

Synthese und Kristallstruktur von $\text{Te}_4^{2+}(\text{WCl}_6^-)_2$

Synthesis and Crystal Structure of $\text{Te}_4^{2+}(\text{WCl}_6^-)_2$

Johannes Beck

Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH), Engesserstraße, D-7500 Karlsruhe

Z. Naturforsch. **45b**, 413–416 (1990); eingegangen am 31. Oktober 1989

Tetratellurium(2+) Hexachlorowolframate(V), Synthesis, Crystal Structure

WCl_6 reacts with two equivalents of tellurium in a sealed evacuated ampoule in the temperature range from 170 to 190 °C to give $\text{Te}_4^{2+}(\text{WCl}_6^-)_2$. Under the same conditions with one equivalent of tellurium WCl_5 yields $\text{Te}_4^{2+}(\text{WCl}_6^-)_2$ and WCl_4 . $\text{Te}_4(\text{WCl}_6)_2$ forms black crystals, which are sensitive to moist air. It decomposes at temperatures above 300 °C to Te and WCl_6 . The crystal structure determination (lattice constants $a = 638.9(1)$, $b = 753.2(2)$, $c = 1102.0(5)$ pm, $\alpha = 101.19(2)^\circ$, $\beta = 102.85(2)^\circ$, $\gamma = 90.21(1)^\circ$, $Z = 1$, triclinic space group $P\bar{1}$, 3572 unique reflections for 82 parameters, final $R = 0.026$) shows the nearly ideal square Te_4^{2+} cation with Te–Te distances of 268.8 and 268.7 pm and markedly distorted WCl_6^- octahedra with W–Cl bond length from 227.5 to 237.3 pm. The structure involves interionic Te–Cl contacts as short as 319 pm.

Einleitung

Wolframhexachlorid reagiert mit Schwefel unter Bildung von WSCl_4 [1], das zu WSCl_3 reduziert werden kann [2]. Von WSCl_4 sind inzwischen zwei polymorphe Formen bekannt [3, 4]. Eine weitere Verbindung im System W–S–Cl ist $\text{WCl}_6 \cdot \text{S}_8$, das aus isolierten WCl_6 -Oktaedern und neutralen S_8 -Ringern aufgebaut ist [5]. Auch einige Selenidhalogenide des Wolframs wie WSeCl_4 und WSeBr_4 sind beschrieben [1]. Telluridhalogenide des Wolframs sind bis jetzt noch nicht bekannt. Bei Versuchen, Synthesewege zu Verbindungen im System W–Te-Halogen zu finden, führte ich auch Reaktionen von WCl_6 und WCl_5 mit Tellur durch, über die im folgenden berichtet wird.

Experimenteller Teil

WCl_6 wurde aus den Elementen dargestellt [6], das dazu verwendete Wolframpulver wurde zuvor bei 1000 °C im H_2 -Strom von oxidischen Verunreinigungen befreit. WCl_5 erhält man durch Reduktion von WCl_6 mit C_2Cl_4 unter Lichteinwirkung [7]. Vor den Umsetzungen wurden WCl_6 , WCl_5 und Tellur im Vakuum sublimiert.

Darstellung von $\text{Te}_4(\text{WCl}_6)_2$ aus WCl_6 und Tellur

Eine Glasampulle von 20 cm Länge und 1,5 cm Innendurchmesser wird im Vakuum ausgeheizt und anschließend mit 1,5 g = 3,8 mmol WCl_6 und 0,96 g = 7,5 mmol fein gepulvertem Tellur befüllt.

Die Ampulle wird evakuiert, abgeschmolzen und in einem möglichst geringen Temperaturgefälle zunächst zwei Tage bei 190 °C, dann ca. zwei Wochen bei 170 °C belassen. Es ist zu Anfang der Reaktion günstig, den Ampulleninhalt öfters durch starkes Klopfen zu homogenisieren. $\text{Te}_4(\text{WCl}_6)_2$ entsteht in großen schwarzen Kristallen, die das Licht mit einem charakteristischen violetten Oberflächenglanz reflektieren.

Darstellung von $\text{Te}_4(\text{WCl}_6)_2$ aus WCl_5 und Tellur

1 g = 2,8 mmol WCl_5 und 0,35 g = 2,8 mmol fein gepulvertes Tellur werden in der selben Weise wie für WCl_6 beschrieben zur Reaktion gebracht. Neben $\text{Te}_4(\text{WCl}_6)_2$ entsteht WCl_4 in Form eines tief dunkelgrünen, feinkristallinen Pulvers. Es besitzt dasselbe Röntgenbeugungsdiagramm wie ein durch Reduktion von WCl_6 mit Aluminium erhaltenes Präparat [6].

Kristallstrukturbestimmung

Ein Einkristall der Abmessungen $0,3 \times 0,15 \times 0,1$ mm, der sich unter Argon in einer Quarzglaszylinderkapillare befand, wurde für alle Beugungsuntersuchungen verwendet. Präzessionsaufnahmen dienten der Überprüfung der Kristallqualität und zeigten keine höhere Gittersymmetrie als $\bar{1}$. Daher wurde die triklone Raumgruppe $P\bar{1}$ angenommen, die sich im Lauf der Strukturverfeinerung bestätigte. Einzelheiten zur Messung am Einkristalldiffraktometer siehe Tab. I. Ein komplettes Strukturmodell konnte durch eine automatische Patterson-Interpretation gewonnen werden [8]. Einzelheiten zur Strukturverfeinerung finden sich ebenfalls in Tab. I. Die Werte der anisotropen Temperaturfaktoren sowie

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{Te}_4(\text{WCl}_6)_2$.

Gitterkonstanten	$a = 638,9(1)$, $b = 753,2(2)$, $c = 1102,0(5)$ pm $a = 101,19(2)^\circ$, $\beta = 102,85(2)^\circ$, $\gamma = 90,21(1)^\circ$
Zellvolumen	$506,5 \cdot 10^6$ pm ³
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 1$
Dichte (berechnet)	$4,27$ g · cm ⁻³
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer Siemens–Stoe AED 2
Strahlung	Mo–K α , Graphitmonochromator, $\lambda = 71,07$ pm
Meßtemperatur	19°C
Zahl der Reflexe zur Bestimmung der Gitterkonstanten	54 aus dem Beugungswinkelbereich $17 < 2\theta < 46^\circ$
Meßbereich, Abtastung	$3 < 2\theta < 65^\circ$, ω/θ -Abtastung nach der Methode der gelernten Profile [13]
Zahl der gemessenen Reflexe	6786
Zahl der unabhängigen Reflexe	3680
Zahl der Reflexe in den Verfeinerungsrechnungen	3572 mit $I > 0$
Zahl der verfeinerten Parameter	82
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls durch 11 Flächen, $\mu = 176$ cm ⁻¹ , Transmissionsfaktoren 0,231 bis 0,082
Extinktionskorrektur	nach LARSON [14] unter Berücksichtigung der individuellen Weglänge für jeden Reflex, Extinktionsparameter 8400(120)
Gütefaktoren	$R = 2,6\%$, $R_w = 2,4\%$ mit $w = 1/\sigma^2(F_o)$
Verwendete Rechenprogramme	REDU 5 [15], SHELXS 86 [8], SHELX 76 [16], ALCOCK [17], PSITEST [18], SYMREF [19], SFLS [20], ORTEP [21]

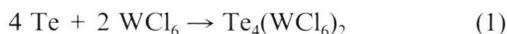
Definition der Gütefaktoren: $R = \Sigma |F_o - |F_c|| / \Sigma F_o \cdot 100\%$; $R_w = \Sigma \sqrt{w} |F_o - |F_c|| / \Sigma \sqrt{w} |F_o| \cdot 100\%$

der berechneten und beobachteten Strukturformfaktoren sind beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können dort unter Angabe des Autors, des Zeitschriftenzitates und der Hinterlegungsnummer CSD 54277 angefordert werden.

Ergebnisse und Diskussion

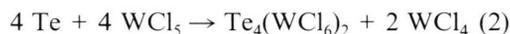
Die Reaktionen von WCl_6 und WCl_5 mit Tellur

WCl_6 reagiert mit zwei Äquivalenten elementaren Tellurs gemäß:



Es handelt sich um eine Redoxreaktion, bei der Tellur zur formalen Oxidationsstufe +0,5 oxidiert und Wolframhexachlorid zum Hexachlorowolframat(V) reduziert wird. Man führt die Reaktion in einer geschlossenen, evakuierten Glasampulle bei Temperaturen zwischen 170 und 190°C durch. In geringem Umfang beobachtet man die Bildung von tief dunkelgrünem WCl_4 als Nebenprodukt. Die Bildung von $\text{Te}_4(\text{WCl}_6)_2$ ist reversibel. Bei Temperaturen oberhalb von 300°C zerfällt das Präparat in elementares Tellur und flüssiges WCl_6 , das leicht abdestilliert werden kann. Erniedrigt man die Temperatur auf 190°C , so bildet sich erneut $\text{Te}_4(\text{WCl}_6)_2$.

Tellur reagiert mit WCl_5 unter den gleichen Bedingungen wie mit WCl_6 ebenfalls unter Reduktion um eine Stufe. Es bildet sich $\text{Te}_4(\text{WCl}_6)_2$ und WCl_4 gemäß:



$\text{Te}_4(\text{WCl}_6)_2$ bildet schwarze, blockförmige Kristalle, die von feuchter Luft langsam hydrolysiert werden.

Die Kristallstruktur von $\text{Te}_4(\text{WCl}_6)_2$

Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tab. I zusammengestellt, Ortskoordinaten und Temperaturfaktoren der Atome finden sich in Tab. II, die wichtigsten Abstände und Winkel enthält Tab. III.

Die Struktur besteht aus Te_4^{2+} -Kationen und WCl_6^- -Anionen, deren Gestalt in Abb. 1 gezeigt ist. Die zentrosymmetrischen, planaren Te_4^{2+} -Kationen bilden mit Te–Te-Abständen von $268,8$ und $268,7$ pm und Te–Te–Te-Winkeln von $89,5^\circ$ und $90,5^\circ$ ein nahezu ideales Quadrat. Das Te_4^{2+} -Kation wurde 1972 erstmals beschrieben [9] und inzwischen mit verschiedenen Gegenionen strukturell charakterisiert [10, 11], wobei in allen Fällen die gleiche quadratische Geometrie mit Bindungslängen zwischen 266 und 269 pm gefunden wurde.

Tab. II. Atomkoordinaten und äquivalenter isotroper Temperaturkoeffizient B [22] der Atome in $\text{Te}_4(\text{WCl}_6)_2$. Der Koeffizient B des Debye-Waller-Faktors $\exp(-B\sin^2\theta/\lambda^2)$ ist in Einheiten von [10^4 pm^2] angegeben. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte Stelle.

Atom	x	y	z	B
Te 1	0,3791(1)	-0,0965(1)	0,3266(1)	3,03(2)
Te 2	0,2656(1)	0,1554(1)	0,5059(1)	3,16(2)
W	0,7861(1)	0,3271(1)	0,1910(1)	1,91(1)
Cl 1	0,7239(2)	0,3647(2)	0,3970(1)	3,37(7)
Cl 2	0,4501(2)	0,1959(2)	0,1083(1)	3,40(7)
Cl 3	0,6629(3)	0,6147(2)	0,1777(1)	3,97(8)
Cl 4	1,1305(2)	0,4534(2)	0,2843(1)	3,54(7)
Cl 5	0,9153(2)	0,0385(1)	0,2164(1)	3,46(7)
Cl 6	0,8669(2)	0,2892(2)	-0,0030(1)	3,73(7)

Die Hexachlorowolframat(V)-Anionen bilden verzerrte Oktaeder. Die W-Cl-Bindungslängen unterscheiden sich mit Werten zwischen 227,5 und 237,3 pm deutlich, die Cl-W-Cl-Winkel liegen mit Werten zwischen $87,6^\circ$ und $92,8^\circ$ in einem engeren Bereich. Die Struktur des WCl_6^- -Anions wurde an den Verbindungen CsWCl_6 und $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{WCl}_6$ untersucht [12]. Hierbei wurde ein deutlich regelmäßigerer Aufbau des WCl_6^- -Oktaeders gefunden. Dennoch stimmt der mittlere W-Cl-Abstand von 232,2 pm in $\text{Te}_4(\text{WCl}_6)_2$ sehr gut mit dem in CsWCl_6 und $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{WCl}_6$ von 232,5 pm überein. Die Verzerrung des WCl_6^- -Ions in $\text{Te}_4(\text{WCl}_6)_2$ ist auf ausgeprägte Wechselwirkungen der Cl-Atome mit den Te_4^{2+} -Kationen zurückzuführen. Abb. 2 zeigt in einer stereoskopischen Darstellung die Koordination des Te_4^{2+} -Ions durch Cl-Atome mit einem Te-Cl-Abstand bis zu 370 pm. Die kürzesten Te-Cl-Abstände von $\text{Te 1}-\text{Cl 5}^{\text{IV}} = 319,2 \text{ pm}$ und $\text{Te 1}-\text{Cl 3}^{\text{II}} =$

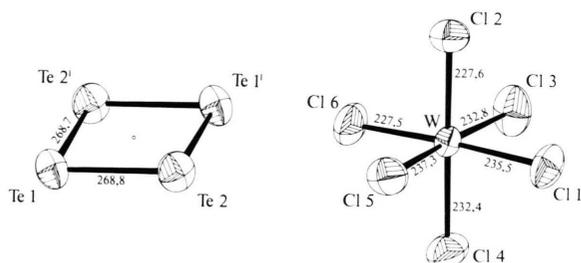


Abb. 1. Das Te_4^{2+} -Kation und das WCl_6^- -Anion in der Struktur von $\text{Te}_4(\text{WCl}_6)_2$. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%. Die Abstände sind in pm angegeben.

Tab. III. Bindungsabstände [pm] und -winkel [Grad] in $\text{Te}_4(\text{WCl}_6)_2$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle.

Abstände [pm]			
W-Cl 1	235,5(1)	Te 1-Cl 2	365,7(1)
W-Cl 2	227,6(1)	Te 1-Cl 3 ^{II}	326,8(1)
W-Cl 3	232,8(1)	Te 1-Cl 4 ^{VI}	364,0(1)
W-Cl 4	232,4(1)	Te 1-Cl 5 ^{IV}	319,2(1)
W-Cl 5	237,3(1)	Te 1-Cl 6 ^{III}	357,4(1)
W-Cl 6	227,5(1)	Te 2-Cl 1 ^V	356,1(1)
Te 1-Te 2	268,8(1)	Te 2-Cl 4 ^{IV}	359,8(2)
Te 1-Te 2 ^I	268,7(1)	Te 2-Cl 5 ^{IV}	341,7(1)
		Te 2 ^I -Cl 3 ^{II}	350,8(1)
Winkel [°]			
Cl 1-W-Cl 2	90,1(1)	Cl 2-Te 1-Cl 3 ^{II}	86,2(1)
Cl 1-W-Cl 3	89,6(1)	Cl 2-Te 1-Cl 4 ^{VI}	133,9(1)
Cl 1-W-Cl 4	87,6(1)	Cl 2-Te 1-Cl 5 ^{IV}	73,2(1)
Cl 1-W-Cl 5	87,6(1)	Cl 2-Te 1-Cl 6 ^{III}	67,3(1)
Cl 1-W-Cl 6	176,7(1)	Cl 3 ^{II} -Te 1-Cl 4 ^{IV}	72,4(1)
Cl 2-W-Cl 3	91,9(1)	Cl 3 ^{II} -Te 1-Cl 5 ^{IV}	88,3(1)
Cl 2-W-Cl 4	177,0(1)	Cl 3 ^{II} -Te 1-Cl 6 ^{III}	64,4(1)
Cl 2-W-Cl 5	89,2(1)	Cl 4 ^{VI} -Te 1-Cl 5 ^{IV}	88,3(1)
Cl 2-W-Cl 6	92,8(1)	Cl 4 ^{VI} -Te 1-Cl 6 ^{III}	66,7(1)
Cl 3-W-Cl 4	89,9(1)	Cl 5 ^{IV} -Te 1-Cl 6 ^{III}	63,5(1)
Cl 3-W-Cl 5	177,0(1)	Te 1-Te 2-Cl 1 ^V	139,7(1)
Cl 3-W-Cl 6	92,0(1)	Te 1-Te 2-Cl 4 ^{IV}	90,6(1)
Cl 4-W-Cl 5	88,9(1)	Te 1-Te 2-Cl 5 ^{IV}	61,7(1)
Cl 4-W-Cl 6	89,5(1)	Te 1 ^I -Te 2-Cl 1 ^V	97,7(1)
Cl 5-W-Cl 6	90,8(1)	Te 1 ^I -Te 2-Cl 4 ^{IV}	135,6(1)
Te 1-Te 2-Te 1 ^I	89,5(1)	Te 1 ^I -Te 2-Cl 5 ^{IV}	150,7(1)
Te 2-Te 1-Te 2 ^I	90,5(1)	Cl 1 ^V -Te 2-Cl 4 ^{IV}	57,2(2)
Te 2-Te 1-Cl 2	98,5(1)	Cl 1 ^V -Te 2-Cl 5 ^{IV}	107,8(2)
Te 2-Te 1-Cl 3 ^{II}	161,4(1)	Cl 4 ^{IV} -Te 2-Cl 5 ^{IV}	55,9(2)
Te 2-Te 1-Cl 4 ^{VI}	114,8(1)	Te 1-Te 2 ^I -Cl 3 ^{II}	62,0(1)
Te 2-Te 1-Cl 5 ^{IV}	70,5(1)	Te 1 ^I -Te 2 ^I -Cl 3 ^{II}	151,2(1)
Te 2-Te 1-Cl 6 ^{III}	134,0(1)		
Te 2 ^I -Te 1-Cl 2	116,4(1)		
Te 2 ^I -Te 1-Cl 3 ^{II}	71,4(1)		
Te 2 ^I -Te 1-Cl 4 ^{VI}	95,1(1)		
Te 2 ^I -Te 1-Cl 5 ^{IV}	160,2(1)		
Te 2 ^I -Te 1-Cl 6 ^{III}	135,4(1)		

Symmetrieoperationen I: $1-x, -y, 1-z$ / II: $x, -1-y, z$ / III: $1-x, -y, -z$ IV: $-1+x, y, z$ / V: $1-x, 1-y, 1-z$ / VI: $-1+x, y, z$

326,8 pm werden dabei von solchen Cl-Atomen ausgebildet, die eine Kante des Te-Vierringes überbrücken. Die Koordinationsfigur mit vier überbrückenden Halogenatomen in der Ebene des Te_4 -Quadrates und weiteren endständigen Halogenatomen oberhalb und unterhalb der Te_4 -Ebene ist typisch für alle Halogenometallate des Te_4^{2+} -Kations [10]. Die in $\text{Te}_4(\text{WCl}_6)_2$ gefundenen Te-Cl-Abstände stimmen mit denen im $\text{Te}_4(\text{Nb}_2\text{OCl}_{10})$ [11] gut überein. Die Packung der beiden Ionen-

sorten im Kristall verdeutlicht die Abb. 3. Die WCl_6^- -Ionen bilden eine annähernd innenzentrierte Packung, wobei das zentrierende WCl_6^- -

Okttaeder deutlich aus seiner Ideallage verschoben ist. Dadurch entsteht eine genügend große Lücke, um das Te_4^{2+} -Ion aufzunehmen.

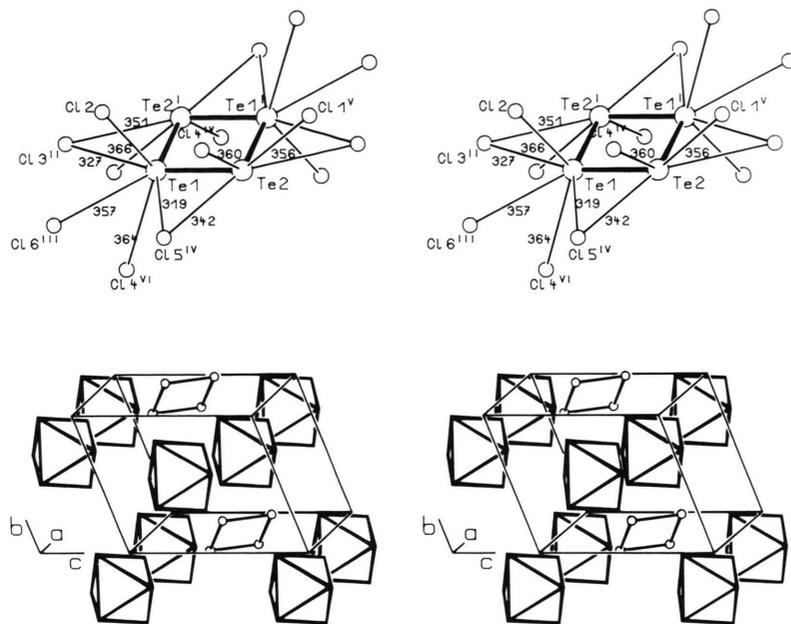


Abb. 2. Stereoskopische Darstellung des Te_4^{2+} -Kations in der Struktur von $\text{Te}_4(\text{WCl}_6)_2$. Sämtliche Cl-Atome mit einem Te-Cl-Abstand bis zu 370 pm sind mit eingezeichnet. Die Te-Cl-Abstände sind auf volle pm gerundet angegeben.

Abb. 3. Stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von $\text{Te}_4(\text{WCl}_6)_2$. Die WCl_6^- -Anionen sind als massive Oktaeder dargestellt.

- [1] D. Britnell, G. W. A. Fowles und D. A. Rice, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 2191.
- [2] U. Müller und P. Klingelhöfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **510**, 109 (1984).
- [3] F. A. Cotton, P. A. Kibala und R. B. W. Sandor, *Inorg. Chem.* **28**, 2485 (1989).
- [4] M. G. B. Drew und R. Mandyczewsky, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2815.
- [5] F. A. Cotton, P. A. Kibala und R. B. W. Sandor, *Acta Crystallogr.* **C45**, 1287 (1989).
- [6] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, III. Band, 3. Auflage, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1981).
- [7] E. L. McCann und T. M. Brown, *Inorg. Synth.* **13**, 150 (1972).
- [8] SHELXS 86, A Program for Crystal Structure Determination, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen (1986).
- [9] T. W. Couch, D. A. Lokken und J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **11**, 357 (1972).
- [10] G. Cardinal, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer und J. E. Vekris, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 765.
- [11] M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. W. Kolis und J. F. Sawyer, *Acta Crystallogr.* **C43**, 2033 (1987).
- [12] W. Eichler und H.-J. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **431**, 123 (1977).
- [13] W. Clegg, *Acta Crystallogr.* **A37**, 22 (1981). Programmsystem DIF 4 zur Steuerung des Vierkreisdiffraktometers AED 2, Firmen Siemens und Stoe.
- [14] A. C. Larson, The inclusion of secondary extinction in least squares refinement of crystal structures, in *Crystallographic Computing*, Munksgaard, Kopenhagen (1970).
- [15] REDU 5, Programm zur Datenreduktion von Meßwerten des Vierkreisdiffraktometers AED 2, Firmen Siemens-Stoe, Karlsruhe/Darmstadt (1984).
- [16] SHELX 76, A Program for Crystal Structure Determination, G. M. Sheldrick, University of Cambridge, UK (1976).
- [17] ALCOCK, ein Unterprogramm des X-Ray-Systems zum Zeichnen von Kristallumrissen, J. M. Steward, F. A. Kundell, J. C. Baldwin, University of Maryland, Maryland, USA (1970).
- [18] PSITEST, Programm zur graphischen Darstellung von Psiprofilen vor und nach der numerischen Absorptionskorrektur, B. Anselmet und H. Bärnighausen, Universität Karlsruhe (1985).
- [19] SYMREF, Programm zur Mittelung und zur geordneten Ausgabe der Reflexe eines Datensatzes, H. Bärnighausen, Universität Karlsruhe (1987).
- [20] H. Bärnighausen und M. Eitel, Universität Karlsruhe (1985), SFLS, eine überarbeitete Version von ORFLS, A Fortran Crystallographic Least-Squares Program, W. R. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA (1962); H. Bärnighausen, *Z. Kristallogr.* **170**, 5 (1985).
- [21] ORTEP, A Thermal-Ellipsoid Plot Program, C. K. Johnson, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA (1965).
- [22] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).