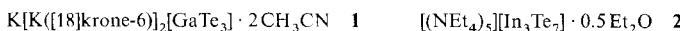


**Neue Tellurometallate von Gallium und Indium:
K[K([18]kronen-6)]₂[GaTe₃] · 2CH₃CN und
[(NEt₄)₅][In₃Te₇] · 0.5Et₂O****

Chang-Woo Park, Robert J. Salm und James A. Ibers*

Die Zahl der bekannten Tellurometallate hat in den letzten Jahren rasch zugenommen. Synthetisiert wurden diese Verbindungen mit traditionellen Techniken der Chemie in nichtwäßriger Lösung sowie mit den nichttraditionellen Techniken der kathodischen Auflösung von Elektroden aus Metalltelluridlegierungen^[1-6], der Solvensextraktion von Metalltelluridphasen^[7, 8] und der Solventothermalreaktionen im geschlossenen Rohr^[9-18]. Die ersten beiden dieser nichttraditionellen Techniken waren bei der Synthese von Hauptgruppenelementtellurometallaten besonders effektiv. Die Technik der kathodischen Auflösung beruht auf der ständigen Abgabe von Tellurometallat-Ionen aus der Metalltelluridelektrode in die kathodische Zelle durch Anlegen eines stetig steigenden Potentials bei Raumtemperatur; sobald eine ausreichende Konzentration erreicht ist, kann es in dieser Kammer zur Kristallisation kommen. Bei der Solvensextraktion wird ein Alkalimetall bei hoher Temperatur mit den für das Tellurometallat gewünschten Elementen verschmolzen, anschließend wird mit polaren Lösungsmitteln wie Ethylendiamin extrahiert.

Wir haben einen anderen Weg zur Herstellung von Tellurometallaten entwickelt, eine Reduktion, bei dem binäre Metalltelluride in flüssigem Ammoniak in Gegenwart eines Komplexbildners mit Kalium reduziert werden^[19]. Durch die Verwendung eines chemischen Reduktionsmittels wie Kalium bleibt das Potential konstant und ist gewöhnlich niedriger als bei kathodischer Auflösung. Da flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel verwendet wird, erfolgen die Reduktionen bei viel tieferen Temperaturen, als üblicherweise beim Solvensextraktionsverfahren oder bei Redoxreaktionen in organischen Lösungsmitteln, zum Beispiel bei der Herstellung von [Ba(en)₄]₂[As₄Te₆] in Ethylendiamin (en) unter Rückfluß^[20]. Damit diese chemische Reduktion funktioniert, ist ein Mittel erforderlich, das Alkalimetalle maskiert, denn die Komplexbildung des Kations verhindert die Bildung von Kontaktionenpaaren, die sonst eine Rückreaktion der gebildeten Verbindungen zu unlöslichen Stoffen bewirken würde^[18, 21]. Das niedrigere Reduktionspotential und die tiefere Temperatur bei dieser chemischen Reduktion kann die Herstellung von Tellurometallaten ermöglichen, die durch andere Techniken nicht zugänglich sind. Wir veranschaulichen dies hier anhand der Synthese und strukturellen Charakterisierung der zwei neuen Tellurometallate **1** und **2**.



Die Verbindung **1** wurde bei der chemischen Reduktion von Ga₂Te₃ in Form von gelben Plättchen erhalten. Ihre Kristallstruktur enthält zwei [K([18]Krone-6)]⁺-Ionen, ein K⁺-Ion und zwei CH₃CN-Solvensemoleküle pro [GaTe₃]³⁻-Ion. Das [GaTe₃]³⁻-Ion hat eine kristallographisch bedingte Spiegelebene durch die Atome Ga und Te(1) und besteht aus einer trigonal-planaren Anordnung von Te-Atomen um ein zentrales Ga-Atom. Die Ga-Te-Abstände betragen 2.495(3) und 2.513(2) Å,

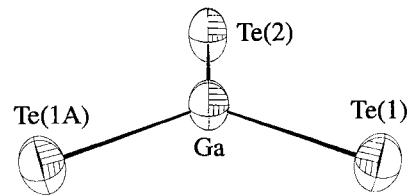


Abb. 1. Struktur des [GaTe₃]³⁻-Ions in **1**. Thermische Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Ga-Te(1) 2.513(2), Ga-Te(2), 2.495(3); Te(1)-Ga-Te(2) 122.38(6), Te(1)-Ga-Te(1A) 114.76(11). Das Anion hat eine kristallographisch bedingte Spiegelebene durch die Atome Ga und Te(1).

die Te-Ga-Te-Winkel 114.76(11) und 122.38(6)°; das Ga-Atom liegt 0.10 Å über der Ebene der drei Te-Atome. Diese kleinen Abweichungen von der idealen trigonal-planaren Anordnung können auf die unterschiedlichen Umgebungen der Te-Atome zurückzuführen sein. Zum Beispiel beträgt die Entfernung des K⁺-Ions K(4) 3.429(1) Å von Te(1) und 3.797(1) Å von Te(2). Die Ga-Te-Abstände in [GaTe₃]³⁻ ähneln denen in [PPh₄][GaTe₂(en)₂] (2.509(1) Å)^[6], sind jedoch erheblich kürzer als in den intermetallischen Verbindungen GaTe (im Mittel 2.665(2) Å)^[22], Ga₂Te₅ (2.641(1) Å)^[22] und K₆Ga₂Te₆ (2.591 und 2.680 Å)^[23]. Unter den Kombinationen von Elementen der Gruppe 13 (M) und der Gruppe 16 (Q) gibt es mehrere diskrete [MQ₃]³⁻-Anionen, die in durch Hochtemperatur-Festkörperverfahren hergestellten Verbindungen vorliegen (zum Beispiel das [BSe₃]³⁻-Ion in Tl₃BSe₃^[24]), aber das [GaTe₃]³⁻-Ion scheint das erste zu sein, das bei niedrigen Temperaturen nach einem Lösungsverfahren hergestellt wurde.

Die Verbindung **2** wurde in Form orangefarbener Nadeln durch chemische Reduktion von In₂Te₃ erhalten. Das [In₃Te₇]⁵⁻-Ion, von dem es keine Analoga gibt, besteht aus einem [In₃Te₄]⁺-Gerüst, das die Gestalt eines Würfels hat, bei dem eine Ecke fehlt. An jedem der drei In³⁺-Zentren befindet sich ein Te²⁻-Ligand (Abb. 2). Diese Struktur kann durch drei

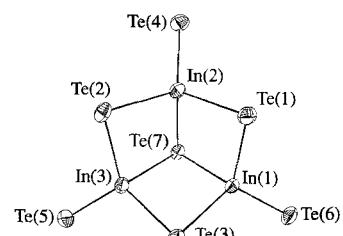


Abb. 2. Struktur des [In₃Te₇]⁵⁻-Ions in **2**. Thermische Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: In(1)-Te(1) 2.802(2), In(1)-Te(3) 2.820(2), In(1)-Te(6) 2.691(2), In(1)-Te(7) 2.881(2), In(2)-Te(1) 2.812(2), In(2)-Te(2) 2.824(2), In(2)-Te(4) 2.692(2), In(2)-Te(7) 2.907(2), In(3)-Te(2) 2.809(2), In(3)-Te(3) 2.816(2), In(3)-Te(5) 2.685(2), In(3)-Te(7) 2.897(2); Te(6)-In(1)-Te(1) 117.98(6), Te(6)-In(1)-Te(3) 120.56(7), Te(1)-In(1)-Te(3) 107.72(6), Te(6)-In(1)-Te(7) 114.09(6), Te(1)-In(1)-Te(7) 96.30(6), Te(3)-In(1)-Te(7) 95.36(5), Te(4)-In(2)-Te(1) 118.30(7), Te(4)-In(2)-Te(2) 116.65(6), Te(1)-In(2)-Te(2) 112.73(6), Te(4)-In(2)-Te(7) 114.83(6), Te(1)-In(2)-Te(7) 95.51(6), Te(2)-In(2)-Te(7) 94.16(5), Te(5)-In(3)-Te(2) 116.88(7), Te(5)-In(3)-Te(3) 117.15(7), Te(2)-In(3)-Te(3) 113.00(6), Te(5)-In(3)-Te(7) 115.73(7), Te(2)-In(3)-Te(7) 94.70(5), Te(3)-In(3)-Te(7) 95.09(5).

kantenverknüpfte „InTe₄“-Tetraeder beschrieben werden; jeder Tetraeder hat jeweils eine Kante mit den beiden anderen Tetraedern gemeinsam. Die In-Te_{term}-Abstände reichen von 2.685(2) bis 2.692(2) Å; die In-(μ₂-Te)-Abstände liegen zwischen 2.802(2) und 2.824(2) Å, die In-(μ₃-Te)-Abstände zwischen 2.881(2) und 2.907(2) Å. Alle „InTe₄“-Tetraeder sind verzerrt und weisen Te-In-Te-Winkel zwischen 94.16(5) und 120.56(7)° auf. Diese Ver-

[*] Prof. J. A. Ibers, C.-W. Park, R. J. Salm
Department of Chemistry, Northwestern University
Evanston, IL 60208-3113 (USA)
Telefax: Int. + 708/491-7713
E-mail: ibers@chem.nwu.edu

** Diese Arbeit wurde von der U.S. National Science Foundation (Grant CHE 92-24469) gefördert.

längerung der In-Te-Bindungen mit zunehmender Koordinationszahl des Te-Atoms findet man auch bei verwandten Verbindungen. Der „InTe₄“-Tetraeder ist zum Beispiel in Na₅InTe₄^[25] enthalten; die InTe_{term}-Abstände liegen dort in einem Bereich von 2.758(2) bis 2.811(2) Å, und die Te-In-Te-Winkel entsprechen alle fast dem Tetraederwinkel. Die In-(μ_2 -Te)-Bindungslängen in [NBu₄]₂[In₂Te₄]^[26] und in Na₅In₂Te₆^[25] liegen zwischen 2.786(2) und 2.814(2) Å bzw. zwischen 2.818(5) und 2.836(5) Å. Das „In₄Te₄“-Cubangerüst findet man in [Cp(CO)₃Mo]₄In₄Te₄^[27]; in dieser Verbindung liegen die In-(μ_3 -Te)-Abstände zwischen 2.839(1) und 2.989(1) Å.

Experimentelles

Ga₂Te₃ und In₂Te₃ wurden durch Verschmelzen der Elemente im entsprechenden Molverhältnis unter Inertgas hergestellt und vor der Verwendung fein gemahlen.

1: NH₃ (ca. 60 mL) wurde in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kolben kondensiert, der [18]Krone-6 (528 mg, 2.0 mmol) und K (80 mg, 2.0 mmol) enthielt, und die resultierende blaue Lösung wurde 30 min bei -78 °C gerührt. Ga₂Te₃ (522 mg, 1 mmol) wurde dann in den Kolben gegeben, und das Gemisch wurde 2 d gerührt, was eine hellbraune Lösung ergab. NH₃ wurde bei Raumtemperatur verdampft und CH₃CN (30 mL) zum Rückstand gegeben. Die resultierende Lösung wurde filtriert. Das Filtrat wurde mit Et₂O (80 mL) überschichtet, und nach 5 d erhielt man gelbe Plättchen von 1 (110 mg, 10% Ausbeute bezogen auf Te).

Röntgenstrukturanalyse: C₂₈H₅₄GaK₃N₂O₁₂Te₃; Kristallabmessungen 0.04 × 0.16 × 0.23 mm; monoklin C2/m; $a = 24.469(5)$, $b = 14.073(3)$, $c = 12.875(3)$ Å, $\beta = 97.47(3)$ °, $V = 4369(2)$ Å³; $T = 113$ K; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.784$ g cm⁻³; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; $\theta_{\text{max.}} = 120.6$ °; $\text{CuK}\alpha$; $\lambda(\text{K}\alpha_1) = 1.540562$ Å; ω -2θ-Scan; 11538 gemessene Reflexe, 3342 unabhängige Reflexe, die alle für die Verfeinerung verwendet wurden; Lorentz-Polarisationskorrektur und Absorptionskorrektur (analytisches Verfahren), $\mu = 192$ cm⁻¹, min./max. Transm. = 0.065/0.446; Lösung durch Direkte Methoden [28], Kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen F^2 mit voller Matrix [29], 228 Parameter, anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome; Wasserstoffatome wurden vor dem letzten Verfeinerungsschritt an berechneten Positionen eingefügt; eines der CH₃CN-Solvatsmoleküle ist fehlgeordnet; seine Elektronendichte wurde durch Verwendung der SQUEEZE-Subroutine [30] des PLATON-Softwarepaketes [31] berücksichtigt; $R_1 = 0.080$; $wR_2 = 0.177$; maximale Restelektronendichte = 1.03 e Å⁻³.

2: NH₃ (ca. 60 mL) wurde in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kolben kondensiert, der [2.2.2]Cryptand (753 mg, 2 mmol) und K (80 mg, 2.0 mmol) enthielt, und die resultierende blaue Lösung wurde 30 min bei -78 °C gerührt. In₂Te₃-Pulver (613 mg, 1.0 mmol) wurde dann in den Kolben gegeben, und das Gemisch wurde 2 d gerührt, was eine rotbraune Lösung ergab. NH₃ wurde bei Raumtemperatur verdampft und CH₃CN (15 mL) zum Rückstand gegeben. Die resultierende Lösung wurde filtriert, und NEt₄Br (473 mg, 2.5 mmol) in CH₃CN (15 mL) wurde zu dem Filtrat gegeben. Die Lösung wurde mit Et₂O (90 mL) überschichtet, und man erhielt orangefarbene Nadeln von 1 (180 mg, 22% Ausbeute bezogen auf Te).

Röntgenstrukturanalyse: C₄₂H₁₀₈In₅N₅O₁₀Te₃; 0.58 × 0.12 × 0.049 mm; monoklin P2₁/n, $a = 12.419(6)$, $b = 23.005(9)$, $c = 24.171(10)$ Å, $\beta = 104.210(14)$ °, $V = 6694(5)$ Å³; $T = 113$ K; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.911$ g cm⁻³; Picker-Diffraktometer; $\theta_{\text{max.}} = 49.5$ °; MoK α ; $\lambda(\text{K}\alpha_1) = 0.7093$ Å; ω -2θ-Scan; 13584 gemessene Reflexe, 11544 unabhängige Reflexe, von denen 11540 für die Verfeinerung verwendet wurden; Lorentz-Polarisationskorrektur und Absorptionskorrektur (analytisches Verfahren), $\mu = 40.4$ cm⁻¹, min./max. Transm. = 0.604/0.779; Lösung durch Direkte Methoden [28], Kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen F^2 mit voller Matrix [29], 244 Parameter, 21 Restraints, anisotrope Verfeinerung der In- und Te-Atome, isotrope Verfeinerung der anderen Nichtwasserstoffatome; $R_1 = 0.083$; $wR_2 = 0.180$; maximale Restelektronendichte = 2.27 e Å⁻³. Von den fünf unabhängigen NEt₄⁺-Ionen ist nur N(1)Et₄⁺ wohldefiniert; für dieses Kation wurden Wasserstoffatome an berechneten Positionen eingefügt. Die N-Atome und die vier α -C-Atome der vier anderen Kationen wurden als starre Tetraeder mit N-C-Bindungslängen von 1.50 Å und C-N-C-Winkel von 109.45° modelliert; die Lagen der β -C-Atome, die sich lokalisieren ließen, wurden so verfeinert, daß die α -C- β -C-Bindungslängen auf 1.50(3) Å festgelegt waren. Die Zahl der für die N(n)Et₄⁺-Ionen gefundenen β -C-Atome beträgt vier für $n = 2$, wobei jedoch zwei über zwei Lagen fehlgeordnet sind, vier für $n = 3$, keines für $n = 4$ und drei für $n = 5$. Einige der resultierenden Temperaturfaktoren sind übermäßig groß, wahrscheinlich weil das Modell isotrop schwinger starrer Gruppen unzureichend ist. Ein Et₂O-Kristallsolvatsmolekül ist um den Ursprung herum fehlgeordnet. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturerorschungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Eingegangen am 29. März 1995 [Z 7839]

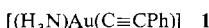
Stichworte: Galliumverbindungen · Indiumverbindungen · Metallate · Tellurverbindungen · Zintl-Phasen

- [1] C. J. Warren, D. M. Ho, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1646.
- [2] B. Eisenmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1693.
- [3] C. J. Warren, D. M. Ho, A. B. Bocarsly, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6416.
- [4] C. J. Warren, S. S. Dhingra, D. M. Ho, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2709.
- [5] C. J. Warren, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 780.
- [6] C. J. Warren, D. M. Ho, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 361.
- [7] R. C. Burns, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4433.
- [8] S. S. Dhingra, R. C. Haushalter, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2735.
- [9] W. S. Sheldrick, H.-J. Häusler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *557*, 105.
- [10] W. S. Sheldrick, H.-J. Häusler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *557*, 98.
- [11] W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *562*, 23.
- [12] W. S. Sheldrick, J. Kaub, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *535*, 179.
- [13] J.-H. Liao, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 431.
- [14] H. M. Haendler, D. Mootz, A. Rabenau, G. Rosenstein, *J. Solid State Chem.* **1974**, *10*, 175.
- [15] W. Milius, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 990.
- [16] C. Stergiou, P. J. Rentzepis, *Z. Kristallogr.* **1985**, *172*, 111.
- [17] J.-H. Chou, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1001.
- [18] W. Milius, A. Rabenau, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 243.
- [19] C.-W. Park, R. J. Salm, J. A. Ibers, *Can. J. Chem.* **1995**, im Druck.
- [20] B. Eisenmann, R. Zagler, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 1079.
- [21] J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 383.
- [22] F. Alapini, J. Flahaut, M. Guittard, S. Jaulmes, M. Julien-Pouzol, *J. Solid State Chem.* **1979**, *28*, 309.
- [23] B. Eisenmann, A. Hofmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 145.
- [24] B. Krebs, W. Hamann, *J. Less-Common Metals* **1988**, *137*, 143.
- [25] B. Eisenmann, A. Hofmann, R. Zagler, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 8.
- [26] C. J. Warren, S. S. Dhingra, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *J. Solid State Chem.* **1994**, *112*, 340.
- [27] K. Merzweiler, F. Rudolph, L. Brands, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 470.
- [28] G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), Oxford University, London, **1985**, S. 175–189.
- [29] G. M. Sheldrick, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, im Druck.
- [30] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 194.
- [31] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C34.

Ein Gold(I)-[2]Catenan**

D. Michael P. Mingos*, John Yau, Stephan Menzer und David J. Williams

Kürzlich haben wir einige lineare Gold(I)-Komplexe mit Stickstoff-Donor-Liganden^[1–3] vorgestellt, die sehr labil und damit ideale Ausgangsverbindungen für die Synthese weiterer Goldkomplexe und Organogoldverbindungen sind. Wird [Au(NH₃)₂]⁺^[2] mit PhC≡CH umgesetzt, so erhält man in ausgezeichneter Ausbeute die farblose kristalline Verbindung 1, die



durch Elementaranalyse und IR-Spektroskopie charakterisiert wurde. Wird die Reaktion mit tBuC≡CH durchgeführt, erhält man eine gelbe Verbindung, und die Elementaranalyse zeigt, daß die Amminliganden nicht mehr an das Gold koordiniert sind. Diese Verbindung läßt sich am besten als [Au(C≡CtBu)]_n

[*] Prof. D. M. P. Mingos, Dr. S. Menzer, J. Yau, Dr. D. J. Williams
Chemistry Department
Imperial College of Science, Technology and Medicine
GB-London SW7 2AY (Großbritannien)
Telefax: Int. +171/594-5804

[**] Diese Arbeit wurde von British Petroleum und dem Engineering and Physical Science Research Council gefördert.