Polymorphie von Tellur(IV)-iodid

Polymorphism of Tellurium(IV) Iodide

Rüdiger Kniep* und Heinz Jürgen Beister**

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt,
Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

Dieter Wald

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie I der Universität Gießen,
D-6300 Gießen

Z. Naturforsch. **43b**, 966–980 (1988); eingegangen am 11. April 1988

Polymorphism, Crystal Structures, Binary Compounds, Tellurium(IV) Iodide

Idiomorphous crystals of five different polymorphic modifications (α – ϵ) of TeI_4 are simultaneously grown from solutions of TeI_4 and concentrated HI in methanol by evaporating the solvent at room temperature. δ - TeI_4 is the only stable phase at normal conditions. Phase transformations of α -, β -, γ - and ϵ - TeI_4 to the final stage δ - TeI_4 take place by heating and run through discrete intermediates. The observed graduations lead to a sequence γ -, β -, α -, ϵ - TeI_4 which indicates "increasing metastability". The crystal structures of α - TeI_4 (trigonal; $\text{P}\bar{3}\text{m}$; $a = 4.228(2)$, $c = 6.684(6)$ Å, $Z = 0.5$; $D_x = 5.10$ g/cm³), β - TeI_4 (orthorhombic; $\text{Pn}2_1\text{m}$; $a = 6.888(2)$, $b = 14.539(3)$, $c = 16.753(4)$ Å, $Z = 8$; $D_x = 5.03$ g/cm³) and γ - TeI_4 (monoclinic; $\text{P}2_1/c$; $a = 11.199(4)$, $b = 13.599(4)$, $c = 22.158(6)$ Å, $\beta = 98.10(3)^\circ$, $Z = 16$; $D_x = 5.05$ g/cm³) are related to the known crystal structure of δ - TeI_4 . α - TeI_4 ("Te_{0.5}I₂") is an isotype of the $2\text{H}-\text{CdI}_2$ structure with random distribution of Te over the Cd-positions. The crystal structures of β -, γ - and δ - TeI_4 contain discrete tetrameric molecules "(TeI₄)₂(TeI₃⁺I⁻)₂" which are generated by ordered distributions of Te over 1/4 of the octahedral holes of a 2H- (β) and a 4H-sequence (γ , δ) of the nearly close packed iodine layers. A nearly cubic close packing of Iodine atoms is observed in the crystal structure of ϵ - TeI_4 (tetragonal; $I4_1/\text{amd}$; $a = 16.875(6)$, $c = 11.829(5)$ Å, $Z = 16$; $D_x = 5.01$ g/cm³). The ordered distribution of Te in 1/4 of the octahedral holes leads to tetrameric molecules "(TeI₃⁺I⁻)₄" in a cubanelike arrangement which, thus far, has been observed only in the crystal structures of TeCl_4 and TeBr_4 . The Madelung Parts of Lattice Energies, MAPLE, of β -, γ -, δ - and ϵ - TeI_4 are calculated.

Einleitung

Im binären System Tellur–Iod [1] sind unter Gleichgewichtsbedingungen die Phasen α - TeI [2] und TeI_4 [3] (nachfolgend δ - TeI_4 genannt) stabil. α - TeI , ein Subhalogenid des Tellurs [4], enthält tetramere Moleküle Te_4I_4 , die aus einem Te_4 -Ring mit drei unterschiedlichen Koordinationen für die Telluratome und terminal angebundenem Iod gebildet werden. Tellur(IV)-iodid war bisher nur in der orthorhombischen δ -Modifikation bekannt [1, 3, 5]; die Kristallstruktur enthält tetramere Moleküle mit Tellur in oktaedrischer Koordination und einer aus den Bindungslängen abzuleitenden ionischen Grenzformel „(TeI₄)₂(TeI₃⁺I⁻)₂“. Abb. 1 zeigt das in δ - TeI_4 vorliegende tetramere Molekül im Vergleich zu den

in TeCl_4 und TeBr_4 gebildeten cubanartigen Tetrameren mit ihrer dem verstärkt ionischen Charakter der Verbindungen genügenden Grenzformel „(TeX₃⁺X⁻)₄“ [3, 5].

Abb. 1. Tetramere Moleküle in den Kristallstrukturen von TeCl_4 und TeBr_4 (links; ionische Grenzformel „(TeX₃⁺X⁻)₄“) sowie TeI_4 (rechts; δ -Modifikation; ionische Grenzformel „(TeI₄)₂(TeI₃⁺I⁻)₂“). Darstellungen als „ball and stick“ (oben) und Polyeder (unten).

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Kniep.

** *Permanente Anschrift:* Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, D-7000 Stuttgart. Unter Verwendung der Dissertation H. J. Beister, Universität Düsseldorf (1987).

In der Literatur waren bereits Hinweise auf weitere Modifikationen von Tellur(IV)-iodid gegeben: Ein einzelner Kristall mit tetragonaler Symmetrie ($a = 16,12(4)$, $c = 11,20(2)$ Å) wurde aus einer erstarrten Schmelze der Zusammensetzung TeI_4 isoliert [6]; diese Phase entspricht offensichtlich der im folgenden mit $\varepsilon\text{-TeI}_4$ bezeichneten Modifikation. Eine über Gasphasentransport erhaltene Phase TeI_4^* [7] ist mit dem in dieser Arbeit beschriebenen $\alpha\text{-TeI}_4$ identisch.

Im Verlauf der Aufarbeitung von Experimenten zur Hydrothermalsynthese der Intercalationsverbindung $(\text{Te}_2)_2(\text{I}_2)$ [8] wurde von uns eher zufällig festgestellt, daß beim Einengen der methanolischen Waschlösungen bei Raumtemperatur schwarz glänzende Kristallite der Zusammensetzung TeI_4 gebildet wurden, die für Strukturuntersuchungen geeignete Einkristalle in insgesamt fünf verschiedenen Morphologien enthielten. Diese Beobachtung bildete den Ausgangspunkt zur vorliegenden Arbeit [9].

Experimentelles

Durch Verdampfungskristallisation aus methanolischer Lösung können insgesamt fünf verschiedene TeI_4 -Modifikationen (α – ε) in Form idiomorpher Kristalle nebeneinander erhalten werden. Als Ausgangsprodukt wird ein Präparat der Zusammensetzung TeI_4 eingesetzt, welches durch Abkühlen von Schmelzen stöchiometrischer Mischungen der Elemente von 300 °C auf Raumtemperatur dargestellt wird (die thermodynamisch stabile Modifikation $\delta\text{-TeI}_4$ schmilzt kongruent bei 280 °C). 1–3 g TeI_4 werden dann in 10 ml 67-proz. Iodwasserstoffsäure unter gelindem Erwärmen gelöst und bei 50 °C mit 100 ml Methanol versetzt. Die Lösung wird heiß filtriert und bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 8 Tagen auf 20–30 ml eingedampft. Das Ergebnis derartiger Experimente ist im Hinblick auf die Mengenanteile der gebildeten Phasen nicht reproduzierbar; beobachtet werden sowohl nahezu einphasige Produkte $\alpha\text{-TeI}_4$ oder $\gamma\text{-TeI}_4$, es treten aber auch Mischungen mit wechselnden Mengenanteilen von z. B. 45% $\varepsilon\text{-TeI}_4$, 34% $\beta\text{-TeI}_4$, 10% $\alpha\text{-TeI}_4$, 10% $\gamma\text{-TeI}_4$ und 1% $\delta\text{-TeI}_4$ auf. Versuche zur Darstellung einphasiger Produkte aus methanolischer Lösung durch Zugabe von Impfkristallen der gewünschten Modifikation führten nicht zum Erfolg.

Wird die Temperatur während des Einengens bei sonst gleichen Versuchsparametern erhöht (die Abdampftrate von Methanol aus den Systemen ist durch Destillationsrohre unterschiedlicher Länge zu steuern; es wurden Experimente zwischen 30 °C und

50 °C mit Temperaturunterschieden von jeweils 5 °C durchgeführt), so ist die Bildung von β -, δ - und $\varepsilon\text{-TeI}_4$ nicht zu beobachten; die Kristallite bestehen aus wechselnden Mengen der α - und γ -Modifikationen.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung mehrerer Modifikationen von Tellur(IV)-iodid im Verlauf eines Experiments bietet sich bei der Zersetzung des nur im Kontakt mit Mutterlauge stabilen Oktahydrats der Hexaiodotellursäure $\text{H}_2\text{TeI}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [10] bei Raumtemperatur. Hier werden nebeneinander α -, β -, γ - und $\delta\text{-TeI}_4$ gebildet.

Einphasige Produkte „in Substanz“ können bisher nur von $\alpha\text{-TeI}_4$ und $\delta\text{-TeI}_4$ hergestellt werden. Für die metastabile Phase $\alpha\text{-TeI}_4$ sind bisher zwei Darstellungsmethoden (a), b)) bekannt:

a) Transport (Argon als Trägergas) der mit einer 2:1-Mischung der Elemente Tellur und Iod bei 190 °C (Phasengleichgewicht nach l. c. [2]: $\text{Te} + \text{Schmelze}$) im Gleichgewicht befindlichen Gasphase nach tieferen Temperaturen (65 °C) [7].

b) Durch Kristallzucht nach dem Bridgman-Verfahren ($T_{\text{max}} = 300$ °C; Absenkgeschwindigkeit 0,564 cm/h) konnte ein Einkristall von 4 cm Länge und einem maximalen Durchmesser von 5 mm gezüchtet werden [11]; die Schmelze hatte dabei stöchiometrische Zusammensetzung. $\delta\text{-TeI}_4$ als thermodynamisch stabile Phase ist aus jeder anderen TeI_4 -Modifikation durch Anlassen bei Temperaturen unterhalb 280 °C herzustellen.

Die Bestimmung der Reflexintensitäten von zur Strukturanalyse geeigneten Einkristallen erfolgte auf einem Vierkreisdiffraktometer (Syntex P2₁) unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Röntgenpulveruntersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit bei Raumtemperatur mit einem Huber-System-600 ($\theta_{\text{max}} = 45^\circ$; $\text{CuK}\alpha_1$) bzw. in Abhängigkeit von der Temperatur mit Hilfe der Guinier-Simon-Technik [12] durchgeführt. Die Berechnung von Röntgenpulverdiagrammen aus Strukturparametern erfolgte mit dem Programm LAZY PULVERIX [13]. Zur thermischen Analyse wurden selbstentwickelte DTA-Systeme (Probenvolumina ca. 0,5 cm³; Thermopaare Ni/NiCr) sowie die DSC-Geräte Mettler TA 3000 und Netzsch DSC 444 eingesetzt; die Messungen erfolgten in geschlossenen Systemen mit Heizgeschwindigkeiten von 2–6 °C/min.

Kristallformen

Die durch Verdampfungskristallisation aus methanolischen Lösungen dargestellten schwarz glänzenden Kristallite sind an der Luft stabil und enthalten Einkristalle der Phasen α - bis $\varepsilon\text{-TeI}_4$ mit folgenden Kristallformen:

α -TeI₄: Fläche, ditrigonale und hexagonale Prismen mit guter Schichtenspaltbarkeit senkrecht zur drei- bzw. sechszähligen Achse. Die Kristalle sind zudem weich und duktil.

β -TeI₄: Orthorhombische Prismen mit Doma und zwischen isometrisch und nadelig wechselndem Habitus. Die Kristalle sind mäßig nach (100) spaltbar.

γ -TeI₄: Flächenarme, monoklin-prismatische Kristalle, die in einer Richtung gestreckt sind. In wenigen Fällen ist tafeliger Habitus zu beobachten. Die Kristalle sind spröde ohne bevorzugte Spaltbarkeit.

δ -TeI₄: Flächenreiche, isometrische Kristalle mit orthorhombischer Tracht. Die Kristalle sind spröde ohne bevorzugte Spaltbarkeit.

ε -TeI₄: Isometrische, tetragonale Prismen mit beidseitig aufgesetzten Pyramidenflächen. Die Kristalle sind spröde ohne bevorzugte Spaltbarkeit.

Strukturbestimmungen

α -TeI₄ kristallisiert nach photographischen Einkristalluntersuchungen im trigonalen Kristallsystem mit der Laue-Symmetrie $\bar{3}m$. Wegen der leichten Verformbarkeit (Duktilität) und sehr guten Schichtenspaltbarkeit war die Qualität der Kristalle durchweg so schlecht, daß weitere Untersuchungen auf dem Einkristalldiffraktometer bereits beim Versuch der Zentrierung von Reflexen scheiterten. Das mit Guinier-Technik erzeugte Röntgenpulverdiagramm von α -TeI₄ (s. Abb. 2) zeigt Übereinstimmung mit dem für TeI₄* [7] angegebenen Diagramm und enthält 18 über dem Untergrundrauschen als beobachtet einzustufende Reflexe, die in Isotypie mit 2H-CdI₂ [14] zu indizieren sind. Nach einer Ausgleichsrechnung zur Feinbestimmung der Gitterkonstanten wurde mit den Atomkoordinaten von 2H-CdI₂ [14] und abgeschätzten isotropen Temperaturfaktoren (s. Tab. I) ein Röntgenpulverdiagramm für α -TeI₄ berechnet (s. Abb. 2). Die Reflexlagen sind in guter Übereinstimmung; unter Berücksichtigung des sicher von Textur beeinträchtigten Präparats ist auch die Übereinstimmung in den Reflexintensitäten zufriedenstellend. α -TeI₄ unterscheidet sich von 2H-CdI₂ also dadurch, daß die Metallpositionen nur zur Hälfte besetzt sind; Telluratome und Leerstellen sind im Verhältnis 1:1 statistisch verteilt, so daß sich in Anlehnung an CdI₂ die Summenformel Te_{0,5}I₂ anbietet. Zur Überprüfung der chemischen Zusammensetzung, und um Hinweise auf eine bei diesem Fehlordnungsmodell mögliche Phasenbreite zu erhalten, wurden H-Rohr-Analysen [15] von insgesamt sechs

verschiedenen α -TeI₄-Proben durchgeführt, die im Rahmen der Genauigkeit der Methode ohne größere Schwankungen ein mittleres Te:I-Verhältnis von 1:3,94 (5) ergaben. Eine ausgedehntere Phasenbreite liegt also nicht vor. Die weitere Diskussion der Kristallstruktur von α -TeI₄ erfolgt im nächsten Abschnitt (Kristallstrukturen) in unmittelbarem Vergleich mit den Kristallstrukturen von β -, γ - und δ -TeI₄.

β -TeI₄ kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem (Laue-Symmetrie mmm). Nach den Auslöschungsgesetzen kamen die Raumgruppen Pn2₁m und Pnmm in Frage; diese nicht konventionelle Aufstellung der Raumgruppen wurde gewählt, um die Strukturverwandtschaft zu δ -TeI₄ [3] hervorzuheben (δ -TeI₄: orthorhombisch; Pnma; $a = 13,635(5)$, $b = 16,798(5)$, $c = 14,624(5)$ Å; $Z = 16$; $d_x = 5,04$ g/cm³). Die Strukturverwandtschaft ergibt sich dann wie folgt (s. Tab. II): die a -Achse in β -TeI₄ ist im Vergleich zur a -Achse in δ -TeI₄ zu halbieren; in den (100)-Ebenen von β - und δ -TeI₄ sind die Gitterkonstanten (nach Vertauschung) gleich groß. Auch die Lösung der Kristallstruktur von β -TeI₄ erfolgte über die offensichtliche Strukturverwandtschaft, indem ein dem δ -TeI₄ [3] analoges tetrameres Molekül Te₄I₁₆ (s. Abb. 1) so in der Elementarzelle angeordnet wurde, daß seine m-Symmetrie erhalten bleiben konnte. Dieses Modell ließ sich in der Raumgruppe Pn2₁m bis zur Konvergenz verfeinern (s. Tab. II). Die relativ hohen Standardabweichungen der Atomkoordinaten und die trotz einer empirischen Absorp-

Tab. I. α -TeI₄; kristallographische Daten aus photographischen Einkristall- und Röntgenpulveruntersuchungen sowie Atomkoordinaten und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{eq} (abgeschätzt; s. Text). Der isotrope Temperaturkoeffizient ist wie folgt definiert:

$$U_{eq} = 1/3 (U_{11}a^*{}^2a^2 + \dots + U_{23}b^*c^*bc \cdot \cos \alpha).$$

Modifikation	α -TeI ₄					
Formel	TeI ₄ (Te _{0,5} I ₂)					
Kristallsystem	trigonal					
Raumgruppe	P $\bar{3}$ m1					
Gitterparameter	$a = 4,228(2)$ Å, $c = 6,684(6)$ Å					
Volumen	$V = 103,5$ Å ³					
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 0,5(1)$					
Dichte	$d_x = 5,10$ mg/mm ³					
Atom	Punkt-lage	x	y	z	Besetzungs-faktor	U_{eq}
Te	1a	0	0	0	0,5	0,025
I	2d	1/3	2/3	1/4	1,0	0,025

tionskorrektur deutliche Anisotropie und Unterschiedlichkeit der thermischen Parameter können auf eine zum Zeitpunkt der Messung bereits im Ablauf befindliche (bzw. beginnende) Umwandlung des metastabilen β -TeI₄ gewertet werden; in Übereinstimmung damit zeigten sich auf photographischen Aufnahmen nach Beendigung der Messung deutliche Veränderungen in der Form der Reflexe mit zunehmender Tendenz zur Längserstreckung (Intensitäten nach außen hin abfallend) und bevorzugter Orientie-

rung in Richtung auf die für Kristallpulver typischen Beugungsmuster.

γ -TeI₄ kristallisiert monoklin mit der Laue-Symmetrie 2/m. Die Auslöschungsgesetze führten zur Raumgruppe P2₁/c. Das Phasenproblem wurde mit Direktmethoden [16] gelöst; das zunächst aus 16 Atomen bestehende Teilmodell konnte über Foursiersynthesen vervollständigt werden (vier weitere Atome). In Tab. III sind kristallographische Daten, Angaben zur Messung und Verfeinerung der Kri-

Modifikation	β -TeI ₄
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pn2 ₁ m
Gitterparameter	$a = 6,888(2) \text{ \AA}, b = 14,539(3) \text{ \AA}, c = 16,753(4) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$V = 1677 \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten	$Z = 8$
Dichte	$d_x = 5,03 \text{ mg/mm}^3$
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	$180,3 \text{ cm}^{-1}$
$2\theta_{\text{max}}$	65°
Reflexe (beob./ges.)	1079/3232
Bewichtung c	0,0006
R/R'	0,081/0,209
R_w/R'_w	0,075/0,097

Tab. II. β -TeI₄; kristallographische Daten, Angaben zur Messung und Verfeinerung der Kristallstruktur sowie Atomkoordinaten und Parameter der thermischen Schwingungen U_{eq} bzw. U_{ij} ($\text{\AA}^2$); (Standardabweichungen); die U_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert für exp. $(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + U_{23}klb^*c^*))$.

Atom	Punkt-lage	x	y	z	U_{eq}
Te(1)	2a	0,2764(13)	0,3952(10)	0,0	0,040(3)
Te(2)	4b	0,2525(13)	0,6641(10)	0,1431(2)	0,037(1)
Te(3)	2a	0,2522(11)	0,9329(9)	0,0	0,025(2)
I(1)	2a	0,5186(10)	0,5779(8)	0,0	0,023(2)
I(2)	4b	0,0208(11)	0,7446(8)	0,2548(4)	0,050(2)
I(3)	4b	-0,0052(7)	0,5	0,1327(5)	0,039(2)
I(4)	4b	0,4909(12)	0,3281(10)	0,1204(5)	0,053(3)
I(5)	4b	0,0234(12)	1,0038(10)	0,1260(4)	0,053(3)
I(6)	2a	-0,0064(15)	0,7489(10)	0,0	0,050(4)
I(7)	2a	0,0091(15)	0,2511(10)	0,0	0,054(4)
I(8)	4b	0,5063(11)	0,8266(4)	0,1352(4)	0,052(3)
I(9)	4b	0,4931(10)	0,5791(8)	0,2543(6)	0,054(3)
I(10)	2a	0,5188(14)	1,0744(11)	0,0	0,054(4)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Te(1)	0,045(5)	0,045(6)	0,030(5)	0,007(4)	0,0	0,0
Te(2)	0,061(3)	0,026(2)	0,024(1)	-0,002(2)	0,021(3)	0,004(4)
Te(3)	0,036(4)	0,012(3)	0,026(4)	-0,015(4)	0,0	0,0
I(1)	0,027(4)	0,033(5)	0,010(3)	0,013(3)	0,0	0,0
I(2)	0,082(5)	0,045(5)	0,023(3)	0,000(4)	0,025(3)	-0,004(3)
I(3)	0,025(3)	0,045(4)	0,047(3)	0,018(3)	-0,002(3)	0,008(3)
I(4)	0,080(6)	0,039(4)	0,041(4)	0,004(4)	-0,019(4)	-0,001(3)
I(5)	0,067(5)	0,058(5)	0,034(3)	0,020(4)	0,007(3)	-0,020(3)
I(6)	0,062(8)	0,032(6)	0,057(5)	-0,025(5)	0,0	0,0
I(7)	0,077(8)	0,035(6)	0,051(6)	-0,029(5)	0,0	0,0
I(8)	0,096(6)	0,028(3)	0,032(3)	0,009(4)	-0,022(3)	-0,002(3)
I(9)	0,062(5)	0,040(4)	0,058(5)	-0,010(4)	-0,009(3)	-0,007(4)
I(10)	0,059(6)	0,059(8)	0,044(6)	0,001(5)	0,0	0,0

Modifikation	γ -TeI ₄
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Gitterparameter	$a = 11,199(4) \text{ \AA}$, $b = 13,599(4) \text{ \AA}$, $c = 22,158(6) \text{ \AA}$, $\beta = 98,10(3)^\circ$
Zellvolumen	$V = 3341 \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten	$Z = 16$
Dichte	$d_x = 5,05 \text{ mg/mm}^3$
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	$181,0 \text{ cm}^{-1}$
$2\theta_{\text{max}}$	50°
Reflexe (beob./ges.)	3709/5824
Bewichtung c	0,001
R/R'	0,073/0,113
R_w/R'_w	0,104/0,110

Tab. III. γ -TeI₄; kristallographische Daten, Angaben zur Messung und Verfeinerung der Kristallstruktur sowie Atomkoordinaten und Parameter der thermischen Schwingungen U_{eq} bzw. U_{ij} ($\text{\AA}^2$); (Standardabweichungen); die U_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert für $\exp. (-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + U_{23}klb^*c^*))$.

Atom	Punkt-lage	x	y	z	U_{eq}
I(1)	4e	0,3597(2)	0,7380(2)	0,3672(1)	0,0404(9)
I(2)	4e	-0,0168(2)	0,7341(1)	0,3020(1)	0,0248(7)
I(3)	4e	-0,2727(2)	0,7471(2)	0,4263(2)	0,0409(9)
I(4)	4e	0,2334(2)	0,7376(2)	0,1747(1)	0,0372(7)
I(5)	4e	-0,3990(2)	0,7412(2)	0,2445(1)	0,0312(7)
I(6)	4e	0,1186(2)	0,7394(2)	0,4883(1)	0,0415(9)
I(7)	4e	-0,1312(2)	0,7340(2)	0,1119(1)	0,0322(8)
I(8)	4e	-0,5114(2)	0,7393(2)	0,0557(1)	0,0394(9)
I(9)	4e	0,0769(2)	0,9826(2)	0,0897(1)	0,0394(9)
I(10)	4e	-0,0650(2)	0,9919(2)	0,4094(1)	0,0359(8)
I(11)	4e	0,3200(2)	0,9872(2)	0,4656(1)	0,0456(9)
I(12)	4e	-0,3092(2)	0,9796(2)	0,0267(1)	0,0397(9)
I(13)	4e	-0,5457(2)	0,9968(2)	0,1511(1)	0,0401(9)
I(14)	4e	-0,4222(2)	1,0007(2)	0,3445(1)	0,0397(9)
I(15)	4e	0,2012(2)	0,9910(2)	0,2723(1)	0,0330(7)
I(16)	4e	-0,1781(2)	0,9991(1)	0,2161(1)	0,0252(7)
Te(1)	4e	0,0474(2)	0,8631(1)	0,1886(1)	0,0221(6)
Te(2)	4e	0,1761(2)	0,8537(1)	0,3948(1)	0,0247(7)
Te(3)	4e	-0,2371(2)	0,8713(1)	0,3323(1)	0,0224(6)
Te(4)	4e	-0,3641(2)	0,8723(2)	0,1256(1)	0,0244(7)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I(1)	0,033(1)	0,047(1)	0,042(2)	0,008(1)	0,008(1)	-0,009(1)
I(2)	0,025(1)	0,028(1)	0,022(1)	-0,001(9)	0,005(1)	0,002(1)
I(3)	0,041(1)	0,054(2)	0,029(2)	0,003(1)	0,008(1)	-0,016(1)
I(4)	0,030(1)	0,044(1)	0,038(2)	0,011(1)	0,008(1)	-0,004(1)
I(5)	0,033(1)	0,035(1)	0,025(1)	0,008(1)	0,001(1)	-0,001(1)
I(6)	0,041(1)	0,057(2)	0,029(2)	0,001(1)	0,010(1)	-0,008(1)
I(7)	0,027(1)	0,034(1)	0,034(2)	-0,004(1)	-0,001(1)	0,010(1)
I(8)	0,033(1)	0,049(1)	0,035(2)	-0,013(1)	0,001(1)	-0,014(1)
I(9)	0,048(2)	0,043(1)	0,029(2)	-0,002(1)	0,011(1)	0,011(1)
I(10)	0,026(1)	0,040(1)	0,040(2)	0,002(1)	-0,002(1)	0,015(1)
I(11)	0,042(2)	0,049(1)	0,044(2)	-0,012(1)	-0,002(1)	-0,017(1)
I(12)	0,048(2)	0,045(1)	0,028(2)	-0,002(1)	0,012(1)	-0,011(1)
I(13)	0,033(1)	0,049(1)	0,040(1)	0,015(1)	0,012(1)	0,000(1)
I(14)	0,028(1)	0,044(1)	0,050(2)	-0,012(1)	0,011(1)	0,004(1)
I(15)	0,038(1)	0,035(1)	0,025(1)	-0,012(1)	-0,001(1)	0,001(1)
I(16)	0,025(1)	0,025(1)	0,027(1)	0,000(1)	0,006(1)	-0,004(1)
Te(1)	0,023(1)	0,029(1)	0,015(1)	0,001(1)	0,003(1)	-0,001(1)
Te(2)	0,022(1)	0,032(1)	0,020(1)	-0,001(1)	0,002(1)	-0,002(1)
Te(3)	0,019(1)	0,029(1)	0,020(1)	-0,001(1)	0,005(1)	-0,002(1)
Te(4)	0,025(1)	0,032(1)	0,016(1)	0,003(1)	0,002(1)	0,004(1)

stallstruktur sowie Atomkoordinaten und Parameter der thermischen Schwingungen aufgeführt.

ϵ -TeI₄ kristallisiert tetragonal in der Laue-Gruppe 4/mmm. Die Auslöschungsgesetze führten zur Raumgruppe I4₁/amd. Das Phasenproblem wurde mit Direktmethoden gelöst. Tab. IV enthält die kristallographischen Daten, Angaben zur Messung und Verfeinerung der Kristallstruktur sowie Atomkoordinaten und Parameter der thermischen Schwingungen.

In Abb. 2 sind die beobachteten und berechneten Röntgenpulverdiagramme der TeI₄-Modifikationen α bis ϵ als Strichdiagramme dargestellt.

Strukturbeschreibungen

In den Kristallstrukturen von α - bis δ -TeI₄ sind die Iodatome zu etwa dichtest gepackten Schichten angeordnet, die in den Abfolgen AB... (α - und β -TeI₄) bzw. ABAC... (γ - und δ -TeI₄) gestapelt sind. Tellur befindet sich in Oktaederlücken zwischen benachbarten Iodschichten. In α -TeI₄ werden dabei in statistischer Verteilung (Halbbesetzung) die Cd-Positionen des 2H-CdI₂-Typs eingenommen, während in

β - bis δ -TeI₄ ein Viertel aller Oktaederlücken in geordneter Weise unter Bildung der von δ -TeI₄ [3] bereits bekannten tetrameren Moleküle besetzt werden. Diese engere Strukturverwandtschaft zeigt sich auch beim Vergleich der Elementarzellen (bzw. Gitter) von α -, β -, γ - und δ -TeI₄, wie in Abb. 3 mit Blickrichtung entlang der Normalen auf die etwa dichtest gepackten Iodschichten gezeigt ist. Unter dem Gesichtspunkt, daß die Kristallstrukturen von β -, γ - und δ -TeI₄ aus gleichartigen tetrameren Mole-

Abb. 3. Strukturbeziehungen zwischen α -, β -, γ - und δ -TeI₄. Blickrichtung entlang der Normalen auf die etwa dichtest gepackten Iodschichten.

•: Eckpunkte der Elementarzellen in der (001)-Ebene von α -TeI₄.

—: Gittermetrik in den (100)-Ebenen von β - und δ -TeI₄.

---: Gittermetrik in der (010)-Ebene von γ -TeI₄.

Modifikation	ϵ -TeI ₄
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I4 ₁ /amd
Gitterparameter	$a = 16,875(6) \text{ \AA}$, $c = 11,829(5) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$V = 3368 \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten	$Z = 16$
Dichte	$d_x = 5,01 \text{ mg/mm}^3$
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	$179,6 \text{ cm}^{-1}$
$2\theta_{\text{max}}$	60°
Reflexe (beob./ges.)	711/1315
Bewichtung c	0,0
R/R'	0,075/0,143
R_w/R'_w	0,040/0,047

Atom	Punkt-lage	x	y	z	U_{eq}
I(1)	16h	0,1310(1)	0,75	-0,2455(2)	0,0255(7)
I(2)	32i	0,2522(1)	0,3730(1)	-0,0130(2)	0,0382(6)
I(3)	16g	0,0	0,3734(1)	-0,0027(2)	0,0376(8)
Te	16h	0,1391(1)	0,75	-0,5210(1)	0,0204(6)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I(1)	0,026(1)	0,029(1)	0,022(1)	0,0	-0,003(1)	0,0
I(2)	0,032(1)	0,037(1)	0,046(1)	0,012(1)	-0,001(1)	-0,003(1)
I(3)	0,051(2)	0,043(2)	0,019(1)	0,0	0,0	0,001(1)
Te	0,020(1)	0,024(1)	0,018(1)	0,0	0,002(1)	0,0

Tab. IV. ϵ -TeI₄; kristallographische Daten, Angaben zur Messung und Verfeinerung der Kristallstruktur sowie Atomkoordinaten und Parameter der thermischen Schwingungen U_{eq} bzw. U_{ij} ($\text{\AA}^2$); (Standardabweichungen); die U_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert für exp. $(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + U_{23}klb^*c^*))$.

külen aufgebaut werden, kann für α -TeI₄ auch angenommen werden, daß die beobachtete statistische Verteilung (Halbbesetzung) von Tellur auf den Cd-Positionen des 2H–CdI₂-Typs letztlich auf einer ungeordneten Verteilung von Te₄I₁₆-Molekülen im Strukturverband zurückzuführen ist. Diese Annahme wird auch gestützt durch die Tatsache, daß die experimentell bestimmte chemische Zusammensetzung von α -TeI₄ (s. Abschnitt Strukturbestimmungen) das Vorliegen einer ausgedehnteren Phasenbreite ausschließt.

Die in β - und γ -TeI₄ vorliegenden tetrameren Moleküle mit ihren Eigensymmetrien *m* (wie auch in δ -TeI₄ [3]) bzw. 1 sind in Abb. 4 dargestellt. In der folgenden Diskussion werden die Bindungsverhältnisse in der Struktur von δ -TeI₄ [3] mitberücksichtigt. Tellur ist in den tetrameren Molekülen auf zwei unterschiedliche Arten verzerrt oktaedrisch von Iodatomen umgeben. In erster Koordination sind dabei zunächst ψ -trigonal-bipyramidale TeI₄-Moleküle und ψ -tetraedrische TeI₃⁺-Einheiten zu erkennen; die oktaedrische Koordination der Telluratome wird dann im Falle der ψ -trigonal-bipyridalen TeI₄-Moleküle durch Kontakte zu den zentralen Iodatomen (formal I[–]) der tetrameren Moleküle vervollständigt, im Falle der ψ -tetraedrischen TeI₃⁺-

Einheiten werden zusätzlich auch axiale Iodatome der ψ -trigonal-bipyridalen TeI₄-Moleküle herangezogen. Im Sinne einer Kennzeichnung des in diesen Verbindungen vorliegenden partiell ionischen Bindungscharakters bietet sich (wie auch schon für δ -TeI₄ vorgeschlagen [3]) eine ionische Grenzformel „(TeI₄)₂(TeI₃⁺I[–])₂“ an. Tab. V enthält eine Gegenüberstellung der intramolekularen Abstände (jeweils unterer und oberer Grenzwert) in den Kristallstrukturen von β -, γ - und δ -TeI₄; δ -TeI₄ weist die jeweils kleinste Differenz zwischen unterem und oberem Grenzwert der Bindungslängen auf. Diese Tendenz zu einer ausgeglichenen, nicht von größeren Schwan-

Tab. V. β -, γ - und δ -TeI₄ [3]; Vergleich der intramolekularen Abstände (Å).

Bindung	β -TeI ₄	γ -TeI ₄	δ -TeI ₄
1. ψ -trigonal-bipyridal koordiniertes Te:			
Te–I _{äquatorial}	2,723–2,783	2,743–2,785	2,766–2,770
Te–I _{axial}	2,942–2,979	2,897–3,035	2,933–2,989
Te...I [–]	3,232–3,268	3,228–3,257	3,241–3,247
2. ψ -tetraedrisch koordiniertes Te:			
Te–I _{terminal}	2,683–2,829	2,726–2,773	2,753–2,789
Te...I _{axial}	3,253–3,320	3,252–3,343	3,231–3,279
Te...I [–]	3,137–3,215	3,187–3,207	3,200–3,214

Abb. 4. Tetramere Moleküle in den Kristallstrukturen von β - und γ -TeI₄; Bindungslängen (Å).

β -TeI₄

Te(1)	I(4)	I(7)	I(1)	I(3)	I(4 ^a)
I(7)	95,2				
I(1)	90,9	170,8			
I(3)	89,2	87,7	85,5		
I(4 ^a)	97,4	95,2	90,9	172,5	
I(3 ^a)	172,5	87,7	85,5	84,0	89,2

Te(3)	I(8)	I(5)	I(6)	I(10)	I(8 ^a)
I(5)	87,3				
I(6)	84,4	89,7			
I(10)	89,8	95,7	171,9		
I(8 ^a)	88,3	172,9	84,4	89,8	
I(5 ^a)	172,9	96,5	89,7	95,7	87,3

 γ -TeI₄

Te(1)	I(2)	I(4)	I(7)	I(9)	I(15)
I(4)	90,3				
I(7)	85,4	91,6			
I(9)	173,6	95,7	92,3		
I(15)	90,3	93,0	173,6	91,6	
I(16)	84,2	174,5	88,0	89,8	86,9

Te(3)	I(2)	I(3)	I(5)	I(10)	I(14)
I(3)	89,9				
I(5)	86,3	89,4			
I(10)	89,2	93,2	174,7		
I(14)	172,7	97,3	92,6	91,6	
I(16)	84,1	173,9	88,5	88,4	88,6

Te(2)	I(2)	I(8)	I(1)	I(3)	I(6)
I(8)	91,9				
I(1)	176,0	86,7			
I(3)	92,0	174,1	89,1		
I(6)	91,3	89,3	84,9	86,2	
I(9)	94,6	91,9	89,2	92,2	174,0

Symmetriecode:

^a $x, y, -z$

Tab. VI. β - und γ -TeI₄; intramolekulare Bindungswinkel am Tellur; Standardabweichungen β -TeI₄ 0,4°, γ -TeI₄ 0,1°.

kungen in den Bindungslängen geprägten Molekülstruktur der δ -Modifikation zeigt sich auch beim Vergleich der gemittelten oberen und unteren Grenzwerte der Te—I-Bindungslängen an ψ -trigonal-bipyramidal koordiniertem Tellur; es ergibt sich dann eine Reihenfolge mit kleiner werdenden Unterschieden in den Bindungslängen von 0,034 Å (β -TeI₄), 0,017 Å (γ -TeI₄) und 0,003 Å (δ -TeI₄). Die Mittelwerte über alle bindenden Te—I-Abstände in den tetrameren Molekülen sind allerdings mit 2,997 Å

(β -TeI₄), 3,000 Å (γ -TeI₄) und 2,998 Å (δ -TeI₄) gleich. Als weiteres Maß für die Verzerrung der oktaedrischen Koordination um die Telluratome in den Modifikationen β - bis δ -TeI₄ sind die Bindungswinkel am Tellur heranzuziehen (Tab. VI); hier ergeben sich allerdings keine auffälligen systematischen Unterschiede.

In den Abb. 5 und 6 sind Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von β - und γ -TeI₄ dargestellt. Ein wesentliches Merkmal liegt dabei in der Anordnung der

Abb. 5. β -TeI₄; Ausschnitte aus der Kristallstruktur mit Blickrichtungen entlang [100] (links) und [010] (rechts).

Abb. 6. γ - TeI_4 ; Ausschnitte aus der Kristallstruktur mit Blickrichtungen entlang $[0\bar{1}0]$ (links) und $[100]$ (rechts).

tetrameren Moleküle in den Strukturverbänden unter Bildung von nur aus Iodatomen bestehenden etwa dichtest gepackten Schichten. Beim Vergleich der Projektionen mit Blickrichtung parallel zu den Iodschichten (Abb. 5 und 6) fällt auf, daß die Abweichungen von ideal ebenen Schichten in der Kristallstruktur von β - TeI_4 offensichtlich geringer sind als in γ - TeI_4 . Diese relativen „Rauhigkeiten“ der Schichten sind über die Berechnung von entsprechenden Ausgleichsebenen zu quantifizieren; die so zu erhaltenden mittleren Abstände der Iodpositionen von den zugehörigen Ausgleichsebenen betragen für β - TeI_4 0,098 Å bzw. 0,071 Å, für γ - TeI_4 0,151 Å bzw. 0,123 Å und für δ - TeI_4 0,154 Å bzw. 0,139 Å. Während also die intramolekularen Bindungsabstände der einzelnen Modifikationen in der Reihenfolge β -, γ -, δ - TeI_4 zunehmend ausgeglichener werden (s. o.), rücken in gleicher Reihenfolge die Iodatome zunehmend aus ideal ebenen Anordnungen heraus. Diese allein aus den Kristallstrukturen abgeleitete Reihung der Phasen entspricht in Übereinstimmung mit den später zu behandelnden thermoanalytischen Befunden (s. Kap. Phasenumwandlungen und Stabilitätsbeziehungen) Zuständen zunehmender Stabilität. δ - TeI_4 ist die allein thermodynamisch stabile Modifikation; α - TeI_4 ist wegen der fehlgeordneten Struktur das erste Glied dieser Reihe und repräsentiert hier den „metastabilsten“ Zustand.

Die Kristallstruktur von ϵ - TeI_4 enthält tetramere Moleküle Te_4I_{16} vom Cubantyp (Abb. 7), wie sie

auch in den Strukturen von TeCl_4 und TeBr_4 [3] vorliegen. Tellur ist verzerrt oktaedrisch (in erster Koordination ψ -tetraedrisch) von Iodatomen umgeben; die Unterschiede in den Bindungslängen zu terminalen und verbrückenden Iodatomen erlauben auch hier die Beschreibung mit einer ionischen Grenzformel „ $(\text{TeI}_3^+\text{I}^-)_4$ “. Die Bindungslängen im cubanartigen Molekül liegen im Bereich der in den Molekülen von β -, γ - und δ - TeI_4 beobachteten Werte (s. Tab. V). Tab. VII enthält die intramolekularen Bindungswinkel am Tellur in der Struktur von ϵ - TeI_4 . Der Raumgruppe entsprechend sind die

Abb. 7. Das tetramere (cubanartige) Molekül in der Kristallstruktur von ϵ - TeI_4 ; Bindungslängen (Å).

Te	I(1)	I(1 ^a)	I(1 ^b)	I(2 ^c)	I(2 ^d)	Symmetriecodes
I(1 ^a)	84,8					^a 0,75−y, 0,75−x, 0,25−z
I(1 ^b)	84,8	86,4				^b 0,75−y, 0,75+x, 0,25−z
I(2 ^c)	89,6	88,1	172,4			^c 0,5−x, −y, 0,5+z
I(2 ^d)	89,6	172,4	88,1	97,0		^d 0,5−x, 0,5+y, 0,5+z
I(3 ^e)	172,1	89,4	89,4	95,6	95,6	^e 0,75+y, 0,75+x, 0,25+z

Tab. VII. ϵ -TeI₄; intramolekulare Bindungswinkel am Tellur; Standardabweichungen 0,1°.

cubanartigen Tetrameren schraubenförmig um die 4_1 -/ 4_3 -Achsen angeordnet. Durch den Schwerpunkt eines jeden Tetrameren verläuft eine $\bar{4}$ -Achse auf zwei zueinander senkrechten Spiegelebenen, wodurch die hohe Eigensymmetrie des Moleküls ($\bar{4}2m$; die höchste bisher bekannte Eigensymmetrie eines cubanartig aufgebauten Moleküls in der Gruppe der Tellur(IV)-Halogenide; s. Tab. VIII) bedingt ist. Abb. 8 zeigt einen Blick auf die tetragonale Ebene der Kristallstruktur von ϵ -TeI₄. In [201]-Richtung weisen die Iodatome eine nur geringfügig verzerrte kubisch dichtest gepackte Anordnung (Abfolge ABC...) auf. Die Telluratome verteilen sich geordnet auf 1/4 der Oktaederlücken. Betrachtet man die Schwerpunkte der cubanartigen Moleküle, so entspricht deren Anordnung im Strukturverband einem in [100] gestauchten Zinkblende-Typ.

ϵ -TeI₄ ist mit der in der Reihe der Tellur(IV)-iodide besonderen Molekülstruktur die wahrscheinlich „metastabilste“ aller bisher bekannten Modifikationen. Hierauf wird später noch näher eingegangen.

Abb. 8. Blick entlang [001] auf die tetragonale Ebene in der Kristallstruktur von ϵ -TeI₄. Polyederrasterdarstellung; die unterschiedlichen Höhen der Tetrameren senkrecht zur Zeichenebene sind durch unterschiedliche Strichstärken angedeutet.

Tab. VIII. Chalkogen(VI)-Halogenide mit tetrameren Molekülen vom Cubantyp.

Verbindung	Eigensymmetrie des Moleküls	Kristallsystem	Raumgruppe	Z	Lit.
SCl ₄	23 und $\bar{4}$	kubisch	P $\bar{4}3n$	32	[17]
α -SeCl ₄	23 und $\bar{4}$	kubisch	P $\bar{4}3n$	32	[18]
α -SeBr ₄	3 und 3	trigonal	P31c	16	[19]
β -SeCl ₄	2	monoklin	C2/c	16	[20]
β -SeBr ₄	2	monoklin	C2/c	16	[19]
TeCl ₄	2	monoklin	C2/c	16	[3]
TeBr ₄	2	monoklin	C2/c	16	[3]
ϵ -TeI ₄	$\bar{4}2m$	tetragonal	I ₄ /amd	16	

Madelung-Anteile der Gitterenergien, MAPLE [21]

Es wurde der Madelunganteil der Gitterenergie für β -, γ -, δ - und ϵ -TeI₄ berechnet (Tab. IX). In der α -TeI₄-Struktur sind die Metallpositionen nur halb besetzt, so daß mit dieser statistischen Verteilung der Te-Atome kein MAPLE-Wert ermittelt werden konnte. Die Summen der MAPLE-Werte bei den vier Modifikationen β - bis δ -TeI₄ weichen vom Mittelwert 1425,6 kcal/mol um etwa $\pm 2\%$ ab. Bei den eng verwandten Zustandsformen β -, γ - und δ -TeI₄ beträgt diese Abweichung sogar nur ungefähr $\pm 1,5\%$ (Mittelwert 1436,7 kcal/mol). Die niedrige Summe des MAPLE-Wertes von ϵ -TeI₄ ist auffallend und im besonderen Molekülbau (Cubantyp) begründet.

Nun zu den Feinheiten. Die Einzelbeiträge zur Summe der MAPLE-Werte sind sowohl für die Te- als auch I-Atome unterschiedlich und durch die intramolekularen Bindungsverhältnisse geprägt. Bei den Iodpositionen sind die MAPLE-Beiträge für endständige am niedrigsten, für zwei Telluratome verbrückende höher und für drei Telluratome verbrückende am höchsten (Tab. X). Bemerkenswert sind die deutlich geringeren MAPLE-Werte der in erster Koordination ψ -trigonal bipyramidal koordinierten Telluratome gegenüber den in erster Koordi-

Tab. IX. MAPLE-Werte [kcal/mol] von β -, γ -, δ - und ε -TeI₄ (Kennzeichnung der I-Atome, s. Tab. X).

β -TeI ₄ Teilchen	MAPLE-Wert	γ -TeI ₄ Teilchen	MAPLE-Wert	δ -TeI ₄ Teilchen	MAPLE-Wert	ε -TeI ₄ Teilchen	MAPLE-Wert
Te(2) ⁴⁺	968,4	Te(1) ⁴⁺	956,4	Te(2) ⁴⁺	1029,4	Te ⁴⁺	1006,7
Te(1) ⁴⁺	1094,6	Te(3) ⁴⁺	994,6	Te(1) ⁴⁺	1066,9	I(1) _c ⁻	171,3
Te(3) ⁴⁺	1072,4	Te(2) ⁴⁺	1062,9	Te(3) ⁴⁺	1083,9	I(2) _a ⁻	73,0
I(9) _a ⁻	73,5	Te(4) ⁴⁺	1110,4	I(3) _a ⁻	77,3	I(3) _a ⁻	68,3
I(2) _a ⁻	76,0	I(4) _a ⁻	90,5	I(4) _a ⁻	71,2	Σ	1392,3
		I(9) _a ⁻	67,5				
		I(3) _a ⁻	67,3				
		I(14) _a ⁻	71,2				
I(3) _b ⁻	119,1	I(15) _b ⁻	132,6	I(7) _b ⁻	129,6		
I(8) _b ⁻	125,5	I(7) _b ⁻	121,1	I(8) _b ⁻	96,9		
		I(10) _b ⁻	127,5				
		I(5) _b ⁻	107,6				
I(4) _a ⁻	73,5	I(1) _a ⁻	81,9	I(2) _a ⁻	75,3		
I(5) _a ⁻	64,5	I(12) _a ⁻	57,8	I(5) _a ⁻	66,4		
I(7) _a ⁻	50,3	I(11) _a ⁻	58,6	I(1) _a ⁻	71,5		
I(10) _a ⁻	54,4	I(8) _a ⁻	50,2	I(6) _a ⁻	118,7		
		I(6) _a ⁻	73,7				
		I(13) _a ⁻	66,7				
I(1) _c ⁻	186,1	I(2) _c ⁻	184,0	I(9) _c ⁻	156,5		
I(6) _c ⁻	187,9	I(16) _c ⁻	176,9	I(10) _c ⁻	155,7		
Σ	1458,7	Σ	1414,9	Σ	1436,4		

Tab. X. Bindungsverhältnisse der I-Atome in β -, γ -, δ - und ε -TeI₄.

Bezeichnung	Verknüpfung der I-Atome	MAPLE-Mittelwert [kcal/mol]	Koordinationszahl der I-Atome
a	endständige I-Atome	71,1	1
b	Zweierbrücken-I-Atome	119,3	2
c	Dreierbrücken-I-Atome	173,7	3

nation ψ -tetraedrisch koordinierten Telluratome (Tab. V). Bei dieser Betrachtung nimmt ε -TeI₄ wieder eine Sonderstellung ein. Obwohl in dieser Struktur Tellur in erster Koordination ψ -tetraedrisch koordiniert ist, erhält man einen kleineren MAPLE-Beitrag als bei den entsprechenden Telluratomen der anderen Modifikationen.

Offen bleibt noch die Frage, wie gut die Übereinstimmung z. B. der MAPLE-Werte von Alkaliiodotelluraten(IV) und den entsprechenden binären Komponenten ist. Die daraus berechneten Werte für TeI₄ liegen deutlich höher als die bisher für die vier Modifikationen ermittelten (Tab. XI). Der Grund liegt wohl darin, daß bei diesen Verbindungen strukturell fast reguläre oktaedrische TeI₆²⁻-Anionen mit Te–I-Abständen von etwa 2,93 Å auftreten, die zum Teil deutlich niedriger sind als bei den TeI₄-Modifikationen.

Tab. XI. MAPLE-Werte [kcal/mol] einiger Alkaliiodotellurate(IV).

Verbindung	MAPLE-Werte binäre Komponente MI	TeI ₄ (M = K, Rb, Cs)
K ₂ TeI ₆ : 1823,7	164,1 × 2	1495,5
Rb ₂ TeI ₆ : 1802,7 (LT)	158,0 × 2	1486,7
Cs ₂ TeI ₆ : 1800,6	147,9 × 2	1504,8

Phasenumwandlungen und Stabilitätsbeziehungen

Durch Vergleich der Kristallstrukturen von α - bis ε -TeI₄ und auf der Basis der beobachteten Ähnlichkeiten bzw. Unterschiede bietet sich eine Reihenfolge ε -, α -, β -, γ -, δ -TeI₄ an, die dem Verlauf abnehmender Metastabilität entsprechen könnte. In Übereinstimmung damit wird bei thermischer Behandlung

der einzelnen TeI_4 -Modifikationen (unterhalb der Schmelztemperatur von 280°C [1]) als Endprodukt immer δ - TeI_4 erhalten, so daß diese Phase die thermodynamisch stabile ist. Phasenumwandlungen im festen Zustand wurden mit der Guinier-Simon-Technik [26] (Heizraten: $5^\circ\text{C}/\text{Std.}$) verfolgt. Auch hier war jeweils die Transformation in die δ -Phase zu beobachten; obwohl sich die Umwandlungen über größere Temperaturbereiche erstreckten ($\alpha \rightarrow \delta$: $120\text{--}140^\circ\text{C}$; $\beta \rightarrow \delta$: $70\text{--}110^\circ\text{C}$; $\gamma \rightarrow \delta$: $160\text{--}180^\circ\text{C}$; $\varepsilon \rightarrow \delta$: $120\text{--}140^\circ\text{C}$), waren diskrete Zwischenstufen nicht eindeutig zu identifizieren. Unter der Voraussetzung, daß α -, β -, γ - und ε - TeI_4 tatsächlich metastabilen Zuständen entsprechen, sind die Stabilitätsbeziehungen in einem Freie-Enthalpie/Temperatur-Diagramm (Einstoffsystem TeI_4) schematisch wie in Abb. 9 dargestellt anzugeben. Die Wärmetönungen von Phasenumwandlungen in weniger metastabile Formen bzw. in die stabile Endstufe sollten beim Aufheizen von exothermen Effekten gekennzeichnet sein; dieses Verhalten wurde mit thermischen Analysemethoden (DTA und DSC) auch festgestellt.

In Abb. 10 sind die Verläufe von DTA- und DSC-Messungen an ausgelesenen Proben von ε -, α -, γ - und δ - TeI_4 während des Aufheizens dargestellt. Reproduzierbarkeit von Messungen ist für derartige Untersuchungen nicht notwendigerweise zu erwarten, da Phasenumwandlungen metastabil $\rightarrow$ stabil im wesentlichen durch kinetische Einflüsse bestimmt

Abb. 9. Schematische Darstellung des Freie-Enthalpie/Temperatur-Diagramms für das Einstoffsystem TeI_4 . Nähere Erläuterungen im Text.

werden. Dies zeigt sich auch schon beim Vergleich der DSC- und DTA-Messungen an ε - TeI_4 , die mit ähnlichen Heizgeschwindigkeiten von $4^\circ\text{C}/\text{min}$ bzw. $3^\circ\text{C}/\text{min}$ durchgeführt wurden. Während in DSC zwei deutlich voneinander getrennte exotherme Effekte dem endothermen Schmelzen vorgelagert sind, wird in DTA offensichtlich zunächst der virtuelle Schmelzpunkt T_m^* von ε - TeI_4 erreicht (s. Abb. 9) und erst mit Fortschreiten des Schmelzvorganges wird dieser endotherme Effekt von insgesamt drei exothermen Umwandlungen überlagert.

Die DTA-Messung an α - TeI_4 wurde mit einem grob zerstoßenen Teil eines Bridgman-Zuchtkörpers (s. Kap. Experimentelles) durchgeführt. Hier zeigt sich zwischen 130°C und 240°C ein langgestreckter, wenig strukturierter exothermer Effekt, der bei 160°C sein Maximum aufweist; nach Erreichen der Basis schließt sich der endotherme Schmelzvorgang an. Die Möglichkeit, Einkristalle von α - TeI_4 nach der Bridgman-Methode aus einer stöchiometrisch zusammengesetzten Schmelze züchten zu können, genügt (wie auch jede andere hier beobachtete Umwandlung im metastabilen Bereich) der Ostwaldschen Stufenregel [22]; nach Abb. 9 gelingt es offensichtlich, den G_1 -Verlauf bis weit in den metastabilen Bereich hinein experimentell zu verfolgen und in den G_α -Verlauf einzumünden.

Die DTA von γ - TeI_4 zeigt (ähnlich wie im Falle von ε - TeI_4) zunächst das Erreichen des virtuellen Schmelzpunktes; dieser endotherme Effekt wird dann von einer exothermen Transformation überlagert. Die DSC-Messung von δ - TeI_4 enthält über der Basislinie nur den ausgeprägten endothermen Schmelzpeak bei 280°C .

Eine eindeutige Zuordnung der hier beschriebenen Umwandlungen im metastabilen Bereich durch nähere strukturelle Charakterisierung der intermediär auftretenden Phasen ist im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt worden. Es ist daher nicht auszuschließen, daß neben α -, β -, γ -, δ - und ε - TeI_4 weitere Modifikationen von Tellur(IV)-iodid existieren. Aus der maximalen Anzahl der thermoanalytisch beobachteten exothermen Stufen (ε - TeI_4 : drei exotherme Transformationen; vier Stufen wären nach Abb. 9 möglich) ist allerdings kein Hinweis auf weitere Phasen abzuleiten.

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Abb. 10. DTA-/DSC-Messungen (Aufheizen; 3–6 K/min) an ϵ -, α -, γ - und δ - TeI_4 . Nähere Erläuterungen im Text.

- [1] R. Kniep, A. Rabenau und H. Rau, *J. Less Common Metals* **35**, 325 (1974).
- [2] R. Kniep, D. Mootz und A. Rabenau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **422**, 17 (1976).
- [3] TeI_4 : B. Krebs und V. Paulat, *Acta Crystallogr.* **B32**, 1470 (1976); $TeCl_4$ ($TeBr_4$): B. Buss und B. Krebs, *Inorg. Chem.* **10**, 2795 (1971).
- [4] R. Kniep und A. Rabenau, *Topics Curr. Chem.* **111**, 145 (1983).
- [5] B. Krebs, *Nova Acta Leopoldina* **59**, 131 (1985).
- [6] W. R. Blackmore, S. C. Abrahams und J. Kalnajs, *Acta Crystallogr.* **9**, 295 (1956).
- [7] R. Kniep, Dissertation, TH Braunschweig (1973).
- [8] R. Kniep und H. J. Beister, *Angew. Chem.* **97**, 399 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 393 (1985).
- [9] H. J. Beister, R. Kniep und A. Schaefer, *Z. Kristallogr.* **174**, 12 (1986).
- [10] D. Katryniok, R. Kniep und D. Mootz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **461**, 96 (1980).
- [11] H. J. Beister, Dissertation, Universität Düsseldorf (1987).
- [12] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* **4**, 138 (1971).
- [13] K. Yvon, W. Jeitschko und E. Parthé, LAZY PULVERIX, Program to Calculate Theoretical X-ray and Neutron Diffraction Patterns, *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 73 (1977).
- [14] R. W. G. Wyckhoff, *Crystal Structures*, Vol. **1**, John Wiley & Sons Inc., New York (1963).
- [15] J. Tillack, *Z. Anal. Chem.* **239**, 81 (1968).
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXTL, Structure Determination System (1979), Revision 3, July 1981. Nicolet XRD Corp., Cupertino, Calif. USA (1981).
- [17] R. Kniep, L. Korte und D. Mootz, *Z. Naturforsch.* **39b**, 305 (1984).
- [18] R. Kniep, L. Korte und D. Mootz, *Z. Naturforsch.* **36b**, 1660 (1981).
- [19] P. Born, R. Kniep und D. Mootz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **451**, 12 (1979).
- [20] P. Born, R. Kniep, D. Mootz, M. Hein und B. Krebs, *Z. Naturforsch.* **36b**, 1516 (1981).
- [21] R. Hoppe, *Adv. Fluor. Chem.* **6**, 387 (1970).
- [22] W. Ostwald, *Grundriß der Allgemeinen Chemie*, Theodor Steinkopff-Verlag, Dresden–Leipzig (1917).