

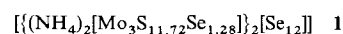
# Hydrothermale Synthese von $\{[(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_{11.72}\text{Se}_{1.28}]]_2[\text{Se}_{12}]\}$ mit neuartigem $\text{Se}_{12}$ -Ring\*\*

Richard A. Stevens, Casey C. Raymond und Peter K. Dorhout\*

Cluster mit  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ -Einheiten haben seit ihrer Entdeckung<sup>[1]</sup> zu weiteren Untersuchungen angeregt. Elektronenarme, dreikernige Molybdänchalkogenide, insbesondere -sulfide, interessieren besonders wegen ihrer Fähigkeit zur Hydrodesulfurierung<sup>[2]</sup>. So haben innovative Arbeiten zu dreikernigen Molybdänpolychalkogeniden auch zu mehreren neuen „Polymeren“ geführt:  $[\text{Mo}_9\text{Se}_{40}]^{8-}$ ,  $[\text{Mo}_3\text{Se}_{18}]^{2-}$ ,  $[\text{Mo}_{12}\text{Se}_{56}]^{12-}$ ,  $[\text{Mo}_3\text{S}_{15}]^{2-}$  und  $[\text{Mo}_6\text{Se}_{27}]^{6-}$ <sup>[3, 4]</sup>. Wir berichten hier über die Herstellung eines neuartigen gewinkelten  $\text{Se}_{12}$ -Ringes, der durch  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ -Cluster über Interchalkogen-Wechselwirkungen stabilisiert ist. Diese neue Form des Selen fügt sich in die  $Q_n$ -Sequenz der homoatomigen Ringstrukturen des Schwefels ( $\text{S}_8$ ,  $\text{S}_{10}$ ,  $\text{S}_{12}$ , ...  $\text{S}_{20}$ ) ein<sup>[5]</sup> ( $Q$  = Chalkogen).

Große Polyselen- und Polytellurringe sind bereits als Bestandteile von Metallkomplexen untersucht worden<sup>[6, 7]</sup>. Beispielsweise ist seit der Isolierung eines  $\text{Se}_8^{2+}$ -Ringes in  $[\text{Se}_8][\text{AlCl}_4]_2$  bekannt, daß Selen- und Tellur-Ionen komplizierte Ringe bilden können<sup>[8]</sup>. Kanatzidis et al. wiesen in  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Se}_{11}]$  isolierte  $\text{Se}_{11}^{2-}$ -Ringe nach; sie bestanden aus zwei  $\text{Se}_5^{2-}$ -Ionen und einem  $\text{Se}^{2+}$ -Verbindungsglied und bildeten einen Cluster aus eckenverknüpften (spirocyclischen) „cyclohexanartigen“ Selenringen<sup>[9]</sup>. Erst kürzlich berichteten Sheldrick et al. über die Struktur von  $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ , das sowohl ein zweidimensionales  $4^4$ -Netzwerk aus  $\text{Te}_6^{3-}$ -Ionen als auch diskrete  $\text{Te}_8$ -Ringe enthält<sup>[7]</sup>.

Die Synthese der oben genannten Polychalkogenverbindungen gelang entweder durch Reaktion der Elemente mit einem Oxidationsmittel bei mäßiger Temperatur<sup>[8]</sup> – im Falle der Polyselenid-Ionen mit einem milden Oxidationsmittel<sup>[9]</sup> – oder methanothermisch, ebenfalls aus den Elementen<sup>[10]</sup>. Wir hatten durch hydrothermale Reaktion bereits große Polysulfidcluster erhalten<sup>[4, 11]</sup> und konnten auf diesem Weg nun die Titelverbindung 1 herstellen.



Die hydrothermale Reaktion von  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  mit  $\text{A}_2\text{S}_x$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$ ;  $x = 2-6$ ) lieferte stets eine neue Phase von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{11}$ . Beim Ersatz des Polysulfidsalzes durch  $\text{A}_2\text{Se}_x$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$ ;  $x = 2-4$ ) entstanden vorwiegend metallisches Selen, metallisches Molybdän und zudem einige lösliche Polychalkogenide. Erst mit dem neuen Heteropolychalkogenidsalz  $\text{Na}_2\text{S}_3\text{Se}_3$ <sup>[12]</sup>, dessen Redoxpotential zwischen dem des Polysulfids und dem des Polyselenids<sup>[13, 14]</sup> liegt, konnten wir das Redoxsystem richtig abstimmen, und wir erhielten Verbindung 1.

Die Festkörperstruktur von 1 ist in Abbildung 1 und 2 gezeigt<sup>[15, 16]</sup>. Man erkennt Doppelschichten (AB-Packung) aus

[\*] Prof. Dr. P. K. Dorhout, R. A. Stevens, C. C. Raymond  
Department of Chemistry  
Colorado State University  
Fort Collins, CO 80523 (USA)  
Telefax: Int. + 303/491-1801  
E-mail: PKD@LAMAR.COLOSTATE.EDU

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund, verwaltet von American Chemical Society, und von der Research Corporation, Cottrell Fellowship, gefördert. Wir danken C. M. Zelenski (EDS), S. M. Miller (Kristallstrukturanalyse) und Dr. H. Murray, Exxon Research (Molybdänverbindungen).

- Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 737; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 620; d) A. W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H.-J. Kraus, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5479; e) R. G. Ball, F. Edelmann, G.-Y. Kiel, J. Takats, *Organometallics* **1986**, 5, 829; f) F. Edelmann, G.-Y. Kiel, J. Takats, A. Vasudevamurphy, M.-Y. Yeung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 296; g) F. Edelmann, J. Takats, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 344, 351; h) S. T. Astley, J. Takats, *ibid.* **1989**, 363, 167; i) J. Heck, G. Rist, *ibid.* **1988**, 342, 45; j) M. Airolidi, G. Deganello, G. Gennaro, M. Moret, A. Sironi, *Organometallics* **1993**, 12, 3964; k) J. J. Schneider, U. Denninger, O. Heinemann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 592.
- [3] a) M. R. Churchill, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 190; b) M. R. Churchill, P. H. Bird, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 1793; c) M. R. Churchill, J. Wormald, *ibid.* **1970**, 9, 2239; d) D. F. Hunt, J. W. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7198; e) P. Mues, R. Benn, C. Krüger, Y.-H. Tsay, E. Vogel, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 879; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 868; f) E. E. Bunel, L. Valle, N. L. Jones, P. J. Carroll, C. Barra, M. Gonzalez, N. Munoz, G. Visconti, A. Aizman, J. M. Manriquez, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6596.
- [4] a) K. Jonas, W. Rüssler, C. Krüger, E. Raabe, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 928; b) A. R. Kudinov, P. V. Petrovskii, Yu. T. Struchkov, A. I. Yanovskii, M. I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 421, 91; c) C. Bonifaci, A. Cecon, A. Gambaro, P. Ganis, S. Santi, G. Valle, A. Vanzo, *Organometallics* **1993**, 12, 4211; d) C. Bonifaci, A. Cecon, A. Gambaro, P. Ganis, S. Santi, A. Vanzo, *ibid.* **1995**, 14, 2430; e) C. Bonifaci, A. Cecon, A. Gambaro, P. Ganis, S. Santi, G. Valle, A. Vanzo, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 492, 35; f) R. Winter, D. T. Pierce, W. E. Geiger, T. J. Lynch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1949.
- [5] a) B. F. Rush, V. M. Lynch, J. J. Lagowski, *Organometallics* **1987**, 6, 1267; b) B. F. Rush, J. J. Lagowski, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 386, 37; c) K. Jonas, *ibid.* **1990**, 400, 165.
- [6] a) R. A. Bauer, E. O. Fischer, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 24, 737; b) M. J. Begley, S. G. Puntambekar, A. H. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1251.
- [7] Der *syn-faciale* Komplex  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{L})]$  ( $\text{L}$  = Anthracen, Tetracen) sollte – auch wenn er nicht exakt den Komplexen vom Typ C entspricht – nicht unerwähnt bleiben: In dieser Verbindung überbrücken die beiden (äquivalenten)  $\eta^3$ -gebundenen Eisenatome jeweils zwei aromatische Ringe [6].
- [8] S. Sun, L. K. Yeung, D. A. Sweigart, T.-Y. Lee, S. S. Lee, Y. K. Chung, S. R. Switzer, R. D. Pike, *Organometallics* **1995**, 14, 2613.
- [9] S. Sun, C. A. Dullaghan, D. A. Sweigart, unveröffentlicht.
- [10] Anders als bei 1 führt die Reduktion von  $[\text{Mn}(\text{monoaren})(\text{CO})_3]^+$  zur irreversiblen Bildung von dimeren Produkten; in einem Fall wurde allerdings ein kurzlebiger  $\eta^4$ -Dien nachgewiesen: a) M. V. Gaudet, A. W. Hanson, P. S. White, M. J. Zaworotko, *Organometallics* **1989**, 8, 286; b) R. L. Thompson, S. J. Geib, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8961; c) C. C. Neto, C. D. Baer, Y. K. Chung, D. A. Sweigart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 816.
- [11] R. L. Thompson, S. Lee, A. L. Rheingold, N. J. Cooper, *Organometallics* **1991**, 10, 1657.
- [12] Die Kristallstrukturen von 3, 8 und 9 wurden mit einem Siemens-P4-Diffraktometer bestimmt. Datensammlung bei 25 °C,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Verfeinerung gegen  $F^2$  mit dem Programmpaket SHELXL 93. – 3: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 8.1706(10)$ ,  $b = 13.001(2)$ ,  $c = 13.5349(13)$  Å,  $\beta = 105.113(8)^\circ$ ,  $V = 1388.0(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.809 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.839 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\theta$ -Bereich 2.21–25.99°, 200 Variable verfeinert mit 2714 unabhängigen Reflexen ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R = 0.0378$ ,  $wR2 = 0.0917$ ,  $\text{GOF} = 0.968$ . – 8: triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 6.6830(10)$ ,  $b = 8.9370(10)$ ,  $c = 12.658(2)$  Å,  $\alpha = 102.90(1)^\circ$ ,  $\beta = 101.15(1)^\circ$ ,  $\gamma = 109.62(1)^\circ$ ,  $V = 663.8(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.831 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 2.060 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\theta$ -Bereich 2.55–30.00°, 190 Variable verfeinert mit 3830 unabhängigen Reflexen ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R = 0.0417$ ,  $wR2 = 0.0917$ ,  $\text{GOF} = 0.876$ . – 9: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 13.225(2)$ ,  $b = 13.050(2)$ ,  $c = 14.495(2)$  Å,  $\beta = 97.857(12)^\circ$ ,  $V = 2478.1(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.654 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.174 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\theta$ -Bereich 1.96–25.00°, 322 Variable verfeinert mit 4363 unabhängigen Reflexen ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R = 0.0518$ ,  $wR2 = 0.1244$ ,  $\text{GOF} = 0.919$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [13] M. R. Churchill, K. N. Amoh, H. J. Wasserman, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1609.
- [14] a) J. W. Hull, W. L. Gladfelter, *Organometallics* **1984**, 3, 605; b) H. Schäufele, D. Hu, H. Pritzkow, U. Zenneck, *ibid.* **1989**, 8, 396; c) R. Boese, A. Stanger, P. Stellberg, A. Shazar, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1500; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1475; d) J. O. Albright, L. D. Brown, S. Datta, J. K. Kouba, S. S. Wreford, B. M. Foxman, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5518; e) J. D. Protasiewicz, P. A. Bianconi, I. D. Williams, S. Liu, C. P. Rao, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4134.
- [15] J. R. Morton, K. F. Preston, *J. Magn. Reson.* **1978**, 30, 577.
- [16] Der Benzothiophen-Dimetallkomplex ist besonders interessant, da in der erhaltenen Verbindung ein in die S-C(Aryl)-Bindung eingeschobenes Manganatom vorliegt: C. A. Dullaghan, S. Sun, G. B. Carpenter, B. Weldon, D. A. Sweigart, *Angew. Chem.* **1996**, 108, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, im Druck.
- [17] M. A. Bennett, T. W. Matheson, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 175, 87.

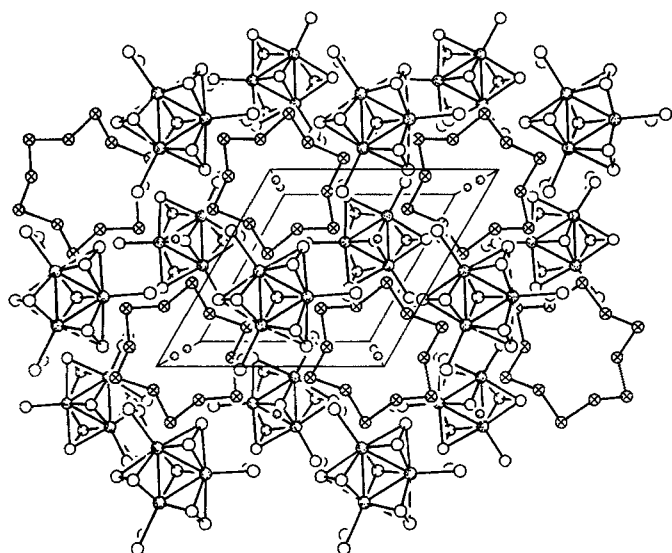


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall; Ansicht entlang der *c*-Achse [15]. Zur besseren Übersicht ist nur die halbe Zelle gezeigt; ○: Mo, ◦: S, ⊗: Se. Die Se-Se-Bindungen innerhalb des Se<sub>12</sub>-Ringes sind nahezu gleich lang: 2.335(2) und 2.327(2) Å. Die internen Se-Se-Se-Winkel alternieren zwischen 105.14(4) und 102.94(7)°; ihre Größe ist mit derjenigen in Se<sub>8</sub>- und Te<sub>8</sub>-Ringen [7] vereinbar. Die Struktur ist vereinfacht: [Mo<sub>3</sub>S<sub>13</sub>] statt [Mo<sub>3</sub>S<sub>11.72</sub>Se<sub>1.28</sub>].

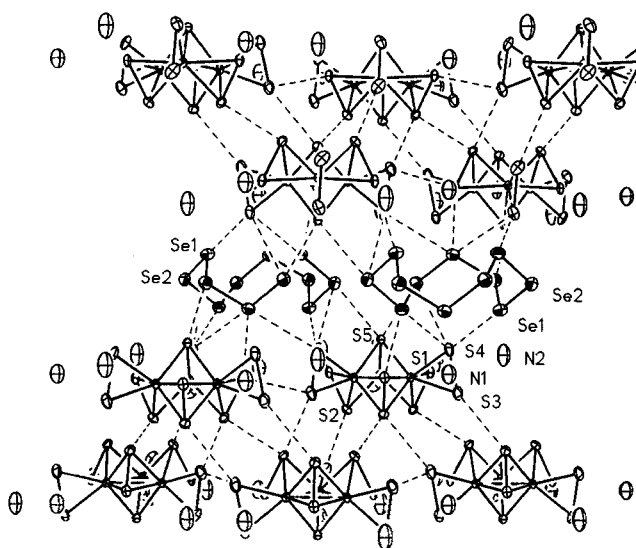


Abb. 2. Struktur von **1** im Kristall; Ansicht entlang der *a*-Achse [15]. Eingezeichnet sind einige Se-S-Wechselwirkungen (gestrichelt). Die anisotropen thermischen Ellipsoide der Mo- und Se-Atome sind schraffiert. Die S- und N-Atome sind Achsenellipsoide. Einige ausgewählte Abstände zur Chalkogen-Chalkogen-Wechselwirkung [Å]: Wechselwirkung zwischen Clustern aus Schicht A und Clustern aus Schicht B: S2-S2: 3.207(3); S2-S3 3.507(3); Wechselwirkung zwischen Clustern aus der gleichen Schicht: S1-S3 3.466(3); Cluster-Ring-Wechselwirkungen: S1-Se1 3.331(3); S4-Se1 3.754(3) und 3.492(3); S4-Se2 3.472(3); S5-Se2 3.544(3). Die Struktur ist vereinfacht: [Mo<sub>3</sub>S<sub>13</sub>] statt [Mo<sub>3</sub>S<sub>11.72</sub>Se<sub>1.28</sub>].

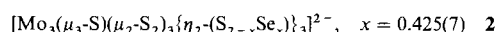
dreikernigen Molybdänclustern, die D<sub>3d</sub>-Ringe aus zwölf Se-Atomen umgeben. In den einzelnen Schichten aus Molybdänclustern findet sich ein erster Typ eines Ammonium-Ions (N1) (Abb. 2). Ein zweiter Typ (N2) liegt, zentriert auf die andere dreizählige Achse der Elementarzelle, ober- und unterhalb der Molybdäncluster. Die Packung führt insgesamt zu sehr komplizierten Wechselwirkungen zwischen den anionischen Clustern und den neutralen Se<sub>12</sub>-Ringen (Abb. 2). In Tabelle 1 sind Atomkoordinaten zusammengestellt.

Tabelle 1. Atomkoordinaten, *U*(eq) (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) und relative Besetzungsfaktoren (SOF) für **1**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)	SOF
N(1)	0.3333	0.6667	0.1236(7)	66(6)	
N(2)	0.0	0.0	0.1467(7)	54(5)	
Mo	0.6606(1)	0.1768(1)	0.1612(1)	15(1)	
S(1)	0.3799(2)	0.0572(2)	0.1570(1)	20(1)	
S(2)	0.8459(2)	0.3247(2)	0.2202(1)	22(1)	
S(3)	0.6386(14)	0.9295(14)	0.1850(4)	34(2)	0.786(7)
S(4)	0.6537(19)	0.9736(21)	0.1123(6)	29(3)	0.789(6)
S(5)	0.6667	0.3333	0.0978(1)	17(1)	
Se(1)	0.9616(1)	0.2332(1)	0.0451(1)	38(1)	
Se(2)	0.7372(1)	0.1506(1)	0.0030(1)	38(1)	
Se(3)	0.6579(19)	0.9417(22)	0.1905(6)	24(3)	0.214(7)
Se(4)	0.6683(29)	0.9788(34)	0.1099(9)	27(5)	0.211(7)

Die neutralen Se<sub>12</sub>-Ringe erinnern an die allotrope S<sub>12</sub>-Modifikation des Schwefels<sup>[17]</sup>. Bis jetzt waren als größte, neutrale Selenringssysteme nur Se<sub>8</sub>-Ringe<sup>[18]</sup> und *n*-gliedrige (6 ≤ *n* ≤ 12) S<sub>*x*</sub>Se<sub>*y*</sub>-Ringe bekannt<sup>[19]</sup>. (Natürlich gibt es noch das graue Selen, das man als „unendlich“ lange Kette aus Se-Atomen auffassen kann<sup>[20]</sup>.)

Anders als bei früheren Strukturanalysen<sup>[4, 11]</sup> ließ sich der [Mo<sub>3</sub>Q<sub>13</sub>]<sup>2-</sup>-Teil von **1** nur schlecht verfeinern (Q = S, Se). Möglicherweise hatten sich während der Reaktion von MoS<sub>4</sub><sup>2-</sup> mit dem Heteropolychalkogenidsalz in wässriger Lösung sowohl S<sub>2</sub><sup>2-</sup>- als auch Se<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Ionen gebildet<sup>[14]</sup>. Bis auf die Atome S3 und S4 (die „Paddel“ des Clusters) konnte die Position aller Schwefelatome jedoch gut verfeinert werden. Dieses Ergebnis ist konsistent damit, daß der [Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub>]<sup>4+</sup>-Kern gerade an diesen Positionen relativ leicht substituiert werden kann<sup>[21]</sup>. Wir verfeinerten nun den Faktor für den relativen Besetzungsgrad dieser beiden Plätze durch Schwefel und Selen mit einem passenden Modell<sup>[22]</sup>. Anhand der Verfeinerung läßt sich der Cluster am besten durch die Formel **2** wiedergeben.



Unser neues Heteropolychalkogenid-Ion S<sub>3</sub>Se<sub>3</sub><sup>2-</sup> führt somit durch hydrothermale Reaktion zu einer neuen, neutralen Form des Selen; die Se<sub>12</sub>-Ringe in **1** sind eng von einem Netzwerk aus Molybdänpolychalkogenid-Clustern und Ammonium-Ionen umgeben.

### Experimentelles

Die Titelverbindung **1** wurde durch Versetzen von 0.131 g (0.5 mmol) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> und 0.381 g (1.0 mmol) Na<sub>2</sub>S<sub>3</sub>Se<sub>3</sub> in 500 µL entgastem Wasser in einer evakuierten, abgeschmolzenen Ampulle aus Quarzglas hergestellt. Die Reaktion fand unter Eigendruck bei 150 °C innerhalb von 100 h statt. Der Inhalt der Ampulle wurde filtriert; der verbleibende Feststoff wurde mit entionisiertem Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Da Reflexe anderer Stoffe im Pulverdiffraktogramm des festen Produktes fehlten, wurde auf eine nahezu quantitative Ausbeute geschlossen. Allerdings wurden etwas pulveriges Selen und Molybdän gefunden. Elementaranalyse: (EDS): Ber. für H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>23.44</sub>Se<sub>14.56</sub>: Mo 22.58%, S 29.48%, Se 45.11%; Gef.: Mo 22.53%, S 29.77%, Se 44.71%.

Eingegangen am 14. Juni 1995 [Z 8093]

**Stichworte:** Hydrothermale Reaktionen · Molybdänverbindungen · Polyselenide · Polysulfide · Selenringe

- [1] A. Müller, S. Sarkar, R. G. Bhattacharyya, S. Pohl, M. Dartmann, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 564–565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 535–536; A. Müller, R. G. Bhattacharyya, B. Pfefferkorn, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 778–780; A. Müller, S. Pohl, M. Dartmann, J. P. Cohen, J. Bennett, R. M. Kirchner, *Z. Naturforsch. B* **1979**, 34, 434–436.
- [2] A. Müller, *Polyhedron* **1986**, 5, 323–340; A. Müller, E. Diemann, A. Branding, F. W. Baumann, M. Breyse, M. Vrinat, *Appl. Catal.* **1990**, 62, L13–L17; A. Müller, R. Jostes, F. A. Cotton, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 921–929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 875–882.

- [3] J.-H. Liao, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 431–439; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7400–7402; J.-H. Liao, J. Li, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2658–2670.
- [4] C. C. Raymond, P. K. Dorhout, S. M. Miller, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2703–2704.
- [5] R. S. Laitinen, P. Pekonen, R. J. Suontamo *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 1–62.
- [6] M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 223–226; M. G. Kanatzidis, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, *10*, 161–195.
- [7] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 490–491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 450–451.
- [8] R. K. McMullen, D. J. Prince, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1749–1753.
- [9] M. G. Kanatzidis, S.-P. Huang, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4667–4669.
- [10] W. S. Sheldrick, H. G. Braunbeck, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1397–1401.
- [11] Eine neue polytype Form von  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2\text{S}_{13}]$  hat eine monokline Zelle:  $Pm$ ;  $a = 5.694(2)$ ,  $b = 18.907(7)$ ,  $c = 9.899(4)$  Å,  $\beta = 106.47(3)^\circ$ .
- [12]  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{Se}_3$  wurde aus den Elementen in flüssigem Ammoniak hergestellt. Durch Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) wurde ein kongruenter Schmelzpunkt bei  $330^\circ\text{C}$  ermittelt; das neue Salz ist also phasenrein. Chemisch verknüpfte Reduktions-/Oxidationswellen traten bei  $-0.74$  und  $-0.17$  (gegen SHE) auf.
- [13] S. Licht, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 2971–2975.
- [14] S. Licht, F. Forouzan, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 1546–1551.
- [15] Kristallstrukturanalyse an einem schwarzen, hexagonalen Plättchen von **1**: trigonal,  $P\bar{3}c1$ ,  $a = b = 10.207(1)$ ,  $c = 28.351(3)$  Å,  $V = 2558.0(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 3.288 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 2300$ . An einem Siemens-P4-Diffraktometer ( $23^\circ\text{C}$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung) wurden 3673 Reflexe gesammelt ( $\theta$ -2 $\theta$ -Scans,  $4.6$ – $50^\circ$ ,  $2\theta$ -Bereich),  $m = 12.76 \text{ mm}^{-1}$ ; semiempirische Absorptionskorrektur durch  $\theta$ -Scans). Mit 1496 unabhängigen Reflexen ( $R_{\text{int}} = 0.0649$ ,  $1103$ ,  $I \geq 2\sigma(I)$ ) wurden mit dem Verfeinerungsprogramm SHELX-93 [16] 83 Parameter verfeinert;  $|F^2|$ :  $R_1 = 0.0401$ ,  $R_{w2} = 0.0975$ ,  $\text{GOF} = 1.005$ . Die beiden Chalcogen-Positionen Q3 und Q4 wurden jeweils auf zwei unterschiedliche, jedoch voneinander abhängige Positionen verfeinert, und zwar unter Annahme der entsprechenden Bindungslängen von Se und S. Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59064 angefordert werden.
- [16] G. M. Sheldrick, in Vorbereitung.
- [17] M. Schmidt, E. Wilhelm, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 964–965.
- [18] P. Cherin, P. Unger, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 313–317.
- [19] J. Weiss, W. Bachtler, *Z. Naturforsch. B* **1973**, *28*, 523–524; R. Steudel, R. Laitinen, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *102*, 177–198; R. Steudel, M. Pridöhl, H. Hartl, I. Brüdgam, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1589–1596.
- [20] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, New York, **1984**, S. 887.
- [21] V. P. Fedin, M. N. Sokolov, Y. V. Mironov, B. A. Kolesov, S. V. Tkachev, V. Y. Fedorov, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *167*, 39–45.
- [22] J. C. Bollinger, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1859–1867; detaillierte Beschreibung des Modells zur Positionskorrelation: C. C. Raymond, P. K. Dorhout, in Vorbereitung.

## $\text{Te}_8^{4+}$ , ein würfelförmiges Polykation in der Struktur von $\text{Te}_8(\text{VOCl}_4)_2$ \*\*

Johannes Beck\* und Gunter Bock

Die Vielfalt der allotropen Formen der leichteren Gruppenhomologen Schwefel und Selen zeigt das Element Tellur nicht; von ihm ist bei Normalbedingungen nur eine stabile Modifikation bekannt. Erst kürzlich wurden auch neutrale, achtegliedrige Tellurringe im Polytellurid  $\text{Cs}_3\text{Te}_2$  entdeckt<sup>[1]</sup>. Demgegenüber steht die außerordentlich reichhaltige Strukturchemie der Tellur-Polyanionen<sup>[2]</sup> und Tellur-Polykationen<sup>[3]</sup>. Tellur-Polykationen

können durch gezielte Oxidation des Elements oder durch Lewis-Säure-Base-Reaktionen mit Tellursubhalogeniden und geeigneten Halogenidionenacceptoren erhalten werden. Bisher wurden die Ionen  $\text{Te}_4^{2+}$ <sup>[4]</sup>,  $\text{Te}_6^{2+}$ <sup>[5]</sup>,  $\text{Te}_6^{4+}$ <sup>[6]</sup>,  $[\text{Te}_7^{2+}]_n$ <sup>[7]</sup> und  $\text{Te}_8^{2+}$ <sup>[8]</sup> charakterisiert. Die Halogenide und Halogenidoxide der Elemente der 5. Nebengruppe, Niob und Tantal, erwiesen sich als geeignete Lewis-Säuren, deren schwach basische Anionen Tellur-Polykationen stabilisieren können, z.B. in  $\text{Te}_4^{2+}(\text{Nb}_2\text{OCl}_{10}^{2-})$ <sup>[9]</sup>,  $\text{Te}_4^{2+}(\text{TaCl}_6^-)_2$ <sup>[10]</sup> oder  $\text{Te}_7^{2+}(\text{NbOX}_4^-)(\text{X}^-)$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )<sup>[11]</sup>. Wir erweiterten diese Reaktionen auf das Chloridoxid des fünfwertigen Vanadiums. Durch Reaktion von elementarem Te mit  $\text{VOCl}_3$  in einem Temperaturgefälle von  $190$  nach  $170^\circ\text{C}$  bildet sich **1** in Form von schwarzen, stäbchenförmigen Kristallen.



Eine Kristallstrukturanalyse<sup>[12]</sup> zeigt, daß **1** eindimensional-polymere  $\text{VOCl}_4^{2-}$ -Ketten und in Strängen angeordnete  $\text{Te}_8^{4+}$ -Ionen enthält. Die  $\text{VOCl}_4^{2-}$ -Ketten verlaufen entlang einer  $4_1$ -Schraubenachse, die Kationenstränge entlang einer  $4_2$ -Achse. Kationen- und Anionenstränge sind in der Struktur im Sinne einer tetragonalen Stabpackung angeordnet. Abbildung 1 zeigt

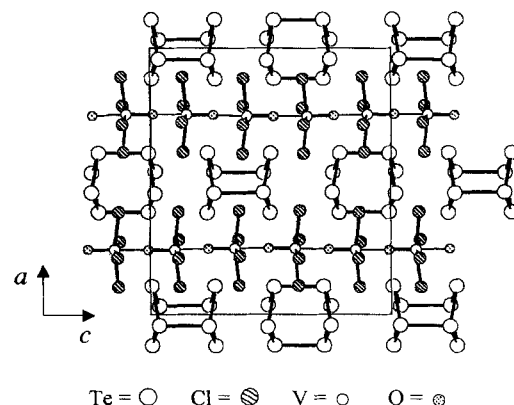


Abb. 1. Die Elementarzelle von **1** mit Blick entlang  $[010]$ .

die Elementarzelle von **1**; die Struktur des  $\text{Te}_8^{4+}$ -Polykations und ein Ausschnitt aus dem polymeren  $\text{VOCl}_4^{2-}$ -Ion sind in Abbildung 2 dargestellt. In den Anionensträngen liegen quadratisch-pyramidale, annähernd  $C_{4v}$ -symmetrische  $\text{VOCl}_4$ -Einheiten vor, die über die O-Atome zu linearen Ketten verknüpft sind. Die  $\text{VOCl}_4$ -Gruppen haben eine ekliptische Anordnung, die auch in der Struktur von  $\text{WOCl}_4$  auftritt<sup>[13]</sup>. Der kurze  $\text{V}=\text{O}$ -Abstand entspricht mit  $162 \text{ pm}$  einer Doppelbindung, der  $\text{V}\cdots\text{O}^{\text{II}}$ -Abstand mit  $205 \text{ pm}$  einer schwachen, koordinativen Bindung. Die V-Cl-Bindungslängen unterscheiden sich mit  $238$  bis  $240 \text{ pm}$  nur wenig. Daß die V-Zentren in **1** in der Oxidationsstufe  $+IV$  vorliegen, bestätigte eine magnetische Messung, die den erwarteten Paramagnetismus von einem ungepaarten Elektron pro V-Ion ergab. Die reziproke Suszeptibilität verläuft von  $76$  bis  $295 \text{ K}$  nahezu linear mit der Temperatur, die Curie-Weiß-Konstante beträgt  $+5 \text{ K}$  und das magnetische Moment  $1.84 \mu_B$ . Verbindung **1** enthält somit ein polymeres  $\frac{1}{2}[\text{VOCl}_4^{2-}]$ -Dianion. Dies wird durch den Vergleich der Bindungslängen mit denen in  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}][\text{VOCl}_4]$ <sup>[14]</sup> bestätigt, in dem ein monomeres, quadratisch-pyramidales  $\text{VOCl}_4$ -Ion mit idealer  $C_{4v}$ -Symmetrie vorliegt, das Vanadium in der Oxidationsstufe  $+v$  enthält. Die  $\text{V}=\text{O}$ -Bindungslänge von  $155 \text{ pm}$  und die V-Cl-Bindungslänge von  $226 \text{ pm}$  sind hier erwartungsgemäß deutlich kürzer als im polymeren  $\frac{1}{2}[\text{VOCl}_4^{2-}]$ -Ion von **1**.

[\*] Prof. Dr. J. Beck, Dr. G. Bock  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Gießen  
Telefax: Int. + 641/7 02-56 61  
E-mail: beck@beck.anorg.chemie.uni-giessen.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.