und Halogenometallat-Anionen zusammengesetzt sind. Das typische Strukturmerkmal der Halogenidoxide, -sulfide und -selenide, nämlich die terminalen  $\text{M}=\text{E}$ -Bindungen ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) mit formalem Doppelbindungscharakter, ist bei den Halogenidtelluriden nicht zu beobachten. Diese Bindungssituation wird beim schwersten hier eingesetzten Chalkogen – Tellur – und höheren Oxidationsstufen der Metallatome offenbar ungünstig. In jüngster Zeit sind jedoch Komplexe mit terminalen Telluridoligan- den bekannt geworden<sup>[176]</sup>, darunter auch der Wolframkomplex  $[\text{WTe}_2(\text{PMe}_3)_4]$ , der eine lineare  $\text{Te}=\text{W}=\text{Te}$ -Gruppe enthält<sup>[177]</sup>. Diese Resultate treiben die Suche nach weiteren Halogenidtelluriden von Molybdän und Wolfram voran.

Das Potential des Synthesewegs zur Herstellung von Chalkogen-Polykationen aus elementaren Chalkogenen und Metallhalogeniden ist noch nicht erschöpft. Die Beobachtung, daß Metallhalogenide spezifisch bestimmte Polykationen erzeugen, gibt Anlaß zur Hoffnung, mit bisher noch nicht eingesetzten Metallhalogeniden wiederum neue Chalkogen-Polykationen zu erhalten. Mit Rhenium- und Uranhalogeniden sind solche Untersuchungen bereits im Gange. Versuche zur Oxidation von Chalkogengemischen mit geeigneten Metallhalogeniden werden

ebenfalls unternommen. Mit dieser Umsetzung ist es denkbar, die große Zahl gemischter Polykationen, die in der Arbeitsgruppe von Gillespie hergestellt werden konnte, darunter auch die acht- und zehnatomigen Kationen  $\text{Te}_2\text{Se}_6^{2+}$  bzw.  $\text{Te}_2\text{Se}_8^{2+}$ <sup>[78]</sup>, zu erweitern.

Die bislang erhaltenen Verbindungen werfen viele Fragen zu ihrer Entstehungsweise und ihrem Bindungszustand auf. Eine interessante Frage ist zum Beispiel die Klärung der Mechanismen der chemischen Transportreaktionen. Welche tellurhaltige Spezies liegt beispielsweise in der Gasphase über einem steig wachsenden Kristall von  $\text{Te}_7\text{WOBr}_5$  vor und bewirkt den Aufbau einer polymeren Tellurteilstruktur? Verbindungen wie  $\text{MoTe}_4\text{Br}$  und  $\text{Mo}_4\text{Te}_7\text{Br}_8$  stellen einen Beitrag zum aktuellen Gebiet niedrig dimensionaler Festkörper dar<sup>[79]</sup>, deren Bindungszustand durch einfache ionische Formulierungen nicht befriedigend beschrieben werden kann. Moderne Methoden der Bindungstheorie werden für ein tieferes Verständnis dieser Festkörper nützlich sein.

*Der überwiegende Teil der vorgestellten Resultate wurde in den Jahren 1988 bis 1991 an der Universität Karlsruhe im Rahmen der Habilitationsarbeit des Autors gesammelt. Der größte Dank gebührt Prof. Hartmut Bärnighausen für die in dieser Zeit gewährte Unterstützung und die vielen hilfreichen Diskussionen. Die Ergebnisse meiner ersten Mitarbeiter an der Universität Gießen, G. Bock, T. Marschall und J. Wetterau, sind ebenfalls in diesen Aufsatz eingeflossen. Ihnen danke ich für ihre engagierte Mitarbeit, weiterhin Herrn Dr. M. Serafin für die Hilfe bei der Anfertigung der SCHAKAL-Zeichnungen<sup>[80]</sup> und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige finanzielle Unterstützung.*

Eingegangen am 27. Mai 1993 [A 1]

- [1] H. G. von Schnerring, W. Beckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 347, 231.  
[2] H. F. Franzen, W. Höhne, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 497, 13.  
[3] H. Schäfer, F. Wartenpfuhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 308, 282.  
[4] M. Danot, J. Rouxel, *C. R. Séances Acad. Sci. Ser. C* **1966**, 262, 1879.  
[5] J. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 585, 157.  
[6] S. Goldstaub, *Bull. Soc. Fr. Mineral.* **1935**, 58, 49; M. D. Lind, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, 26, 1058.  
[7] O. Göser, W. Paul, H. G. Kahle, *J. Magn. Magn. Mater.* **1990**, 92, 129.  
[8] H. Hess, H. Hartung, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 344, 157.  
[9] U. Müller, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, 40, 915.  
[10] M. G. B. Drew, R. Mandyczewsky, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2815.  
[11] F. A. Cotton, F. A. Kibala, R. B. W. Sandor, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2487.  
[12] J. Beck, J. Wetterau, unveröffentlicht; J. Wetterau, Diplomarbeit, Universität Gießen, **1993**.  
[13] J. Fenner, A. Rabenau, G. Trageser, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1979**, 23, 329; ein ausführlicher Übersichtsartikel über Synthese, Struktur und Eigenschaften von Chalkogenidhalogeniden der Haupt- und Nebengruppenmetalle, der die Literatur bis 1979 berücksichtigt.  
[14] J. D. Marcoll, A. Rabenau, D. Mootz, M. Wunderlich, *Rev. Chim. Miner.* **1974**, 11, 607.  
[15] C. Perrin, M. Sergeant, F. Le Traon, A. Le Traon, *J. Solid State Chem.* **1978**, 25, 197.  
[16] M. Sergeant, O. Fischer, M. Decroux, C. Perrin, R. Chevrel, *J. Solid State Chem.* **1977**, 22, 87.  
[17] B. Krebs, F.-P. Ahlers, *Adv. Inorg. Chem.* **1990**, 35, 235; umfangreicher und aktueller Überblick über die Halogenide der Chalkogene.  
[18] L. Kolditz, T. Moya, U. Calov, E. A. Kravchenko, R. Stösser, *Z. Chem.* **1981**, 21, 38.  
[19] A. Gleizes, J. Galy, *C. R. Séances Acad. Sci. Ser. C* **1978**, 286, 29.  
[20] J. Beck, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 183.  
[21] J. Beck, unveröffentlicht.  
[22] B. H. Christian, M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 777.  
[23] R. J. Gillespie, *J. Chem. Soc. Rev.* **1979**, 8, 315; ein Übersichtsartikel, der die bis 1979 bekannten Chalkogen-Polykationen zusammenfassend behandelt und ihre Strukturen in allgemeine Strukturprinzipien der Hauptgruppenelement-cluster einordnet.
- [24] N. J. Bjerrum, G. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 4472; N. J. Bjerrum, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1965.  
[25] J. Barr, R. J. Gillespie, R. Kapoor, K. C. Malhotra, *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 149; J. Barr, R. J. Gillespie, G. P. Pez, P. K. Ummat, O. C. Vaidya, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 362.  
[26] D. J. Prince, J. D. Corbett, B. Garbisch, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2731.  
[27] R. K. McMullan, D. J. Prince, J. D. Corbett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 1438; *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1749.  
[28] T. W. Couch, D. A. Lokken, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 357.  
[29] M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. W. Kolis, J. F. Sawyer, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, 43, 2033.  
[30] J. Beck, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 1610.  
[31] J. Beck, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 413.  
[32] G. Cardinal, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, J. E. Vekris, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 765.  
[33] K. Tanaka, T. Yamabe, H. Terama-e, K. Fukui, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 3591.  
[34] J. J. Rothmann, L. S. Bartell, C. S. Ewig, J. R. Van Wazer, *J. Comput. Chem.* **1980**, 1, 64.  
[35] J. D. Corbett, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1969**, 5, 81.  
[36] R. J. Gillespie, W. Luk, E. Maharajh, D. R. Slim, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 892.  
[37] R. C. Burns, M. J. Collins, S. M. Eicher, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1807.  
[38] R. C. Burns, R. J. Gillaspie, W.-C. Luk, D. R. Slim, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 3087; M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, 44, 405.  
[39] H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 33.  
[40] L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1968; *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA, 1960.  
[41] C. G. Davies, R. J. Gillespie, J. J. Park, J. Passmore, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 2781.  
[42] R. J. Gillespie, J. Passmore, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1975**, 17, 49.  
[43] J. D. Corbett, *Prog. Inorg. Chem.* **1976**, 21, 129.  
[44] N. Burford, J. Passmore, J. C. Sanders, *Mol. Struct. Energ.* **1991**, 11, 53.  
[45] J. Beck, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 301; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 293.  
[46] F. A. Cotton, P. A. Kibala, R. B. W. Sandor, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1989**, 45, 1287.  
[47] F. Fenske, G. Baum, H. Wolkers, B. Schreiner, F. Weller, K. Dehncke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 489.  
[48] K. W. Klinkhammer, P. Böttcher, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 141.  
[49] J. Beck, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1128.  
[50] J. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 237.  
[51] J. Beck, G. Bock, unveröffentlicht; G. Bock, Diplomarbeit, Universität Gießen, **1993**.  
[52] P. Böttcher, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 759.  
[53] M. Joulien-Pouzol, S. Jaulmes, F. Alapini, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, 33, 2270.  
[54] P. Böttcher, U. Kretschmann, *J. Less Common. Met.* **1983**, 95, 81; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 491, 39.  
[55] F. Klaiber, W. Petter, F. Hulliger, *J. Solid State Chem.* **1983**, 46, 112.  
[56] B. Schreiner, K. Dehncke, K. Maczek, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.  
[57] R. Zagler, B. Eisenmann, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 593.  
[58] B. Krebs, E. Lührs, R. Willmer, F.-P. Ahlers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 592, 17; M. G. Kanatzidis, S.-P. Huang, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4667.  
[59] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Quart. Rev. London* **1957**, 11, 339.  
[60] J. Bernstein, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4100.  
[61] W.-W. du Mont, S. Kubimok, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 780.  
[62] J. Passmore, G. W. Sutherland, T. K. Whidden, P. S. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 289.  
[63] T. Klapötke, J. Passmore, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 234, zit. Lit.; Übersichtsartikel über Synthesen, Strukturen und Bindungsverhältnisse der bekannten Chalkogen-Halogen-Kationen.  
[64] J. P. Johnson, M. P. Murchie, J. Passmore, M. Tajik, P. S. White, C.-M. Wong, *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 2744; J. Passmore, G. Sutherland, P. S. White, *ibid.* **1981**, 59, 2876.  
[65] W. A. Shantha Nandana, J. Passmore, P. S. White, C.-M. Wong, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3320.  
[66] J. Beck, T. Marschall, unveröffentlicht; T. Marschall, Diplomarbeit, Universität Gießen, **1993**.  
[67] W. Tremel, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2165.  
[68] H. Schäfer, H. G. von Schnerring, J. Tillack, F. Kuhnhen, W. Wöhrl, H. Baumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 353, 281.

- [69] B. E. Brown, *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 268.  
 [70] R. Kniep, D. Mootz, A. Rabenau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *422*, 17.  
 [71] L. E. Bogan, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3720.  
 [72] M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. W. Kolis, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2057; C. Belin, T. Makani, J. Rozière, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 118.  
 [73] M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. W. Kolis, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2057; A. Seigneurin, T. Makani, D. J. Jones, J. Rozière, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2111.  
 [74] W. Tremel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 126.  
 [75] Eine alternative Formulierung geht von neutralen Ketten aus, d.h. die Mo-Atome in beiden Ketten müssen gemischt valent sein:  $[(\text{Mo}^{3+})(\text{Mo}^{4+})]$   
 $(\text{Te}_2^{2-})_3(\text{TeX}^-)_n[(\text{Mo}^{3+})(\text{Mo}^{4+})(\text{X}^-)]_n$ . Zwischen den beiden Formulierungen kann aufgrund der magnetischen Eigenschaften nicht eindeutig entschieden werden (die Verbindungen  $\text{Mo}_4\text{Te}_8\text{X}_8$  weisen nur einen schwachen, temperaturabhängigen Paramagnetismus auf).  
 [76] U. Siemeling, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 67, zit. Lit.  
 [77] D. Rabinovich, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9421.  
 [78] M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1476.  
 [79] J. Rouxel, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 328.  
 [80] E. Keller, SCHAKAL 92 (program for graphic representation of crystal structures), Universität Freiburg, **1992**.

## WUT ZUR LÜ KE



**Hat schon wieder ein anderer die Angewandte?  
 Statt vor Wut zu kochen: Lückenlos auf dem  
 neuesten Stand mit einem persönlichen  
 Abonnement!**

*Anruf oder Fax genügt*



Tel. (06201) 606199, Fax (06201) 606328  
 Postfach 101161, D-69451 Weinheim