Darstellung und Eigenschaften trimerer Chlorotellurate(IV). Kristallstruktur von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CTe}_3\text{Cl}_{13}$

Preparation and Properties of Trimeric Chlorotellurates(IV).

Crystal Structure of $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CTe}_3\text{Cl}_{13}$

Bernt Krebs* und Volker Paulat

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

Z. Naturforsch. **34b**, 900–905 (1979); eingegangen am 2. April 1979

Chlorotellurates(IV), Chalcogen Halogen Compounds, Inert Electron Pair, Crystal Structure

The trimeric chlorotellurate(IV) ion $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$ is obtained in benzene solution as a degradation product of cubane-like tetrameric tellurium(IV) chloride $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ and can be isolated by crystallization in the form of salts with large cations. The crystal structure of the triphenyl-methyl salt $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CTe}_3\text{Cl}_{13}$ (P 2₁/c, $a = 1109.5$, $b = 1644.4$, $c = 2043.9$ pm, $\beta = 114.50^\circ$) shows the $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$ ion to have approximate C_{3v} symmetry; as a fragment of the $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ cube it consists of three edge-sharing octahedra with a central triply bridging Cl. Bond distances Te–Cl (tripl. br.) 292.4–298.4, Te–Cl (doubl. br.) 270.6–286.3, Te–Cl (term.) 232.0–238.8 pm. The vibrational spectrum of $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$ is discussed.

Einleitung

Die durch das inerte Elektronenpaar in der Valenzschale des Chalkogens bestimmten Bindungsverhältnisse führen in Chalkogen(IV)-Halogenverbindungen zu charakteristischen chemischen Eigenschaften und zu bemerkenswerten Strukturen im festen Zustand. Die binären Tetrahalogenide können in Lösung sowohl mit Lewis-Säuren als auch mit Lewis-Basen zu Addukten reagieren (Lit. vgl. bei [1]), wobei im Fall des TeCl_4 z. B. bei der Reaktion mit AlCl_3 TeCl_3^+ -Kationen [1, 2] oder bei der Umsetzung mit PCl_5 (polymere) TeCl_5^- -Anionen entstehen [3, 4]. Die reinen Halogenide SeCl_4 [5], TeCl_4 [6, 7], TeBr_4 [5] und TeI_4 [8, 9] liegen im festen Zustand nicht mit der für das freie Molekül zu erwartenden monomeren C_{2v} -Struktur vor [10], sondern bilden tetramere Moleküle mit zwei unterschiedlichen Bauprinzipien.

Wie aus Molekulargewichtsbestimmungen an Lösungen von TeCl_4 in unpolaren und schwach polaren Lösungsmitteln [11, 12] geschlossen werden kann, sind hier Gleichgewichte zwischen $(\text{TeCl}_4)_4$ und niedermolekularen Bruchstücken zu erwarten. Wir haben versucht, mögliche, unter diesen Bedingungen entstehende Abbauprodukte der Chalkogen(IV)-halogenide zu identifizieren und in Substanz zu isolieren. Als erstes Reaktionsprodukt bei der Umsetzung mit Halogeniden großer organischer Kationen wurde dabei $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$ erhalten [13] (vgl. auch

[14]), über dessen Darstellung und Struktur im folgenden berichtet wird.

Darstellung und chemische Eigenschaften

Gesättigte und verdünnte Lösungen des cubanartigen $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ in Benzol oder in Benzol-Methylenchlorid-Gemischen ergeben bei der dampfdruckosmometrischen Molekulargewichtsbestimmung Werte zwischen 720 und 830 ($\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$: 1077,7). Dies stimmt qualitativ mit früheren Untersuchungen überein [11, 12] und läßt sich als Folge temperatur- und konzentrationsabhängiger Gleichgewichte zwischen $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ und seinen Dissoziationsprodukten interpretieren. In unpolaren Lösungsmitteln muß dabei zunächst eine homolytische Spaltung nach $\text{Te}_4\text{Cl}_{16} \rightarrow 4 \text{TeCl}_4$ angenommen werden, wobei möglicherweise als weitere Oligomere in geringen Konzentrationen $\text{Te}_3\text{Cl}_{12}$ und Te_2Cl_8 auftreten. Bereits in schwach polaren Lösungsmitteln (z. B. CH_2Cl_2) ist nach spektroskopischen Ergebnissen [14, 15] aber bereits mit der Tendenz zu einer heterolytischen Spaltung etwa nach dem Schema

zu rechnen.

In jedem Fall zu einer heterolytischen Spaltung unter Bildung ionischer Abbauprodukte führt der Zusatz von Halogeniden großer organischer Kationen (z. B. $\text{M} = (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$ und ihrer Derivate), die die Isolierung

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. B. Krebs.
0340-5087/79/0700-0900/\$ 01.00/0

kristalliner Phasen z.B. nach folgenden stöchiometrischen Reaktionsschemata ermöglichen:

wobei diese Gleichungen zunächst nichts über den Mechanismus sowie über mögliche Zwischen- und Folgeprodukte aussagen. Die einzelnen Ionenspezies liegen in Lösung im Gleichgewicht nebeneinander vor; die stöchiometrische Menge an zugesetztem MCl und die Entfernung einzelner Komponenten aus dem Reaktionsgemisch durch Kristallisation steuert die Gleichgewichtseinstellung. Während wir $\text{Te}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ z.B. in Form des Tetraphenylammoniumsalzes isolieren und charakterisieren konnten [15], läßt sich das als erstes Abbauprodukt entstehende, tiefgelb-braune $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$ z.B. als Triphenylmethylsalz kristallin gewinnen. Die Verbindung ist wie das früher beschriebene $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NTe}_3\text{Cl}_{13}$ [14] unter Feuchtigkeitsausschluß bei Zimmertemperatur stabil.

Kristallstruktur von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CTe}_3\text{Cl}_{13}$

Am $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CTe}_3\text{Cl}_{13}$ wurde eine vollständige Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 1109,5(2)$, $b = 1644,4(2)$, $c = 2043,9(2)$ pm, $\beta = 114,50(3)^\circ$, $V = 3393,3(5) \cdot 10^6$ pm³. Mit $Z = 4$ Formeleinheiten/Zelle beträgt $d_{\text{rönt.}} = 2,127$ g · cm⁻³; experimentell bestimmt wurde $2,12(2)$ g · cm⁻³. Die Struktur wurde auf der Basis von Vierkreis-Diffraktometer-Einkristalldaten nach direkten Methoden unter Kontrolle durch die Patterson-Funktion gelöst und nach dem Kleinsten-Quadrat-Verfahren mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome (außer H) verfeinert; als abschließende ungewichtete und gewichtete R -Faktoren ergaben sich $R_1 = 0,069$, $R_2 = 0,065$.

In Tab. I und II sind die Koordinaten und Temperaturparameter der Atome mit Standardabweichungen zusammengefaßt. Abb. 1 zeigt ein Bild des $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$ -Ions mit Atombezeichnungen und Bindungslängen. Weitere Bindungsdaten des Anions sind in Tab. III zusammengefaßt. Abb. 2 zeigt die Packung der $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$ -Kationen und $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$ -Anionen in der Elementarzelle.

Tab. I. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CTe}_3\text{Cl}_{13}$: Koordination der Atome in der Elementarzelle.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Te(1)	0,72693(10)	0,11655(6)	0,47531(6)
Te(2)	0,74531(11)	0,36954(7)	0,50328(6)
Te(3)	0,69717(10)	0,26710(6)	0,30332(6)
Cl(1)	0,5592 (4)	0,2543 (3)	0,4010 (2)
Cl(2)	0,8627 (4)	0,1457 (3)	0,3873 (2)
Cl(3)	0,8443 (5)	0,3840 (3)	0,3948 (3)
Cl(4)	0,8927 (5)	0,2335 (3)	0,5679 (3)
Cl(5)	0,6227 (5)	0,0992 (4)	0,5530 (3)
Cl(6)	0,5781 (5)	0,0288 (3)	0,3887 (3)
Cl(7)	0,8793 (5)	0,0137 (3)	0,5307 (3)
Cl(8)	0,5614 (5)	0,1650 (3)	0,2237 (3)
Cl(9)	0,5495 (5)	0,3685 (3)	0,2352 (3)
Cl(10)	0,8336 (5)	0,2791 (3)	0,2430 (3)
Cl(11)	0,6186 (5)	0,4866 (3)	0,4525 (3)
Cl(12)	0,6307 (6)	0,3504 (4)	0,5755 (3)
Cl(13)	0,9183 (6)	0,4457 (3)	0,5850 (3)
C(1)	0,2175 (13)	0,2514 (9)	0,3463 (8)
C(2)	0,2236 (15)	0,2533 (10)	0,4182 (8)
C(3)	0,1651 (16)	0,3238 (11)	0,4388 (9)
C(4)	0,1725 (20)	0,3270 (13)	0,5097 (10)
C(5)	0,2420 (23)	0,2667 (15)	0,5587 (11)
C(6)	0,3080 (21)	0,1965 (12)	0,5410 (11)
C(7)	0,2936 (18)	0,1911 (10)	0,4686 (10)
C(8)	0,2213 (15)	0,3232 (9)	0,3058 (9)
C(9)	0,2936 (17)	0,3920 (9)	0,3477 (9)
C(10)	0,3036 (17)	0,4608 (10)	0,3067 (10)
C(11)	0,2311 (19)	0,4590 (11)	0,2279 (11)
C(12)	0,1570 (17)	0,3907 (11)	0,1921 (10)
C(13)	0,1549 (16)	0,3220 (10)	0,2316 (9)
C(14)	0,2013 (14)	0,1719 (9)	0,3122 (8)
C(15)	0,2707 (16)	0,1551 (9)	0,2670 (8)
C(16)	0,2534 (18)	0,0775 (10)	0,2345 (9)
C(17)	0,1721 (20)	0,0195 (12)	0,2508 (11)
C(18)	0,1074 (18)	0,0348 (11)	0,2935 (10)
C(19)	0,1228 (17)	0,1106 (10)	0,3261 (8)

Abb. 1. $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$ -Anion im Triphenylmethyl-Salz mit Bindungslängen [pm] und Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit); Standardfehler: 0,5 pm.

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Te(1)	760(13)	239(5)	243(4)	19(6)	195(6)	37(4)
Te(2)	896(14)	247(5)	258(4)	9(7)	155(6)	— 51(4)
Te(3)	787(13)	296(5)	227(4)	40(7)	218(6)	29(4)
Cl(1)	58(5)	33(2)	32(2)	2(2)	13(2)	— 4(2)
Cl(2)	101(6)	38(2)	37(2)	14(3)	35(3)	4(2)
Cl(3)	118(6)	43(2)	37(2)	— 20(3)	27(3)	6(2)
Cl(4)	112(6)	48(3)	32(2)	11(3)	2(3)	— 4(2)
Cl(5)	136(7)	72(3)	42(2)	9(4)	51(3)	16(2)
Cl(6)	126(6)	40(2)	41(2)	— 32(3)	15(3)	— 7(2)
Cl(7)	131(6)	36(2)	43(2)	31(3)	31(3)	16(2)
Cl(8)	119(6)	48(2)	36(2)	— 17(3)	30(3)	— 11(2)
Cl(9)	128(7)	48(2)	43(2)	24(3)	14(3)	15(2)
Cl(10)	161(7)	61(3)	36(2)	— 7(4)	56(3)	— 1(2)
Cl(11)	125(7)	32(2)	64(3)	16(3)	22(3)	4(2)
Cl(12)	251(10)	64(3)	49(2)	23(4)	83(4)	— 1(2)
Cl(13)	155(8)	47(3)	59(3)	— 9(4)	— 14(4)	— 26(2)
C(1)	43(16)	26(7)	28(6)	— 5(9)	18(8)	— 12(6)
C(2)	76(19)	33(8)	25(6)	— 17(11)	34(9)	— 11(6)
C(3)	83(21)	38(9)	32(7)	— 13(11)	24(10)	— 4(6)
C(4)	152(30)	63(12)	24(7)	— 20(15)	19(12)	— 1(8)
C(5)	207(36)	68(13)	30(8)	— 31(19)	50(15)	— 10(9)
C(6)	178(33)	37(10)	40(9)	— 30(15)	27(14)	— 4(8)
C(7)	139(26)	27(8)	30(7)	9(12)	17(12)	11(6)
C(8)	67(20)	22(7)	42(7)	2(10)	41(10)	6(6)
C(9)	115(23)	15(7)	42(7)	— 8(10)	38(11)	— 3(6)
C(10)	102(23)	33(9)	39(8)	12(11)	37(11)	— 1(7)
C(11)	160(28)	38(9)	52(10)	16(12)	56(14)	19(8)
C(12)	110(24)	38(9)	39(7)	— 3(12)	28(11)	5(7)
C(13)	100(22)	32(8)	27(6)	4(11)	24(10)	12(6)
C(14)	38(17)	28(7)	24(6)	14(9)	3(8)	— 3(5)
C(15)	102(21)	30(7)	17(5)	11(11)	13(9)	— 3(5)
C(16)	155(27)	31(8)	25(6)	30(13)	31(11)	— 5(6)
C(17)	132(28)	41(10)	33(8)	— 27(14)	— 11(12)	14(7)
C(18)	128(26)	40(10)	34(7)	2(13)	39(12)	— 1(7)
C(19)	130(25)	29(8)	22(6)	— 12(12)	16(10)	— 1(6)

Tab. II. Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (Te: $\times 10^3$, Cl, C: $\times 10^4$).Tab. III. $(C_6H_5)_3CTe_3Cl_{13}$: Interatomare Abstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) (Standardfehler 0,1–0,2 $^\circ$) im Te_3Cl_{13} -Ion.

Te(1) ... Te(2)	419,3(2)
Te(1) ... Te(3)	419,9(2)
Te(2) ... Te(3)	424,4(2)

Te(1)	Cl(1)	Cl(2)	Cl(4)	Cl(5)	Cl(6)
Cl(2)	86,0				
Cl(4)	85,3	86,5			
Cl(5)	93,4	176,3	89,8		
Cl(6)	89,3	91,1	174,1	92,6	
Cl(7)	173,2	87,8	91,7	92,6	93,6

Te(2)	Cl(1)	Cl(3)	Cl(4)	Cl(11)	Cl(12)
Cl(3)	83,4				
Cl(4)	85,4	95,5			
Cl(11)	95,7	86,7	177,7		
Cl(12)	87,5	170,1	87,6	90,4	
Cl(13)	170,8	92,5	86,8	92,3	97,1

Te(3)	Cl(1)	Cl(2)	Cl(3)	Cl(8)	Cl(9)
Cl(2)	85,8				
Cl(3)	85,3	91,6			
Cl(8)	93,0	89,1	178,1		
Cl(9)	91,3	177,0	88,8	90,4	
Cl(10)	171,4	88,8	88,1	93,7	94,2

Te(1)–Cl(1)–Te(2)	91,3
Te(1)–Cl(1)–Te(3)	90,6
Te(2)–Cl(1)–Te(3)	91,5
Te(1)–Cl(2)–Te(3)	97,2
Te(2)–Cl(3)–Te(3)	99,3
Te(1)–Cl(4)–Te(2)	98,1

Abb. 2. $(C_6H_5)_3CTe_3Cl_{13}$: Projektion der Elementarzelle parallel a .

Das $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$ -Ion besitzt angenäherte C_{3v} -Symmetrie und besteht aus drei verzerrten TeCl_6 -Oktaedern, die über Kanten verknüpft sind. Es ist damit ein Ausschnitt aus dem cubanartigen $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ -Molekül, aus dem es formal durch Abgabe einer TeCl_3^+ -Gruppe entsteht:

Jedes Te-Atom im $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$ ist von drei terminalen, zwei als Zweierbrücke fungierenden sowie einem Dreierbrücken-Cl-Atom koordiniert. Die Mittelwerte der Te-Cl-Bindungslängen (vgl. Abb. 1) für die drei Bindungstypen sind mit 234,2, 278,6 und 295,0 pm in Übereinstimmung mit ihren unterschiedlichen formalen Valenz-Bindungsstärken sehr unterschiedlich, wobei die Daten in guter Näherung mit entsprechenden Mittelwerten im $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ (Te-Cl (term.) 231,1, Te-Cl (dreibindig) 292,9 pm) [7], oder im $\text{TeCl}_4 \cdot \text{AlCl}_3$ (Te-Cl (term.) 227,6, Te-Cl (zweibindig) 306,1 pm) [1] übereinstimmen. Es ist deshalb naheliegend, das $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$ -Ion im idealisierten ionischen Grenzfall in Analogie zu den Formulierungen $(\text{TeCl}_3^+)_4(\text{Cl}^-)_4$ für das $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ -Molekül oder $\text{TeCl}_3^+\text{AlCl}_4^-$ für das $\text{TeCl}_4 \cdot \text{AlCl}_3$ -Addukt alternativ als $(\text{TeCl}_3^+)_3(\text{Cl}^-)_4$ zu formulieren (vgl. auch [14]). Die stark einseitige Koordination des Tellurs im $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$ deutet wie im $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ und $\text{TeCl}_3^+\text{AlCl}_4^-$ auf den sterischen Einfluß des nicht bindenden Elektronenpaares hin.

Bemerkenswert ist die relative Unsymmetrie des $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$ -Ions, die offenbar durch unsymmetrische Kristallfeldeinflüsse verursacht ist. Innerhalb der TeCl_6 -Oktaeder zeigt sich eine eindeutige Korrelation zwischen den Te-Cl-Abständen der *trans* zueinander stehenden Bindungen (Abb. 1): Als Extremfälle stehen sich z.B. Te(3)-Cl(8) als längste endständige und Te(3)-Cl(3) als kürzeste Brückenbindung gegenüber; das Umgekehrte gilt für die Bindungen zu Cl(1) im Vergleich zu den gegenüberliegenden Bindungen zu Cl(7), Cl(10) und Cl(13). Die beobachtete Winkelverzerrung (Tab. III) der

TeCl_6 -Oktaeder ist durch intramolekulare Cl-Cl-Abstoßung erklärbar. Die intramolekularen Cl...Cl-Abstände betragen 332,8–348,7 pm für Cl(term.)...Cl(term.), 350,7–394,5 pm für Cl(term.)...Cl (Brücke) und 384,6–416,5 pm für Cl(Br.)...Cl (Br.) ($\sigma = 0,7$ pm). Kürzeste intermolekulare Kontakte zwischen Anionen und Kationen: Cl(3)...C(3) 344(1), Cl(12)...C(17) 344(1), Cl(1)...C(1) 348(1) pm, zwischen Anionen und Anionen: Cl(6')...Cl(6'') 342,6(7), Cl(8)...Cl(13) 343,1(7) pm.

Der im vorliegenden $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$ erstmals beobachtete Strukturtyp einer molekularen X_3Y_{13} -Einheit (vgl. [13]) liegt auch in den Cluster-Anionen $(\text{W}_3\text{O}_4\text{F}_9)^{5-}$ [16] und mit veränderter Ligandenanordnung im $\text{Mo}_3\text{S}_{13}^-$ [17] vor; eine entsprechende Anordnung der Liganden-Donoratomen wurde im $\text{W}_3(\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_3\text{O}_3\text{Cr}_3(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_{12}$ [18], im $\text{Mo}_3(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ [19] und im $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ [20] gefunden. Polymer verknüpfte analoge Struktureinheiten liegen im $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ [21], im Nb_3Cl_8 [22], Nb_3Br_8 und Nb_3I_8 [23] sowie im $\text{Ti}_7\text{Cl}_{16}$ und $\text{Ti}_7\text{Br}_{16}$ vor [24]. Abweichend vom $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$ enthalten jedoch alle diese Verbindungen Metall-Metall-Bindungen.

Das $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$ -Ion ist propellerförmig gebaut (angenäherte C_3 -Symmetrie) mit Torsionswinkeln von 36° , 30° und 37° um die Bindungen C(1)-C(2) (144(2) pm), C(1)-C(8) (145(2) pm) und C(1)-C(14) (146(2) pm). Die Ringe und die Umgebung von C(1) sind innerhalb der Fehlergrenzen planar. Die beobachteten C-C-Bindungslängen variieren zwischen 136(3) und 149(3) pm mit einem Mittelwert von 142,6(8) pm; die experimentellen Bindungswinkel liegen zwischen $116(2)$ und $125(2)^\circ$.

Schwingungsspektrum

Das Festkörper-Infrarotspektrum des $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$ zeigt Banden bei 341 (Schulter), 332 (s), 317 (Sch), 305 (Sch), 208 (m), 170 (s), 156 (s) und 73 (w) cm^{-1} und stimmt gut mit dem $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}\text{Te}_3\text{Cl}_{13}$ -Spektrum überein: 337 (s), 322 (s), 245 (vw), 196 (m), 170 (s) cm^{-1} [14]. Zur Zuordnung können die TeCl_3^+ -Gruppierungen getrennt vom sehr viel schwächer gebundenen Te_3Cl_4 -Gerüst betrachtet werden. In Übereinstimmung mit den Zuordnungen der TeCl_3 -Gruppe im $\text{TeCl}_3^+\text{AsF}_6^-$ [25], $\text{TeCl}_3^+\text{AlCl}_4^-$ [26] und TeCl_4 [11, 26, 7 u. dort zit. Lit.] sind die Frequenzen oberhalb 300 cm^{-1} den Valenzschwingungen ($\nu_1(a_1)$ und $\nu_3(e)$ für idealisierte C_{3v} -Symmetrie), die Banden bei 170 und 156 cm^{-1} den Deformationsschwingungen $\nu_2(a_1)$

bzw. $\nu_4(e)$ für C_{3v} zuzuordnen, während die Absorptionsfrequenz bei 208 cm^{-1} vermutlich einer Valenzschwingung des zentralen Gerüsts oder einer Schwingung des Kations entspricht. Die Aufspaltungen im Bereich der Valenzschwingungen können auf die unterschiedlichen Verzerrungen der drei TeCl_3 -Gruppen zurückgeführt werden. In der Erniedrigung von ν_1 und ν_3 gegenüber den entsprechenden Frequenzen in $\text{TeCl}_3 + \text{AsF}_6^-$ (412 und 385 cm^{-1}) [25] und $\text{TeCl}_3 + \text{AlCl}_4^-$ (391 , 367 cm^{-1}) [26] äußert sich hier wie im Fall des $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ [3, 7] die abnehmende Te-Cl-Bindungsstärke in den TeCl_3 -Gruppen, die parallel zu deren zunehmender (kovalenter) Wechselwirkung mit den restlichen Bindungspartnern des Te geht (Diskussion vgl. [3]).

Beschreibung der Versuche

Darstellung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CTe}_3\text{Cl}_{13}$

Entsprechend dem Brutto-Molverhältnis $\text{MCl} : \text{TeCl}_4$ von $1:3$ für Gl. (1) wurde eine Lösung von 650 mg zuvor aus Benzol umkristallisiertem Tellurtetrachlorid ($2,4\text{ mmol}$, bezogen auf TeCl_4) in 100 ml Benzol auf 50°C erhitzt und langsam ($6\text{--}8\text{ h}$) über einen Tropftrichter mit einer Lösung von 223 mg Triphenylchlormethan ($0,8\text{ mmol}$) in 30 ml Benzol versetzt. Die anfangs gelbliche Lösung des TeCl_4 wurde intensiv braun. Beim langsamen Abkühlen innerhalb von 3 Tagen bildeten sich gelb-braune, transparente, nadelförmige Kristalle der Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CTe}_3\text{Cl}_{13}$, die einen Schmelzpunkt von $196\text{--}198^\circ\text{C}$ (Zers.) haben. Die Verbindung ist ebenso wie TeCl_4 hydrolyseempfindlich; alle Operationen mußten deshalb in geschlossener Apparatur und getrocknetem Lösungsmittel durchgeführt werden.

Ausbeute: 590 mg (68%);

Analyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Te}_3\text{Cl}_{13}$

Ber.	C 20,99	H 1,39	Te 35,22	Cl 42,40,
Gef.	C 21,50	H 1,40	Te 35,0	Cl 42,5.

Das IR-Spektrum wurde mit einem Beckman IR 11-Gerät an Nujol-Suspensionen im Bereich zwischen 33 und 400 cm^{-1} gemessen.

Experimentelles zur Strukturanalyse

Die Gitterkonstanten wurden bei 20°C durch Verfeinerung aus Diffraktometerkoordinaten von 15 Reflexen ermittelt. Die Dichte wurde nach der Schwebemethode in $\text{CCl}_4/\text{CHBr}_3$ -Gemischen bestimmt.

Für die Strukturanalyse wurden an einem Kristall mit den Abmessungen $0,16 \times 0,18 \times 0,36\text{ mm}^3$, der unter Inertgas in ein Markröhrchen eingeschmolzen worden war, auf einem Philips PW 1100-Vierkreis-Röntgendiffraktometer (Mo-K_α -Strahlung, $\lambda = 71,069\text{ pm}$, Graphit-Monochromator, ω - 2θ -Messung, Meßintervall $1,0^\circ$ in θ) 3312 unabhängige Reflexe im Bereich bis $\theta = 21^\circ$ gemessen. Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden ($\mu = 36,8\text{ cm}^{-1}$). Die durch die Patterson-Synthese kontrollierte Phasenbestimmung gelang mit dem Programmsystem Multan, wobei zunächst die Vorzeichen für 266 normalisierte Strukturaktoren $> 1,6$ direkt bestimmt wurden. In der Kleinste-Quadrate-Verfeinerung (volle Matrix) wurde der Ausdruck $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ minimiert. Als Gewichtsschema wurde verwendet: $1/w = [\sigma(F_o)]^2 + (0,03 \cdot |F_o|)^2$ mit $\sigma(F_o) = \sigma(I)/(2 \cdot |F_o| \cdot L_p)$ mit $I =$ Nettointensität, $L_p =$ Lorentz- und Polarisationsfaktor. Die Atomformfaktoren für Te, Cl und C (für Te und Cl korrigiert auf anomale Dispersion) wurden den International Tables entnommen [27]. H-Atome wurden nicht berücksichtigt. Die R -Faktoren sind definiert als $R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o|$, $R_2 = (\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w F_o^2)^{1/2}$; die anisotropen Temperaturfaktoren werden in der Form $\exp(-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl))$ verwendet.

Ein Teil dieser Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel und an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld ausgeführt. Für finanzielle Förderung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Minister für Wissenschaft und Forschung (NRW) und dem Fonds der Chemischen Industrie.

- [1] B. Krebs, B. Buss und D. Altena, Z. Anorg. Allg. Chem. **386**, 257 (1971).
- [2] H. Gerding und H. Houtgraaf, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **73**, 759 (1954).
- [3] B. Krebs, B. Buss und W. Berger, Z. Anorg. Allg. Chem. **397**, 1 (1973).
- [4] P. H. Collins und M. Webster, Acta Crystallogr. **B 28**, 1260 (1972).
- [5] B. Krebs, M. Hein, K. Büscher und V. Paulat, Acta Crystallogr., in Vorbereitung.
- [6] B. Buss und B. Krebs, Angew. Chem. **82**, 446 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **9**, 463 (1970).
- [7] B. Buss und B. Krebs, Inorg. Chem. **10**, 2795 (1971).
- [8] V. Paulat und B. Krebs, Angew. Chem. **88**, 28 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **15**, 39 (1976).
- [9] B. Krebs und V. Paulat, Acta Crystallogr. **B 32**, 1470 (1976).
- [10] D. P. Stevenson und V. Schomaker, J. Am. Chem. Soc. **62**, 1267 (1940).
- [11] N. N. Greenwood, B. P. Straughan und A. E. Wilson, J. Chem. Soc. A **1966**, 1479; A **1968**, 2209.
- [12] I. R. Beattie, J. R. Horder und P. J. Jones, J. Chem. Soc. A **1970**, 329.
- [13] B. Krebs und V. Paulat, Angew. Chem. **85**, 662 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **12**, 666 (1973).
- [14] J. A. Creighton und J. H. Green, J. Chem. Soc. A **1968**, 808.

- [15] B. Krebs, V. Paulat und K. Büscher, Z. Naturforsch. b, in Vorbereitung.
- [16] R. Mattes und K. Mennemann, Z. Anorg. Allg. Chem. **437**, 175 (1977).
- [17] A. Müller, S. Sarkar, R. G. Bhattacharyya, S. Pohl und M. Dartmann, Angew. Chem. **90**, 564 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **17**, 535 (1978).
- [18] V. Katovic, J. L. Templeton und R. E. McCarley, J. Am. Chem. Soc. **98**, 5705 (1976).
- [19] A. Bino, M. Ardon, I. Maor, M. Kaftory und Z. Dori, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7093 (1976).
- [20] A. Bino, F. A. Cotton und Z. Dori, J. Am. Chem. Soc. **100**, 5252 (1978).
- [21] W. H. McCarrol, L. Katz und R. Ward, J. Am. Chem. Soc. **79**, 5410 (1957).
- [22] H. Schäfer und H. G. von Schnering, Angew. Chem. **76**, 833 (1964).
- [23] A. Simon und H. G. von Schnering, J. Less-Common Met. **11**, 31 (1966).
- [24] H. Schäfer, R. Laumanns, B. Krebs und G. Henkel, Angew. Chem. **91**, 343 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **18**, 325 (1979).
- [25] W. Sawodny und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **349**, 169 (1967).
- [26] H. Gerding und H. Houtgraaf, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **73**, 737 (1954).
- [27] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III, Kynoch Press, Birmingham 1968.