Darstellung und Kristallstruktur zweier Polytelluride mit großen mehrfach geladenen Kationen

Determination and Crystal Structure of Two Polytellurides with Large Double and Triple Charged Cations

K. W. Klinkhammer^a und P. Böttcher^{b,*}

^a Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

^b Institut für Anorganische Chemie (II), Heinrich-Heine-Universität,
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf 1

Z. Naturforsch. **45b**, 141–147 (1990); eingegangen am 28. August 1989

Crystal Structure, Polytellurides

Two polytellurides of double and triple charged organic cations have been synthesized and their crystal structures have been determined.

K_2Te_3 and the iodides of 2,2,5,5-tetramethyl-2,5-diazoniahexane, $[TMDH]I_2$, and 2,2,5,5,8,8-hexamethyl-2,5,8-triazonianonane, $[HMTN]I_3$, respectively, are mixed together in aqueous solution in appropriate ratios. After a few hours black crystals of the polytellurides precipitate. The reaction of the double charged cation, $TMDH^{2+}$, results in the tetratelluride, $[TMDH]Te_4$, whereas that of the triple charged cation, $HMTN^{3+}$, gives the tridecatelluride, $[HMTN]_3Te_{13}$.

$[TMDH]Te_4$ crystallizes in the space group $P2_1/n$ ($a = 13.321(5) \text{ \AA}$, $b = 15.940(7) \text{ \AA}$, $c = 7.969(3) \text{ \AA}$, $\beta = 94.12(3)^\circ$). Interconnected Te_4^{2-} -polyanions are found in the structure. $[HMTN]_3Te_{13}$ crystallizes in the space group $P\bar{1}$ ($a = 8.772(2) \text{ \AA}$, $b = 17.529(4) \text{ \AA}$, $c = 18.036(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 68.11(3)^\circ$, $\beta = 76.73(3)^\circ$, $\gamma = 77.08(3)^\circ$). No distinct tridecatelluride polyanions occur in the structure, but rather two crystallographically independent Te_4^{2-} -anions and one Te_3^{2-} -anion. As in $[TMDH]Te_4$, all of the anions are interconnected.

1. Einleitung

Die Polyanionen des Schwefels und des Selens, S_n^{2-} und Se_n^{2-} , liegen auf Grund der kovalenten Zweibindigkeit beider Chalkogene im allgemeinen als n -gliedrige, kettenförmige Molekülanionen unterschiedlicher Konformation vor. Bis zur Kettenlänge $n = 8$ sind strukturell vollständig charakterisierte Beispiele bekannt. Sehr häufig wird die all-*trans*-Form gefunden, die einen Ausschnitt aus einer Helix darstellt. Dagegen bilden Tellurpolyanionen dieser Art in der Strukturchemie des Tellurs die Ausnahme; so gibt es nur drei Beispiele mit Kettenlängen $n > 3$: $(PPh_4)_2Te_4 \cdot 2 CH_3OH$ [1], $[Na(\text{crypt-2.2.2})]_2Te_4$ [2] und $(NBu_4)_2Te_5$ [3]. Diese Beispiele scheinen zu zeigen, daß isolierte kettenförmige Ionen Te_n^{2-} nur dann auftreten, wenn sie im Festkörper durch große, niedrig geladene Kationen weit genug voneinander separiert werden; anderenfalls beobachtet man Wechselwirkungen zwischen ihnen, die zu weitgehenden Verknüpfungen in den anionischen Verbänden führen [4]. Damit stellt sich die Frage, ob zwischen isolierten

Tellurpolyanionen Te_n^{2-} wiederum Wechselwirkungen auftreten, wenn man die relative Anzahl der Kationen durch den Einsatz zwar großer, aber mehrfach geladener Spezies verringert. Um diese Frage zu prüfen, haben wir sowohl das zweifach positiv geladene Kation des 2,2,5,5-Tetramethyl-2,5-diazoniahexans ($TMDH^{2+}$) als auch das dreifach positiv geladenen 2,2,5,5,8,8-Hexamethyl-2,5,8-triazonianonans ($HMTN^{3+}$) eingesetzt [5].

2. Darstellung

Alle Arbeiten werden in einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt; das als Lösungsmittel verwendete Wasser ist im Argon-Gegenstrom destilliert worden. Als Kationenlieferanten dienen die Iodide $[TMDH]I_2$ bzw. $[HMTN]I_3$, die zuvor aus den Aminen Bis(dimethylamino)ethan bzw. Bis[(dimethylamino)ethyl]methylamin und Methyljodid in Acetonitril [8] dargestellt und ohne weitere Reinigung eingesetzt wurden.

2,2,5,5-Tetramethyl-2,5-diazoniahexan-tetratellurid

In einem 100-ml-Schlenkkolben wird zu einer Lösung von etwa 0,8 g (1,7 mmol) K_2Te_3 in 20 ml

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. P. Böttcher.

Wasser eine Lösung von etwa 0,7 g (1,7 mmol) $[\text{TMDH}]_2\text{I}_2$ in 4 ml Wasser unter Rühren zuge-
tropft. Die zunächst blutrote Lösung färbt sich in-
nerhalb weniger Minuten rotviolett, während
gleichzeitig ein mikrokristalliner, schwarzer, me-
tallisch glänzender Niederschlag des $[\text{TMDH}]\text{Te}_4$
ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert; aus der
rotvioletten Mutterlauge wachsen beim langsamen
Einengen gut ausgebildete plättchen- bis stäbchen-
förmige Kristalle des Tetratellurids. Die Gesamt-
menge an $[\text{TMDH}]\text{Te}_4$ entspricht etwa 65% des
eingesetzten Tellurs. Die Substanz löst sich mäßig
mit braunroter Farbe in Wasser.

*Bis(2,2,5,5,8,8-hexamethyl-2,5,8-tri-
azonianonan)tridecatellurid*

In einem 100-ml-Schlenkkolben wird eine Lö-
sung von etwa 0,35 g (0,75 mmol) K_2Te_3 in 30 ml
Wasser mit einer Lösung von etwa 0,3 g
(0,50 mmol) $[\text{HMTN}]\text{I}_3$ in 10 ml Wasser über-
schichtet. Im Laufe von ein bis zwei Tagen kristal-
lisieren schwarze, plättchenförmige Kristalle des
 $[\text{HMTN}]_2\text{Te}_{13}$, die zu mehreren Millimeter langen
Stapeln verwachsen und die mit wechselnden Men-
gen Te verunreinigt sind. Die Substanz ist schwer-
löslich in Wasser; die gesättigte Lösung ist rot-
braun.

3. Röntgenographische Untersuchungen

Das Pulverdiagramm (GUINIER-SIMON-
Technik) des $[\text{TMDH}]\text{Te}_4$ läßt sich vollständig und
widerspruchsfrei mit den Parametern aus der Ein-
kristalluntersuchung sowohl nach Lage als auch
nach Intensität der Reflexe indizieren. Nur in sel-
tenen Fällen zeigen die Filme einige wenige, nicht
indizierbare Fremdrelexe. Dagegen lassen sich die
linienreichen Diagramme der triklinen Substanz
 $[\text{HMTN}]_2\text{Te}_{13}$, vor allem bei höheren θ -Werten,
nicht mehr eindeutig indizieren, zumal sie stets ge-
ringfügig Fremddlinien sowohl von Tellur als auch
von weiteren Nebenprodukten aufweisen. Die
Meßparameter der Einkristallstrukturuntersuch-
ungen beider Substanzen sind in Tab. I aufge-
führt. Lage- und Temperaturparameter sowie eini-
ge ausgewählte interatomare Abstände und Win-
kel sind den Tab. II–V zu entnehmen. Die F_o/F_c -
Listen und die atomaren Lageparameter mit den
anisotropen U_{ij} -Werten der Schweratome beider
Verbindungen sowie die Lageparameter der Was-
serstoffatome und das Guinier-Simon-Pulverdia-
gramm des $[\text{TMDH}]\text{Te}_4$ können beim Fachin-
formationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für
wissenschaftlich-technische Information mbH,
D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Anga-
be der Hinterlegungsnummer CSD 54164, des Au-

Tab. I. Daten zur Einkristallstrukturuntersuchung.

	$[\text{TMDH}]\text{Te}_4$	$[\text{HMTN}]_2\text{Te}_{13}$
Gerät, Meßbedingungen	CAD4 (NONIUS, Delft), $\text{MoK}\alpha$, 20 °C, Graphitmonochromator, ω - θ -Abtastmodus	PW 1100 (Phillips), $\text{MoK}\alpha$, 20 °C, Graphitmonochromator, ω -Abtastmodus
Kristallgröße (geschätzt)	$0,8 \times 0,1 \times 0,02$ mm	$0,1 \times 0,1 \times 0,02$ mm
Formel, Molmasse	$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Te}_4$, 656,68 amu	$\text{C}_{24}\text{H}_{64}\text{N}_6\text{Te}_{13}$, 2095,57 amu
Gitterkonstanten	$a = 13,321(5) \text{ \AA}$ $b = 15,940(7) \text{ \AA}$ $c = 7,969(3) \text{ \AA}$ $V = 1687,77 \text{ \AA}^3$	$a = 8,772(2) \text{ \AA}$ $b = 17,529(4) \text{ \AA}$ $c = 18,036(3) \text{ \AA}$ $V = 2475,19 \text{ \AA}^3$
Volumen der Elementarzelle		
Raumgruppe, Formel-E.	$P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 4$	$P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$
Röntg. Dichte, Abs.-Koeff.	$2,584 \text{ g cm}^{-3}$, $6,84 \text{ mm}^{-1}$	$2,811 \text{ g cm}^{-3}$, $7,58 \text{ mm}^{-1}$
Meßbereich	$3,0^\circ \leq \theta \leq 28^\circ$; $h: \pm 14, k: \pm 17, l: \pm 9$	$3,0^\circ \leq \theta \leq 22,5^\circ$; $h: \pm 14, k: \pm 17, l: \pm 9$
Reflexe (davon: $I \geq 3\sigma(I)$)	7800 (5350)	6745 (6452)
$ F_o $ asym. Einheit; davon	3675, 2754	3653, 3536
i. d. Verfeinerung als		
beob. klassif.		
Strukturlösung (Programm)	Direkte Methoden (SHELXTL-PLUS [6])	Direkte Methoden (SHELXTL-PLUS [6])
Verfeinerung, Parameter	Kleinste-Quadrate (volle Matrix), 216	Kleinste-Quadrate (volle Matrix), 239
$R_{\text{anis.}}$, $R_{\text{w,anis.}}$, GOF	0,038, 0,037, 1,2925	0,066, 0,064, 0,8522
Gewichtsschema	$w = [\sigma^2(F_{\text{obs}}) + g(F_{\text{obs}})^2]^{-1}$ mit $g = 0,0001$	$w = [\sigma^2(F_{\text{obs}}) + g(F_{\text{obs}})^2]^{-1}$ mit $g = 0,0001$
Hochwinkel-Verfeinerung	$w^* = w \cdot (1 - \exp(-B(\sin\theta)^2))$ mit $B = 5,0$	$w^* = w \cdot (1 - \exp(-B(\sin\theta)^2))$ mit $B = 5,0$
Extinktionskorrektur	empirisch, $x = 0,00019$ [7]	empirisch, $x = 0,0017$ [6]
Absorptionskorrektur	empirisch (ψ -Abtastung) und mit DIFABS [7]	mit DIFABS [7]

Tab. II. [TMDH]Te₄: Lageparameter und U_{eq}-Werte* [10⁻³ Å²] der Schweratome.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Te(1)	0,51929(4)	0,29157(4)	0,35776(8)	60,3(2)
Te(2)	0,61400(4)	0,44312(3)	0,46369(8)	57,3(2)
Te(3)	0,81874(5)	0,42005(4)	0,46563(9)	66,2(2)
Te(4)	0,90446(4)	0,39019(4)	0,77990(9)	66,8(2)
C(1)	0,2104(6)	0,3019(5)	0,2066(9)	53(1)
C(2)	0,2602(6)	0,3863(5)	0,1956(9)	51(1)
N(1)	0,1561(5)	0,2899(4)	0,3631(8)	55(1)
C(11)	0,0643(7)	0,3426(7)	0,3603(14)	84(1)
C(12)	0,1244(8)	0,2011(6)	0,3664(11)	71(1)
C(13)	0,2239(8)	0,3083(7)	0,5140(10)	72(1)
N(2)	0,2850(5)	0,4072(4)	0,0200(8)	53(1)
C(21)	0,3487(9)	0,4844(7)	0,0317(12)	85(1)
C(22)	0,1912(8)	0,4259(6)	-0,0906(11)	70(1)
C(23)	0,3402(7)	0,3384(7)	-0,0596(11)	71(1)

* U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

Tab. III. [HMTN]₂Te₁₃: Lageparameter und U_{eq}-Werte* [10⁻³ Å²] der Schweratome.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Te(1)	0,5002(3)	0,4520(2)	0,4353(1)	47(1)
Te(2)	0,3562(3)	0,4128(1)	0,3352(1)	46(1)
Te(3)	0,1900(3)	0,2804(1)	0,4143(2)	48(1)
Te(4)	0,8538(3)	0,3589(2)	0,4342(1)	53(1)
Te(5)	0,1586(3)	0,2615(2)	0,9435(2)	52(1)
Te(6)	0,3055(3)	0,2718(2)	1,0568(2)	58(1)
Te(7)	0,4525(3)	0,4126(2)	0,9922(2)	65(1)
Te(8)	0,7766(3)	0,3532(2)	0,9614(1)	52(1)
Te(9)	0,2517(3)	0,1335(2)	0,8385(1)	54(1)

Te(10)	0,2917(3)	0,0376(2)	0,7346(2)	56(1)
Te(11)	0,0406(3)	0,0810(2)	0,6516(2)	61(1)
Te(12)	-0,2564(3)	0,0012(2)	0,7272(2)	65(1)
Te(13)	-0,2254(3)	-0,1261(2)	0,6737(2)	54(1)
C(1)	0,908(3)	0,336(2)	0,218(2)	31(7)
C(2)	0,758(4)	0,317(2)	0,207(2)	51(9)
C(3)	0,782(3)	0,176(2)	0,310(2)	34(7)
C(4)	0,660(3)	0,208(2)	0,375(2)	37(7)
N(1)	0,924(3)	0,428(2)	0,181(2)	43(7)
C(11)	0,780(4)	0,480(2)	0,210(2)	57(9)
C(12)	1,078(4)	0,436(2)	0,203(2)	46(8)
C(13)	0,952(4)	0,455(2)	0,088(2)	48(8)
N(2)	0,753(3)	0,227(1)	0,226(1)	33(6)
C(21)	0,887(4)	0,194(2)	0,167(2)	56(9)
C(22)	0,600(4)	0,218(2)	0,211(2)	53(9)
N(3)	0,665(3)	0,145(2)	0,460(1)	37(6)
C(31)	0,577(4)	0,186(2)	0,519(2)	58(9)
C(32)	0,591(5)	0,067(3)	0,473(2)	64(10)
C(33)	0,837(4)	0,116(2)	0,474(2)	45(8)
C(5)	0,038(3)	0,703(2)	0,317(2)	37(7)
C(6)	0,192(4)	0,664(2)	0,278(2)	57(10)
C(7)	0,272(6)	0,807(3)	0,200(3)	94(15)
C(8)	0,231(7)	0,805(4)	0,130(4)	109(17)
N(4)	-0,088(3)	0,646(2)	0,352(1)	38(6)
C(41)	-0,235(4)	0,692(2)	0,382(2)	52(9)
C(42)	-0,128(4)	0,614(3)	0,293(2)	68(11)
C(43)	-0,042(4)	0,574(2)	0,422(2)	48(8)
N(5)	0,316(3)	0,714(1)	0,251(1)	33(6)
C(51)	0,361(6)	0,725(3)	0,320(3)	86(13)
C(52)	0,463(5)	0,667(3)	0,214(3)	72(12)
N(6)	0,255(4)	0,897(2)	0,049(2)	63(8)
C(61)	0,178(4)	0,888(2)	-0,012(2)	58(10)
C(62)	0,185(4)	0,974(2)	0,076(2)	61(10)
C(63)	0,422(6)	0,905(3)	0,012(3)	96(15)

* U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

Tab. IV. [TMDH]Te₄: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°].

I) Te–Te (<4,6 Å)

im Te₄²⁻-Anion:

Te(1) ^I –Te(2) ^I	2,826(2)
Te(2) ^I –Te(3) ^I	2,751(1)
Te(3) ^I –Te(4) ^I	2,719(2)
Te(1) ^I ...Te(3) ^I	4,511(2)
Te(2) ^I ...Te(4) ^I	4,542(2)

Te(1) ^I –Te(2) ^I –Te(3) ^I	108,0(1)
Te(2) ^I –Te(3) ^I –Te(4) ^I	112,3(1)
Te(1) ^I –Te(2) ^I –Te(3) ^I –Te(4) ^I	±100,3(1)

nächst größerer Te...Te-Abstand

Te(3) ^I ...Te(4) ^{III}	5,255(2)

Die Superscripts bedeuten: I = x, y, z; II = 1/2+x, 1/2+y, 1/2+z; III = $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$

II) C–C und C–N (<1,6 Å)

C(1)–C(2)	1,51(1)
C(1)–N(1)	1,50(1)
C(2)–N(2)	1,50(1)
N(1)–C(11)	1,48(1)
N(1)–C(12)	1,48(1)
N(1)–C(13)	1,48(1)
N(2)–C(21)	1,50(1)
N(2)–C(22)	1,51(1)
N(2)–C(23)	1,49(1)

zwischen den Te₄²⁻-Anionen:Ausbildung der $\frac{1}{2}$ [Stränge]

Te(1) ^I ...Te(4) ^{II}	3,314(2)
Te(2) ^I –Te(1) ^I ...Te(4) ^{II}	173,4(1)

Ausbildung der $\frac{2}{3}$ [Netze]

Te(2) ^I ...Te(2) ^{III}	3,620(2)

N(1)–C(1)–C(2)	113,8(6)
N(2)–C(2)–C(1)	112,3(6)
N(1)–C(1)–C(2)–N(2)	±161,9(6)

Tab. V. [HMTN]₂Te₁₃: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°].

I) Te–Te (<4,80 Å)			
im Te ₄ ²⁻ -Anion A:		im Te ₄ ²⁻ -Anion B:	
Te(1) ^I –Te(2) ^I	2,772(4)	Te(5) ^I –Te(6) ^I	2,731(5)
Te(2) ^I –Te(3) ^I	2,763(3)	Te(6) ^I –Te(7) ^I	2,774(4)
Te(3) ^I –Te(4) ^I	2,964(3)	Te(7) ^I –Te(8) ^I	2,804(4)
Te(1) ^I ...Te(3) ^I	4,644(5)	Te(5) ^I ...Te(7) ^I	4,503(5)
Te(2) ^I ...Te(4) ^I	4,529(5)	Te(6) ^I ...Te(8) ^I	4,432(4)
Te(1) ^I –Te(2) ^I –Te(3) ^I	114,1(1)	Te(5) ^I –Te(6) ^I –Te(7) ^I	109,7(1)
Te(2) ^I –Te(3) ^I –Te(4) ^I	104,4(1)	Te(6) ^I –Te(7) ^I –Te(8) ^I	105,1(1)
Te(1) ^I –Te(2) ^I –Te(3) ^I –Te(4) ^I	± 93,4(1)	Te(5) ^I –Te(6) ^I –Te(7) ^I –Te(8) ^I	± 104,9(2)
im Te ₅ ²⁻ -Anion:			
Te(9) ^I –Te(10) ^I	2,871(5)	Te(9) ^I –Te(10) ^I –Te(11) ^I	111,6(1)
Te(10) ^I –Te(11) ^I	2,757(4)	Te(10) ^I –Te(11) ^I –Te(12) ^I	118,1(1)
Te(11) ^I –Te(12) ^I	2,793(4)	Te(11) ^I –Te(12) ^I –Te(13) ^I	111,5(1)
Te(12) ^I –Te(13) ^I	2,742(5)		
Te(9) ^I ...Te(11) ^I	4,655(5)	Te(9) ^I –Te(10) ^I –Te(11) ^I –Te(12) ^I	± 86,0(2)
Te(10) ^I ...Te(12) ^I	4,761(6)	Te(10) ^I –Te(11) ^I –Te(12) ^I –Te(13) ^I	± 99,7(2)
Te(11) ^I ...Te(13) ^I	4,574(6)		
zwischen den Te ₄ ²⁻ -Anionen (Ausbildung der helicalen Stränge):			
Helix A		Helix B	
Te(1) ^I ...Te(4) ^{II}	3,165(3)	Te(5) ^I ...Te(8) ^{II}	3,376(3)
Te(3) ^I –Te(4) ^I ...Te(1) ^{II}	173,9(1)	Te(7) ^I –Te(8) ^I ...Te(5) ^{II}	173,2(1)
Helix-Paar AA'		Helix-Paar BB'	
Te(1) ^I ...Te(1) ^{II}	3,348(6)	Te(7) ^I ...Te(7) ^{II}	3,473(7)
zwischen Te ₄ ²⁻ - und Te ₅ ²⁻ -Anionen (Verbrückung der helicalen Stränge):			
Te(3) ^I ...Te(13) ^{II}	3,540(5)	Te(5) ^I ...Te(9) ^{II}	3,306(5)
Te(12) ^I –Te(13) ^I ...Te(3) ^{II}	173,3(1)	Te(10) ^I –Te(9) ^I ...Te(5) ^{II}	171,0(1)
nächst größerer Te...Te-Abstand:			
Te(2) ^I ...Te(4) ^{II}	4,865(5)		
Die Superscripts bedeuten: I = x, y, z; II = $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$			
II) C–N (<1,8 Å)			
Kation I:		Kation II:	
C(1)–C(2)	1,50(7)	C(5)–C(6)	1,52(5)
C(3)–C(4)	1,58(4)	C(7)–C(8)	1,41(10)
C(1)–N(1)	1,52(4)	C(5)–N(4)	1,52(4)
C(2)–N(2)	1,49(5)	C(6)–N(5)	1,44(5)
C(3)–N(2)	1,48(4)	C(7)–N(5)	1,56(5)
C(4)–N(3)	1,52(4)	C(8)–N(6)	1,74(6)

tors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

4. Strukturbeschreibung

2,2,5,5-Tetramethyl-2,5-diazoniahexan-tetratellurid

[TMDH]Te₄ kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P2₁/n mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle; dementsprechend findet man sowohl links- und rechtshändige Te₄²⁻-Anio-

nen als auch links- und rechtshändige TMDH²⁺-Kationen. Die Anionen weisen Diederwinkel von ±100,3° auf; die Kationen sind bezüglich des N–C–C–N-Gerüsts nahezu antiperiplanar konformiert (Diederwinkel ±161,6°). Die Bindungsabstände in den Te₄²⁻-Anionen sind deutlich unterschiedlich lang: Te(1)–Te(2): 2,83 Å, Te(2)–Te(3): 2,75 Å und Te(3)–Te(4): 2,72 Å. Entsprechendes gilt für die Bindungswinkel, auch sie sind unterschiedlich groß: 108,0° und 113,3°. Wesentlicher ist, daß die Te₄²⁻-Polyanionen nicht voneinander

isoliert vorliegen, sondern über ihre Anfangs- und Endatome zu unendlichen Strängen verbunden sind ($\text{Te}(1)^{\text{I}} \cdots \text{Te}(4)^{\text{II}}$: 3,31 Å). Innerhalb eines solchen Stranges wechselt die Händigkeit der aufeinanderfolgenden Anionen ständig, wobei an den Nahtstellen nahezu lineare dreiatomige Abschnitte auftreten ($\text{Te}(2)^{\text{I}} - \text{Te}(1)^{\text{I}} \cdots \text{Te}(4)^{\text{II}}$: 173,4°). Die Stränge sind derart angeordnet, daß sie gewellte Netze mit großen Hohlräumen ausbilden (kürzester Abstand zwischen den Strängen: $\text{Te}(2)^{\text{I}} \cdots \text{Te}(2)^{\text{II}}$: 3,62 Å; Abb. 1). In jeden Hohlraum ragen je zwei der gestreckten TMDH^{2+} -Kationen hinein.

Bis(2,2,5,5,8,8-hexamethyl-2,5,8-triazonanonan)tridecatellurid

$[\text{HMTN}]_2\text{Te}_{13}$ kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Substanz enthält zwei kristallographisch unabhängige Te_4^{2-} -Anionen und ein Te_5^{2-} -Anion, wird also korrekter als $[\text{HMTN}]_2(\text{Te}_4)_2\text{Te}_5$ bezeichnet. Sowohl die Kationen als auch die Anionen sind ähnlich wie die im $[\text{TMDH}]\text{Te}_4$ konformiert. Diederwinkel Kationen: $[\text{HMTN}]^{3+}(\text{I}) = \pm 160^\circ$ und $\pm 176^\circ$, $[\text{HMTN}]^{3+}(\text{II}) = \pm 166^\circ$ und $\pm 171^\circ$; Diederwinkel Anionen: $\text{Te}_4^{2-}(\text{A}) = \pm 93,4^\circ$, $\text{Te}_4^{2-}(\text{B}) = \pm 104,9^\circ$, $\text{Te}_5^{2-} = \pm 86,0^\circ$ und $\pm 99,7^\circ$. Auch bezüglich der Bindungsabstände ist eine auffallende Analogie

festzustellen. Wie im $[\text{TMDH}]\text{Te}_4$ sind sie deutlich unterschiedlich lang: $\text{Te}_4^{2-}(\text{A})$: 2,77–2,96 Å, $\text{Te}_4^{2-}(\text{B})$: 2,73–2,80 Å, Te_5^{2-} : 2,74–2,87 Å. Die Bindungswinkel variieren zwischen 104,4° und 118,1°.

Sowohl die $\text{Te}_4^{2-}(\text{A})$ - als auch die $\text{Te}_4^{2-}(\text{B})$ -Anionen werden wie im $[\text{TMDH}]\text{Te}_4$ über ihre Anfangs- und Endatome zu unendlichen Strängen verknüpft (Strang A: $\text{Te}(1)^{\text{I}} \cdots \text{Te}(4)^{\text{II}}$: 3,17 Å; Strang B: $\text{Te}(5)^{\text{I}} \cdots \text{Te}(8)^{\text{II}}$: 3,38 Å). Im Detail ist die Verknüpfung jedoch anders, insbesondere bleibt die Händigkeit innerhalb eines Stranges stets unverändert: Die $\text{Te}_4^{2-}(\text{A})$ -Anionen bilden rechtshändige A- und linkshändige A'-Helices, die $\text{Te}_4^{2-}(\text{B})$ -Anionen rechtshändige B- und linkshändige B'-Helices. An den Nahtstellen zweier aufeinanderfolgender konstituierender Te_4^{2-} -Anionen treten in jeder Helix die linearen, dreiatomigen Sequenzen auf (A- bzw. A'-Helix: $\text{Te}(3)^{\text{I}} - \text{Te}(4)^{\text{I}} \cdots \text{Te}(1)^{\text{II}}$: 173,9°; B- bzw. B'-Helix: $\text{Te}(7)^{\text{I}} - \text{Te}(8)^{\text{I}} \cdots \text{Te}(5)^{\text{II}}$: 173,2°). Je zwei der enantiomeren A- und A'- bzw. B- und B'-Helices sind zu Paaren AA' bzw. BB' verknüpft (kürzeste Abstände zwischen den Helices des Helixpaars AA': $\text{Te}(1)^{\text{I}} - \text{Te}(1)^{\text{II}}$ 3,35 Å; des Helixpaars BB': $\text{Te}(7)^{\text{I}} - \text{Te}(7)^{\text{II}}$ 3,47 Å). Zwischen den Doppelhelices $\cdots \text{AA}' \cdots \text{B}'\text{B} \cdots \text{AA}' \cdots \text{B}'\text{B} \cdots$ befinden sich die Te_5^{2-} -Anionen, die die Paare zu Netzen verbrücken. Sie weisen zu den B-Helices kürzere Abstände auf als zu den A-Helices ($\text{Te}(5)^{\text{I}} \cdots \text{Te}(9)^{\text{II}}$: 3,31 Å bzw. $\text{Te}(3)^{\text{I}} \cdots \text{Te}(13)^{\text{II}}$: 3,54 Å). Wieder finden sich die schon mehrfach er-

Abb. 1. Tellurteilstruktur des $[\text{TMDH}]\text{Te}_4$. Projektion auf die (10–1)-Ebene: Innerhalb der Stränge wechselt die Händigkeit nach jedem Te_4 -Fragment $\text{Te}(1) - \text{Te}(4)$. Die Stränge lassen große Hohlräume offen, die in der Taille eingeschnürt sind und in die die Kationen mit einem ihrer Enden hineinragen.

Abb. 2. Tellurteilstruktur des $[\text{HMTN}]_2\text{Te}_{13}$. Projektion auf die (01-2)-Ebene: Die Tellurschicht besteht aus links- und rechtshändigen Helixpaaren $(-)\text{B}'/(+)\text{B}$ sowie rechts- und linkshändigen Helixpaaren $(+)\text{A}/(-)\text{A}'$, die durch querliegende, ebenfalls links- bzw. rechtshändige Te_5^{2-} -Fragmente verbrückt werden. In der Schicht bleiben große Hohlräume offen, die in der Taille eingeschnürt sind und in die die Kationen mit einem ihrer Enden hineinragen.

wähnten, nahezu linearen, dreiatomigen Sequenzen (Brücke (A-Helix– Te_5^{2-}):

$\text{Te}(3)^{\text{II}} \cdots \text{Te}(13)^{\text{I}} - \text{Te}(12)^{\text{I}}$: $173,3^\circ$; Brücke (B-Helix– Te_5^{2-}): $\text{Te}(5)^{\text{II}} \cdots \text{Te}(9)^{\text{I}} - \text{Te}(10)^{\text{I}}$: $171,0^\circ$). Die gebildeten Netze weisen große Hohlräume auf, in die wie beim $[\text{TMDH}]\text{Te}_4$ die Kationen mit einem ihrer Enden hineinragen.

5. Diskussion

Auffälliges Strukturmerkmal beider Verbindungen sind die zu Strängen bzw. netzartigen Schichten verknüpften Tellurpolyanionen. Diese Verknüpfung hat die im Abschnitt 4 diskutierten Konsequenzen für die Bindungsabstände und -winkel:

Die Bindungsabstände in den Anionen bislang bekannter Polytelluride mit großen, niedrig geladenen Kationen weichen um maximal $0,03 \text{ \AA}$ von dem Mittelwert $2,73 \text{ \AA}$ ab [1–3]. Dagegen differieren die Te–Te-Abstände in den einzelnen Polyanionen des $[\text{TMDH}]\text{Te}_4$ um $0,11 \text{ \AA}$ und in denen des $[\text{HMTN}]_2\text{Te}_{13}$ sogar um maximal $0,23 \text{ \AA}$ (vgl. Tab. IV und V). Der längste Abstand in jedem Anion beider Verbindungen findet sich immer zwi-

schen dem vorletzten und dem letzten Atom. Diese beiden endständigen Atome bilden zusammen mit dem Anfangsatom des folgenden Anions die linearen dreiatomigen Sequenzen, die die Verknüpfung zu den Helices und den Netzen bewirken. Der Mittelwert beider Abstände in diesen Sequenzen liegt nahezu konstant bei $3,07 \pm 0,02 \text{ \AA}$ (Tab. VI) und wird selbst dann noch angestrebt, wenn die Struktur diese optimale Lösung nicht mehr erlaubt. Beispielsweise können in $[\text{HMTN}]_2\text{Te}_{13}$ die Endatome $\text{Te}(12)$ und $\text{Te}(13)$ des Te_5^{2-} -Anions wegen der bereits bestehenden starken Wechselwirkung der Anfangsatome $\text{Te}(9)$ und $\text{Te}(10)$ dieses Anions zu den B-Helices keine kurzen Abstände mehr zu den A-Helices ausbilden, trotzdem liegt auch hier der Mittelwert noch bei $3,14 \text{ \AA}$ (vgl. Tab. VI).

Dieser Te–Te-Abstand um $3,1 \text{ \AA}$ ist deshalb so bemerkenswert, weil er neben dem kovalenten Einfachbindungsabstand von $2,74 \text{ \AA}$ der nächstwichtigste und nächsthäufigste Abstand in Telluriden ist [4]. Sein Auftreten zeigt an, daß die Vernetzung zu größeren, mindestens eindimensional unendlichen Tellurverbänden angestrebt wird. Ausnahmen davon stellen dementsprechend nur die ganz wenigen Beispiele dar, in denen isolierte, den Polysulfiden

Tab. VI. Abstände und Winkel in den linearen Sequenzen Te–Te···Te.

Verbindung	Te–Te···Te-Sequenz	Mittelwert	Winkel	Wirkung der Sequenz
[TMDH]Te ₄	Te(2) ^I –Te(1) ^I ···Te(4) ^{II}	3,07 Å	173,4°	$\frac{1}{\infty}$ [Strang] aus Te ₄ ^{2–}
[HMTN] ₂ Te ₁₃	Te(3) ^I –Te(4) ^I ···Te(1) ^{II}	3,06 Å	173,9°	$\frac{1}{\infty}$ [A-Helix] aus Te ₄ ^{2–} (A)
	Te(7) ^I –Te(8) ^I ···Te(5) ^{II}	3,09 Å	173,2°	$\frac{1}{\infty}$ [B-Helix] aus Te ₄ ^{2–} (B)
	Te(10) ^I –Te(9) ^I ···Te(5) ^{II}	3,09 Å	171,0°	Brücke von $\frac{1}{\infty}$ [B-Helix] zu Te ₅ ^{2–}
	Te(12) ^I –Te(13) ^I ···Te(3) ^{II}	3,14 Å	173,3°	Brücke von $\frac{1}{\infty}$ [A-Helix] zu Te ₃ ^{2–}

analoge, gewinkelte Te_n^{2–}-Anionen auftreten, in denen nur der kovalente Einfachbindungsabstand gefunden wird. Damit kann die eingangs gestellte Frage, ob diese Te_n^{2–}-Polyanionen nur unter ganz speziellen Bedingungen auftreten, offenbar positiv beantwortet werden: Solange die Kationen nicht so zahlreich und so sperrig sind, daß sie eine totale Isolierung der kleinen anionischen Kettenbruchstücke Te_n^{2–} erzwingen, werden größere Tellurverbände aufgebaut.

Wir danken Herrn Prof. A. Simon für die stetige Unterstützung unserer Arbeiten, außerdem Frau I. Schewe und Herrn Dr. L. Walz für die Ausführung der Einkristallmessungen (alle Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart) sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung mit Sach- und Finanzhilfen. Schließlich haben wir der Firma Preußag AG für die Lieferung des Tellurs zu danken.

- [1] R. C. Haushalter und J. C. Huffman, Z. Anorg. Allg. Chemie **518**, 203 (1984).
 [2] L. A. Devereux und G. J. Schrobilgen, Acta Crystallogr. **C41**, 1730 (1983).
 [3] R. G. Teller, L. J. Krause und R. C. Haushalter, Inorg. Chem. **22**, 1809 (1983).
 [4] P. Böttcher, Angew. Chem. **100**, 781 (1988).
 [5] 8. Mitteilung über Polychalkogenide mit großen organischen Kationen; 7. Mitteilung siehe: P. Bött-

- cher und H. Buchkremer-Hermanns, Z. Naturforsch. **42b**, 431 (1987).
 [6] SHELXTL-PLUS-Programmpaket, Nicolet Instrument Corporation, 1988.
 [7] Zu dem Programm DIFABS siehe: N. Walker und D. Stuart, Acta Crystallogr. **A39**, 158 (1983).
 [8] Nach einer allgemeinen Arbeitsvorschrift in: Organikum, 13. Aufl., S. 231, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1974).