

Mitteilung über Interchalkogen-Verbindungen. II. Die Kristall- und Molekülstruktur von 8,8-Dichlor-1,2,3,4,5,6,7,8-heptathiatellur(IV)-ocan, Cl_2TeS_7 und von 8,8-Dibrom-1,2,3,4,5,6,7,8-heptathiatellur(IV)-ocan, Br_2TeS_7

VON JOHANNES WEISS UND MANFRED PUPP

Anorganisch Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Deutschland

(Eingegangen am 12. Mai 1972)

The structures of the two isomorphous compounds Cl_2TeS_7 and Br_2TeS_7 have been determined by X-ray methods. The compounds crystallize in the orthorhombic space group $Pmnb$, with $Z=4$. The cell constants for the chloride and bromide are: $a=8.817$, $b=9.033$, $c=13.305$ Å, and $a=8.858$, $b=9.479$, $c=13.344$ Å respectively. The structures have been refined by anisotropic least-squares methods to $R=0.031$ (chloride) and $R=0.053$ (bromide). The structure of the molecules is derived from S_8 by substituting one sulphur atom by the X_2Te group.

Einleitung

Hawes (1961) erhielt durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Tellur ein Produkt, aus dem er rote tellurhaltige Kristalle isolieren konnte, die isomorph mit dem rhombischen Schwefel waren. Die Lösungen dieser Kristalle waren unbeständig, und es war ihm nicht möglich, eine stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindung aus Schwefel und Tellur zu isolieren. Hawes nahm an, dass es sich um ein Gemisch aus S_8 -Ringen und TeS_7 -Ringen handelt, da er mit Zinn-tetraiodid eine der Additionsverbindung von S_8 mit SnJ_4 , $\text{SnJ}_4 \cdot 2\text{S}_8$, analoge, tellurhaltige Verbindung erhielt.

Cooper & Culka (1967) konnten in einem auf die gleiche Weise hergestellten Produkt die Existenz von TeS_7 massenspektroskopisch nachweisen.

Eigene Versuche zeigten, dass auch bei der Reaktion von TeCl_4 mit H_2S in Methylchlorid achtgliedrige Ringe der Zusammensetzung $\text{Te}_n\text{S}_{8-n}$ entstehen, wobei n auch grösser als 1 sein kann. Diese Verbindungen konnten aber auch hier nicht rein isoliert werden, sondern nur in Form von Mischkristallen mit S_8 . Es scheint danach, dass die Verbindungen $\text{Te}_n\text{S}_{8-n}$ in Lösung nicht stabil sind.

Zu stabilen Verbindungen gelangt man dagegen, wenn man anstelle von Te eine TeCl_2 - oder TeBr_2 -Gruppe in den Schwefel-Achtring einführt. Cl_2TeS_7 wurde erhalten durch Reaktion von TeCl_4 mit einem Rohsulfangemisch (Weiss & Pupp, 1970). Die gelb-braunen Kristalle sind recht beständig; sie sind lediglich etwas lichtempfindlich. Auf demselben Wege konnten wir auch die analoge Brom-Verbindung, Br_2TeS_7 , herstellen. Die etwas dunkleren Kristalle sind ebenfalls beständig, die Lichtempfindlichkeit ist geringer als bei der Chlor-Verbindung. Von beiden Verbindungen haben wir eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Experimentelles

Für die Aufnahmen brauchbare Kristalle wurden von beiden Verbindungen durch Umkristallisieren aus

reinem Schwefelkohlenstoff erhalten. Die Kristalle waren angenähert würfelförmig mit einer Kantenlänge von 0.07 mm beim Chlorid und 0.12 mm beim Bromid.

Die Intensitäten wurden mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer von Siemens vermessen (θ - 2θ -Abtastung, 5-Wert-Messung). Alle Reflexe, für die $I < 2,58 \cdot \sigma(I)$ war, wurden als nicht beobachtet angesehen.

Die beiden Verbindungen sind isomorph. Die systematischen Auslöschungen sind: $h0l$ für $h+1=2n+1$, $hk0$ für $k=2n+1$. Von den beiden danach möglichen Raumgruppen, $Pmnb$ und $P2_1nb$ konnte die acentrische, $P2_1nb$, aufgrund der Pattersonsynthese ausgeschlossen werden.

Der Kristall des Chlorids war für die Aufnahmen parallel $[110]$ montiert, er wurde 'monoklin' vermessen. Nach Umindizieren nach rhombisch wurden aus den $I(hkl)$ und $I(\bar{h}kl)$ jeweils die Mittelwerte gebildet.

Die Intensitäten wurden in der üblichen Weise korrigiert. Auf eine Absorptions- und Extinktions-Korrektur wurde verzichtet. Tabelle 1 enthält die kristallographischen Daten von Cl_2TeS_7 und Br_2TeS_7 .

Tabelle 1. Kristallographische Daten von Cl_2TeS_7 und Br_2TeS_7

Formel	Cl_2TeS_7	Br_2TeS_7
a	8,817 Å	8,858 Å
b	9,033	9,479
c	13,305	13,344
Z	4	4
Raumgruppe	$D_{2h}^{16}-Pmnb$	$D_{2h}^{16}-Pmnb$
ρ (röntg.)	2,65 g.cm ⁻³	2,82 g.cm ⁻³
V	1060 Å ³	1204 Å ³
Vermessener Bereich (2θ)	-66°	-60°
Strahlung	Mo $K\alpha$	Mo $K\alpha$
Anzahl der beob. unabh. Reflexe	1630	1100
Linearer Absorptionskoeffizient	46,4 cm ⁻¹	106,6 cm ⁻¹

Strukturbestimmung und Verfeinerung

In der Elementarzelle sind 4 Formeleinheiten X_2TeS_7 . Da die Symmetrie der Raumgruppe D_{2h}^{16} 8-zählig ist, musste das Molekül selbst ein Symmetrieelement be-

sitzen, wofür von den beiden vorhandenen, Symmetriezentrum und Spiegelebene, nur die Spiegelebene in Frage kam. Mindestens Tellur und ein Schwefelatom mussten auf dieser Spiegelebene sitzen, d.h. eine spezielle 4-zählige Lage einnehmen. Die Strukturbestimmung zeigte, dass auch die beiden Halogenatome diese 4-zählige spezielle Lage besetzen.

Sämtliche Atomkoordinaten vom Cl_2TeS_7 konnten einer 3d-Pattersonsynthese entnommen werden. Sie wurden zunächst mit Fouriersynthesen, dann nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Nach 4 Cyclen mit isotropen Temperaturfaktoren war der R -Wert 0,103. 4 Cyclen mit anisotropen Temperaturfaktoren verbesserten den R -Wert auf 0,031. Der Wert für die mittlere Änderung/Fehler war nach dem letzten Cyclus 0,0005, für die grösste Änderung/Fehler 0,0017.

Bei der Brom-Verbindung wurden direkt die bei der Chlor-Verbindung gefundenen Parameter in die Verfeinerung eingesetzt. Der R -Wert war hier nach 2 Cyclen mit isotropen Temperaturfaktoren 0,090, nach 4 weiteren Cyclen mit anisotropen Temperaturfaktoren 0,053. Mittlere Änderung/Fehler: 0,0006, grösste Änderung/Fehler: 0,0024.

Tabelle 2 enthält die Atomkoordinaten, Tabelle 3 die thermischen Parameter von Cl_2TeS_7 und Br_2TeS_7 .

Die Struktur der Chlorverbindung ist etwas genauer als die der Bromverbindung, d.h. R -Wert und Standardabweichungen in den Parametern und damit auch in den Abständen und Winkeln (Tabelle 4) sind bei der Chlorverbindung kleiner. Das rührt daher, dass bei der

Chlorverbindung der vermessene Bereich grösser war, und ausserdem durch die monokline Aufstellung die $I(hkl)$ und die $I(\bar{h}kl)$ vermessen wurden. Andererseits war der Kristall der Bromverbindung grösser, sodass sich hier bei grösserem linearen Absorptionskoeffizienten sicher die fehlende Absorptionskorrektur bemerkbar macht.

Tabelle 4. Bindungsabstände und Bindungswinkel im X_2TeS_7

Abstände (Å)	Cl_2TeS_7	Br_2TeS_7
Te—X(1)	2,400 (2)	2,556 (2)
Te—X(2)	2,536 (2)	2,700 (2)
Te—S(1)	2,455 (1)	2,466 (3)
S(1)—S(2)	2,011 (2)	2,015 (5)
S(2)—S(3)	2,069 (2)	2,066 (5)
S(3)—S(4)	2,047 (2)	2,056 (5)
Winkel (°)		
X(1)—Te—X(2)	166,90 (6)	169,46 (8)
X(1)—Te—S(1)	93,65 (4)	94,84 (9)
X(2)—Te—S(1)	78,07 (4)	78,45 (9)
S(1)—Te—S(1')	100,15 (5)	99,49 (12)
Te—S(1)—S(2)	110,34 (7)	110,19 (18)
S(1)—S(2)—S(3)	106,65 (8)	106,43 (20)
S(2)—S(3)—S(4)	108,54 (9)	108,35 (23)
S(3)—S(4)—S(3')	104,94 (10)	105,11 (26)

Beschreibung und Diskussion der Struktur

Die Struktur der beiden Verbindungen X_2TeS_7 leitet sich ab vom Cyclooctaschwefel durch Ersatz eines

Tabelle 2. Atom koordinaten von X_2TeS_7 ($\times 10^4$)

	Cl_2TeS_7			Br_2TeS_7		
	x	y	z	x	y	z
Te	2500	3184 (1)	5960 (1)	2500	3057 (1)	5931 (1)
X(1)	2500	4910 (2)	4588 (1)	2500	4963 (2)	4576 (2)
X(2)	2500	0924 (2)	7091 (1)	2500	0710 (2)	7077 (1)
S(1)	0304 (1)	1725 (2)	5284 (1)	0376 (4)	1723 (4)	5205 (2)
S(2)	9657 (1)	2678 (1)	3975 (1)	6979 (4)	2643 (4)	3925 (2)
S(3)	0659 (1)	1399 (1)	3843 (1)	0657 (4)	1522 (4)	2768 (2)
S(4)	2500	2541 (2)	2316 (1)	2500	2634 (5)	2263 (4)

Tabelle 3. Thermische Parameter von Cl_2TeS_7 und Br_2TeS_7 ($\beta_{ij} \times 10^5$)

	B	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cl_2TeS_7							
Te	2,01 (2)	904 (6)	594 (2)	208 (2)	0	0	-48 (2)
Cl(1)	2,95 (8)	1583 (32)	618 (18)	346 (18)	0	0	85 (11)
Cl(2)	2,62 (7)	976 (23)	900 (20)	274 (8)	0	0	134 (11)
S(1)	2,54 (5)	779 (14)	1103 (17)	274 (6)	-191 (14)	-19 (8)	40 (8)
S(2)	2,66 (5)	650 (14)	1310 (18)	288 (6)	285 (13)	-48 (8)	-50 (9)
S(3)	2,38 (5)	644 (13)	1023 (16)	294 (6)	-41 (12)	-39 (7)	-113 (8)
S(4)	2,46 (7)	816 (21)	947 (22)	255 (8)	0	0	36 (11)
Br_2TeS_7							
Te	2,19 (3)	907 (14)	537 (10)	285 (5)	0	0	-46 (7)
Br(1)	3,11 (5)	1465 (5)	564 (18)	455 (11)	0	0	65 (12)
Br(2)	3,12 (5)	1143 (28)	817 (21)	432 (11)	0	0	152 (13)
S(1)	2,86 (9)	864 (43)	948 (39)	388 (18)	-287 (35)	-7 (23)	3 (21)
S(2)	2,94 (8)	751 (40)	1090 (40)	375 (18)	189 (33)	-80 (23)	-103 (22)
S(3)	2,84 (8)	760 (40)	993 (38)	386 (18)	-44 (33)	-6 (22)	-155 (21)
S(4)	2,86 (11)	821 (60)	953 (55)	373 (26)	0	0	-10 (31)

Schwefelatoms durch eine X_2Te -Gruppe. Der aus Telluratom und den sieben Schwefelatomen gebildete achtgliedrige Ring hat die gleiche Form wie der S_8 -Ring im rhombischen α -Schwefel (Abrahams, 1955) und im monoklinen β -Schwefel (Sands, 1965). Das Molekül besitzt eine Spiegelebene, auf der sich Tellur, das gegenüberliegende Schwefelatom und die beiden Halogenatome befinden (vergl. Fig. 1).

Die S-S-Bindungsabstände sind deutlich verschieden, analoge Abstände im Chlorid und Bromid aber

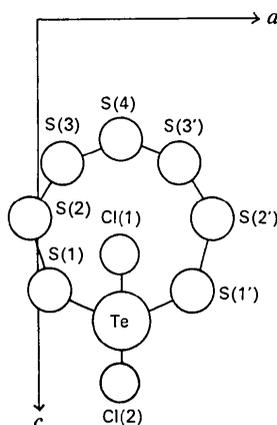


Fig. 1. Projektion eines Moleküls Cl_2TeS_7 auf die ac -Ebene.

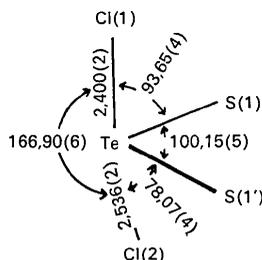


Fig. 2. Koordination am Tellur.

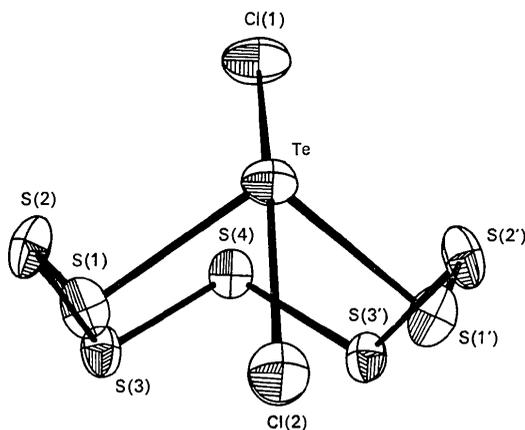


Fig. 3. Ein Molekül Cl_2TeS_7 . Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Sie liegen zwischen 2,011 und 2,069 Å beim Chlorid und 2,015 und 2,065 Å beim Bromid, sind im Mittel also fast gleich den Bindungslängen von 2,041 Å, wie sie im α -Schwefel vorliegen (Abrahams, 1961). Das gleiche gilt für die Bindungswinkel am Schwefel. Sie schwanken zwischen 104,94 und 110,34° beim Chlorid und zwischen 105,11 und 110,19° beim Bromid. Auch hier ist der Mittelwert fast gleich dem Bindungswinkel im α -Schwefel.

Fig. 2 zeigt die Koordination am Tellur. Sie ist verzerrt trigonalbipyramidal. Die beiden Halogenatome besetzen die axialen Positionen, die beiden an das Tellur gebundenen Schwefelatome äquatoriale Positionen. Eine äquatoriale Position ist frei, bzw. durch ein freies Elektronenpaar besetzt, eine Konfiguration, wie sie häufig bei vierfach koordinierten Chalkogenen anzutreffen ist.

Der Winkel X-Te-X beträgt 166,90° beim Chlorid und 165,46° beim Bromid, zeigt also eine beträchtliche Abweichung vom Idealwert von 180°. Die Abstände Te-X sind deutlich verschieden, 2,400 und 2,536 Å beim Chlorid und 2,556 und 2,700 Å beim Bromid. Das Halogenatom [X(2)] mit dem grösseren Bindungsabstand zum Tellur hat zum nächsten Telluratom einen Abstand, der kürzer ist als der von der Waalsche Abstand. Der Wert beträgt beim Chlorid 3,59 Å und beim Bromid 3,73 Å.

Ähnliche Verhältnisse wurden auch in einer Reihe anderer Verbindungen vom Typ $R_2Te(Hal)_2$ gefunden, beispielsweise im Dimethyltellur-dichlorid, wo die Bindungsverhältnisse ausführlich diskutiert sind (Christofferson, Sparks & McCullough, 1958).

Die meisten Rechnungen wurden auf einer Siemens 2002 im Astronomischen Recheninstitut der Universität Heidelberg ausgeführt, die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit dem ORFLS-Programm (Busing, Martin & Levy, 1962), die Zeichnung Fig. 3 mit dem ORTEP-Programm (Johnson, 1965) auf einer IBM 7074 am Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten diese Arbeit durch Sachbeihilfen.

Literatur

- ABRAHAMS, S. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 661.
 ABRAHAMS, S. C. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 311.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). ORFLS. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 CHRISTOFFERSON, G. D., SPARKS, R. A. & MCCULLOUGH, J. D. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 782.
 COOPER, R. & CULKA, J. V. (1967). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 1217.
 HAWES, L. L. (1961). *Nature, Lond.* **198**, 1267.
 JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 SANDS, D. E. (1965). *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 1395.
 WEISS, J. & PUPP, M. (1970). *Angew. Chem.* **82**, 447.