Die Reaktion von $MoCl_4$ mit $TeCl_4$: Synthese und Struktur von Tris(trichlorotelluronium)hexachloromolybdat(IV)-chlorid, $([TeCl_3]^+)_3[MoCl_6]^{2-}(Cl^-)$

The Reaction of $MoCl_4$ with $TeCl_4$: Synthesis and Crystal Structure of Tris(trichlorotelluronium) Hexachloromolybdate(IV) Chloride, $([TeCl_3]^+)_3[MoCl_6]^{2-}[Cl^-]$

J. Beck*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität, Heinrich-Buff-Ring 58, D - 35392 Gießen

Z. Naturforsch. 51 b, 1127-1131 (1996); eingegangen am 28. Februar 1996

Trichlorotelluronium, Hexachloromolybdate(IV), Synthesis, Crystal Structure

Red crystals of $(\text{TeCl}_3)_3$ MoCl₆(Cl) are obtained by reacting MoCl₄ with TeCl₄ in a 1:3 molar ratio in a sealed evacuated ampoule at 170°. The crystal structure determination (orthorhombic, space group Cmc2₁, a = 1541.6(2), b = 1268.1(1), c = 1180.6(1) pm) shows the presence of trigonal-pyramidal [TeCl₃]⁺ ions, octahedral [MoCl₆]²⁻ ions, and isolated Cl⁻ ions. The ions are linked by long Te-Cl bridges resulting in distorted TeCl₆ octahedra. The octahedra are connected by joint edges and corners to zig-zag chains running along the polar *c* axis.

Einleitung

Bestimmte Metallhalogenide können in Reaktionen mit Chalkogentetrahalogeniden als Halogenidionen-Akzeptoren wirken, wobei sich ionisch aufgebaute Verbindungen bilden, die aus pyramidalen Trihalogenochalkogenonium-Kationen und Halogenometallat-Anionen aufgebaut sind. Molybdäntetrachlorid reagiert mit SeCl₄ und TeCl₄ in diesem Sinne, wobei bislang ([SeCl₃]⁺)₂ [MoCl₆]^{2–} [1] und ([TeCl₃]⁺)₂ [MoCl₆]^{2–} [2] isoliert und strukturell charakterisiert werden konnten. Mit mehr als zwei Moläquivalenten TeCl₄ reagiert MoCl₄ unter Bildung einer TeCl₄-reicheren Phase der Zusammensetzung "MoCl₄ · 3TeCl₄", worüber im folgenden berichtet wird.

Experimenteller Teil

 $MoCl_4$ wurde durch Reduktion von $MoCl_5$ mit Molybdänmetallpulver erhalten und vor Gebrauch durch Sublimation in einer geschlossenen Ampulle gereinigt. $MoCl_5$ und $TeCl_4$ wurden aus den Elementen erhalten, das Mo-Pulver bei 1000°C im H₂-Strom von oxidischen Verunreinigungen befreit [3].

Darstellung von (TeCl₃)₃ MoCl₆(Cl)

0,5 g (2,1 mmol) MoCl₄ und 1,7 g (6,3 mmol) TeCl₄ werden unter Schutzgas in eine Glasampulle von 15 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser gefüllt. Die Ampulle wird evakuiert und abgeschmolzen. Im Verlauf einer Stunde heizt man auf 300°C, wobei eine dunkelrote Schmelze entsteht, die bei 195°C kristallin erstarrt. Dann bringt man die Ampulle in ein Temperaturgefälle von 180 \rightarrow 160°C, wobei sich (TeCl₃)₃MoCl₆(Cl) im Verlauf einiger Tage an der kälteren Seite in Form roter, vorwiegend nadelförmiger Kristalle niederschlägt. An Luft hydrolysieren die Kristalle sehr schnell, daher muß die Ampulle unter Schutzgas geöffnet werden.

Kristallstrukturbestimmung

Wegen der hohen Feuchtigkeitsempfindlichkeit wurde der für die Beugungsexperimente verwendete Kristall, der die Form eines Stäbchens und die Abmessungen 0,32 \times 0,09 \times 0,05 mm hatte, unter Argon in einer Kieselglaskapillare eingeschlossen. Buerger-Präzessionsaufnahmen zeigten orthorhombische Gittersymmetrie. Durch die systematische Auslöschung: $h \ l$ nur vorhanden für h + k =2n, ergibt sich ein einseitig flächenzentriertes Gitter, das zusammen mit der zonalen Auslöschung: $h \ 0 \ 1$ nur vorhanden für l = 2n, zu den Raumgruppen Cmcm bzw. $Cmc2_1$ führt, von denen die zweite, nicht zentrosymmetrische durch den Lauf der Strukturbestimmung bestätigt wurde. Sowohl durch Einsatz der Direkten Methoden als auch

0939–5075/96/0800–1127 \$ 06.00 © 1996 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung. All rights reserved. K

^{*} Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Beck.

Tab. I. Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $(TeCl_3)_3 MoCl_6$ (Cl). Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

| Summenformel | $Cl_{16}MoTe_3$ |
|------------------------------|--|
| Gitterkonstanten (bei 215 K) | a=1341,0(2) pm b=1268,1(1) pm |
| | b=1208,1(1) pm |
| 7-11 | c=1180, 6(1) pm |
| Zenvolumen | 2308,0 · 10° pm |
| Pormeleinn. pro Zelle | Z = 4 |
| Dichte (berechnet) | 3,01 g · cm |
| Kristallsystem | orthorhombisch |
| Raumgruppe | $C m c 2_1$ |
| verw. Röntgenstrahlung | Mo- K_{α} , |
| | $\lambda = 71,07 \text{ pm}$ |
| Diffraktometer | STOE AED2 |
| Meßtemperatur | 213 K (-60°C) |
| Reflexe zur | 98 aus dem Bereich |
| Bestimmung d. Gitterkonst. | $18^\circ < 2\theta < 50^\circ$ |
| Meßbereich, | $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$, |
| Abtastung | $\omega/2\theta$ -Abtastung nach |
| | der Methode der |
| | gelernten Profile |
| gem. Reflexe | 4470 |
| unabh. Reflexe; $R_{\rm m}$ | 2032; 1,8 % |
| | (keine Mittelung über |
| | Friedel- äquivalente |
| | Reflexe) |
| Reflexe | 1974 mit $I > 1\sigma(I)$ |
| i. d. Verfeinerungsrechn. | |
| verfeinerte Parameter | 99 |
| Verhältnis | 20 |
| Reflexe : Parameter | 20 |
| Absorptionskorrektur | empirisch mit den |
| Absolptionskonektur | wabgetasteten Refleven |
| | ψ -abgetasteten Kenexen |
| | $\mu = 57 \text{ cm}^2$, Transmissionsfaktoren |
| | 0.282 bio 0.112 |
| Ciitafaktaran | 0,285 DIS 0,112 |
| Outeraktoren | $K = 2, 1 \% K_W = 1,9 \%$ |
| Mayim und minim Daat | $m w = 1/\sigma (\Gamma_0)$ |
| Maxim. und minim. Kest- | + 1,35/-1,42 |
| elektrdichte [e/10° pm°] | |

einer Patterson-Synthese konnte ein identisches Strukturmodell gewonnen werden [4], das mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome verfeinert wurde [5].

Bei nichtzentrosymmetrischen Strukturen zeigt sich der Beitrag der anomalen Streuung der Atome darin, daß das Friedelsche Gesetz nicht mehr streng gilt. Bei genügend hohem anomalem Streubeitrag der Atome einer nichtzentrosymmetrischen Struktur kann eine Inspektion der Strukturfaktoren von Reflexpaaren h k l und -h - k - l, deren berechnete Strukturfaktoren deutliche Unterschiede aufweisen, eine Entscheidung für die korrekte absolute Konfiguration ermöglichen. Die Raumgruppe $C m c 2_1$ ist polar, sie besitzt die c-Achse als Vorzugsrichtung. Eine

Tab. II. Atomkoordinaten und äquivalenter Temperaturkoeffizient B [10⁴ pm²] der Atome von (TeCl₃)₃ MoCl₆ (Cl). Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten angegebenen Stellen.

| Atom | X | у | z | В |
|--------|------------|-------------|------------|---------|
| Мо | 0,5 | -0,17557(5) | 0,03041(7) | 2,15(8) |
| Te(1) | 0,35660(2) | 0,10109(2) | 0 | 1,95(2) |
| Te(2) | 0,5 | 0,37376(4) | 0,26516(5) | 1,84(2) |
| Cl(1) | 0,2486(1) | 0,0099(1) | -0,0939(2) | 3,42(2) |
| Cl(2) | 0,2678(1) | 0,1657(1) | 0,1399(1) | 3,15(8) |
| Cl(3) | 0,3472(1) | 0,2488(2) | -0,1151(2) | 3,88(2) |
| Cl(4) | 0,5 | 0,5127(2) | 0,3914(2) | 3,4(1) |
| Cl(5) | 0,3874(1) | 0,4432(1) | 0,1583(1) | 3,27(7) |
| Cl(6) | 0,6099(1) | -0,2534(1) | -0,0829(1) | 2,95(6) |
| Cl(7) | 0,5 | -0,3025(2) | 0,1550(2) | 4,5(1) |
| Cl(8) | 0,3888(1) | -0,0821(1) | 0,1332(1) | 3,01(7) |
| Cl(9) | 0,5 | -0,0281(2) | -0,1099(2) | 2,51(9) |
| Cl(10) | 0,5 | 0,1997(2) | 0,1120(2) | 3,6(1) |

Tab. III. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] in $(TeCl_3)_3 MoCl_6 (Cl)$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

| | | terms for the second determine | a vertice the line of |
|---|----------|--------------------------------|-----------------------|
| Mo - Cl(6) | 236,7(1) | Te(1) - Cl(8) | 286,6(1) |
| Mo - Cl(7) | 224,4(1) | Te(1) - Cl(9) | 301,6(1) |
| Mo - Cl(8) | 239,2(1) | Te(1) - Cl(10) | 286,9(1) |
| Mo - Cl(9) | 249,2(1) | Te(2) - Cl(4) | 230,9(1) |
| Te(1) - Cl(1) | 230,9(1) | Te(2) - Cl(5) | 229,8(1) |
| Te(1) - Cl(2) | 229,5(1) | $Te(2) - Cl(6^{III})$ | 291,2(1) |
| $\operatorname{Te}(1) - \operatorname{Cl}(3)$ | 232,3(1) | Te(2) - Cl(10) | 284,4(1) |

Entscheidung für die Richtung der polaren Achse konnte bei der Strukturbestimmung des (TeCl₃)₃MoCl₆(Cl) mit guter Sicherheit getroffen werden. Der Gütefaktor der Verfeinerung ergab bei Inversion der Atomkoordinaten keinen signifikant veränderten Wert. Im Datensatz weisen jedoch 24 Friedel-Reflexpaare im Betrag des berechneten Strukturfaktors |F_c| einen Unterschied von mehr als 10% auf. Davon werden 13 in der Differenzierung größerer und kleinerer Strukturfaktor richtig getroffen, fünf zeigen keinen signifikanten Unterschied im beobachteten Strukturfaktor und nur sechs Reflexpaare werden durch das Strukturmodell falsch beschrieben. Invertiert man die Atomkoordinaten, so ergibt sich das umgekehrte Bild: nur noch sechs Friedel-Paare werden richtig, jedoch 13 falsch beschrieben. In Tab. I sind die kristallographischen Daten und Angaben zur Messung am Diffraktometer, in Tab. II die Ortskoordinaten und Temperaturparameter der Atome und in Tab. III die wichtigsten Abstände zusammengestellt.

Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH,



Abb.1. Ausschnitt aus der Struktur von $(\text{TeCl}_3)_3$ MoCl₆ (Cl). Gegenübergestellt sind ein Ellipsoid-Bindungsstab-Modell [9] und eine Polyederdarstellung [10] eines verlängerten Ausschnitts aus der Kette verknüpfter Oktaeder. Durch die Oktaederkette verläuft eine Spiegelebene, in der linken Abbildung sind die Atome Cl(4), Te(2), Cl(10), Cl(7), Mo, Cl(9) und Te(2^{II}) auf der Spiegelebene lokalisiert. Die typische Zickzackform der Oktaederkette wird durch eine 2₁-Schraubenachse bewirkt, die parallel zur kristallographischen *c*-Achse durch die Oktaederkette hindurch verläuft. Das als freies Cl⁻-Ion beschriebene Atom Cl(10) verknüpft die drei TeCl₆-Oktaeder. Im rechten Teil der Abbildung 20 sitzt dieses Atom an den Kontaktpunkten von jeweils drei schraffierten Oktaedern. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70 %. TeCl₆-Oktaeder sind schraffiert, MoCl₆-Oktaeder sind nicht schraffiert gezeichnet.

Symmetrieoperationen: I: - x + 1, y, z; II: x, -y, (1/2 + z) - 1; III: - x + 1, -y, 1/2 + z.

D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404954 angefordert werden.



Abb. 2. Die Elementarzelle von $(TeCl_3)_3 MoCl_6 (Cl)$ in einem perspektivischen Blick längs der Ketten aus verknüpften MoCl_6– und TeCl_6–Oktaedern, die das typische Strukturmerkmal darstellen. Kleine, offene Kreise = Cl– Atome; große, offene Kreise = Te–Atome; große, schwarz gefüllte Kreise = Mo–Atome.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese von (TeCl₃)₃ MoCl₆ (Cl)

 $MoCl_4$ verhält sich gegenüber $SeCl_4$ und $TeCl_4$ als Halogenidionen-Akzeptor. Bisher konnten $(SeCl_3)_2 MoCl_6 [1]$ und $(TeCl_3)_2 MoCl_6 [2]$ dargestellt werden. Mit einem $TeCl_4$ -Überschuß reagiert $MoCl_4$ unter Bildung von $(TeCl_3)_3 MoCl_6 (Cl)$.

 $3 \text{ TeCl}_4 + \text{MoCl}_4 \rightarrow (\text{TeCl}_3)_3 \text{ MoCl}_6 (\text{Cl})$

 $(\text{TeCl}_3)_3$ MoCl₆ (Cl) ist im Vakuum dicht unterhalb seines Schmelzpunktes von 195°C flüchtig und bildet sich auch durch Reaktion von TeCl₄ mit $(\text{TeCl}_3)_2$ MoCl₆. Eine weitere TeCl₄-Aufnahme unter Bildung einer noch TeCl₄-reicheren Phase konnte nicht beobachtet werden.

Die Kristallstruktur von (TeCl₃)₃ MoCl₆ (Cl)

Die Struktur von $(\text{TeCl}_3)_3 \text{ MoCl}_6 (\text{Cl})$ ist aus miteinander verknüpften oktaedrischen $[\text{MoCl}_6]^{2-}$ -Anionen, pyramidalen $[\text{TeCl}_3]^+$ - Kationen und isolierten Cl⁻ - Anionen aufgebaut. Abb. 1 zeigt in einem Ausschnitt aus der Struktur die Gestalt und Verknüpfung der Ionen. Das Mo-Atom ist oktaedrisch von sechs Cl-Atomen umgeben, wobei sich die

Mo-Cl-Abstände mit Werten zwischen 224,4 und 249,2 pm deutlich unterscheiden. Die mittlere Mo-Cl-Bindungslänge von 237,6 pm stimmt jedoch gut mit derjenigen der $[MoCl_6]^{2-}$ - Anionen in $(TeCl_3)_2$ MoCl₆ [2] von 238,2 pm überein. An die beiden unabhängigen Te-Atome sind jeweils drei Cl-Atome mit einem mittleren Te-Cl-Abstand von 230,5 pm gebunden. Die Te-Cl-Abstände sind vergleichbar mit denen in TeCl_4 (im Mittel 231 pm, [6]). Die Cl-Te-Cl-Bindungswinkel betragen zwischen 94,5(1)° und 95,3(1)°. Auch in (TeCl₃)₃ MoCl₆ (Cl) liegen damit die typischen pyramidalen [TeCl₃]⁺ - Kationen vor. Neben den drei kovalent gebundenen Cl-Atomen bildet jedes Te-Atom noch drei weitere, mit Abständen zwischen 284,4 und 301,6 pm deutlich verlängerte Te···Cl-Kontakte aus, die das Koordinationspolyeder des Te-Atoms zu einem stark verzerrten Oktaeder ergänzen. Die oben erwähnten Verzerrungen des $[MoCl_6]^{2-}$ -Oktaeders werden bei Betrachtung der ganz unterschiedlichen Koordination der Cl-Atome verständlich. Das Cl-Atom Cl(7) ist ausschließlich an das Mo-Atom gebunden und zeigt den kürzesten Mo-Cl-Abstand von 224,4 pm, die Cl-Atome Cl(6) und Cl(8) überbrücken zu je einem [TeCl₃]⁺ - Kation. Hier treten zwei nahezu gleich lange Mo-Cl-Abstände mittlerer Länge (236,7 und 239,2 pm) auf. Das Cl-Atom Cl(9) hingegen gehört zum $[MoCl_6]^{2-}$ - Oktaeder und überbrückt gleichzeitig zu zwei [TeCl₃]⁺ - Kationen; in der Folge tritt hier ein stark verlängerter Mo-Cl-Abstand von 249,2 pm auf. Das Cl-Atom Cl(10) hat keinen direkten Bindungspartner. Es bildet drei Kontakte zu drei $(TeCl_3^+)$ - Kationen von 284,4 bis 286,9 pm Länge aus und kann als isoliertes Cl⁻ - Anion aufgefaßt werden. Die Verbindung MoTe₃Cl₁₆ wird aufgrund dieser Strukturbetrachtung in einer ionischen Schreibweise als $([\text{TeCl}_3]^+)_3[\text{MoCl}_6]^{2-}(\text{Cl}^-)$ formuliert.

 $(\text{TeCl}_3)_3$ MoCl₆ (Cl) bildet eine Kolumnarstruktur, in welcher über gemeinsame Kanten und Ecken verknüpfte MoCl₆ - und TeCl₆ - Oktaeder Stränge bilden, die entlang der kristallographischen *c*-Achse verlaufen. Die typischen Baugruppen dieser Ketten sind zwei TeCl_6 - und ein MoCl_6 - Oktaeder, die über drei gemeinsame Kanten verknüpft sind (Abb. 1). Untereinander verbunden sind diese Baugruppen über TeCl_6 - Oktaeder, die über eine gemeinsame Kante mit dem MoCl_6 - Oktaeder der einen benachbarten und eine gemeinsame Ecke mit zwei TeCl_6 - Oktaedern der anderen benachbarten Baugruppe verknüpft sind. Auf diese Weise bildet sich eine zickzackförmige Anordnung. Die Packung dieser Ketten in der Struktur verdeutlicht Abb. 2 in einem perspektivischen Blick auf die *a-b*-Ebene der Elementarzelle. In der Betrachtungsweise von Kristallstrukturen als Stabpackungen [7] handelt es sich um eine einfache hexagonale Stabpackung.

Das Konzept der dichtesten Kugelpackungen ermöglicht auch bei (TeCl₃)₃ MoCl₆ (Cl) eine alternative Beschreibung der Struktur. Die Cl⁻-Anionen bilden Dreiecksnetze, die senkrecht zur kristallographischen c-Achse gestapelt sind. Die Stapelfolge lautet A B A C, A..., es handelt sich um eine Stapelvariante der dichtesten Kugelpackungen, die doppelt hexagonale Packung genannt wird. Die von Zhdanov [8] eingeführte Symbolik bezeichnet diese Stapelvariante als hexagonale (2.2)-Packung. Die M⁴⁺ - Kationen besetzen insgesamt ein Viertel der Oktaederlücken. Dabei wechseln sich dicht mit Mo- und Te-Atomen besetzte Schichten mit nur gering und ausschließlich von Te-Atomen besetzten Schichten ab. Da in der Struktur die dreifache Anzahl an Te⁴⁺ - Kationen gegenüber der Anzahl an Mo⁴⁺ - Kationen vorliegt, ergibt sich folgendes vollständige Packungssymbol:

$$A_{\gamma 3/8[1M0,2Te]} B_{\gamma 1/8[Te]} A_{\beta 3/8[1M0,2Te]} C_{\beta 1/8[Te]}, A...$$

Dank

Der Fonds der Chemischen Industrie und die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützten diese Arbeiten dankenswerterweise.

- J. Beck, P. Biedenkopf, K. Müller-Buschbaum, J. Richter, K.-J. Schlitt, Z. Anorg. Chem. 622, 292 (1996).
- [2] J. Beck, P. Biedenkopf, K. Müller-Buschbaum, Z. Naturforsch. **51b**, 727 (1996).
- [3] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, F. Enke Verlag, Stuttgart (1981).
- [4] G. M. Sheldrick, SHELXŠ-86, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1993).
- [5] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, University of Cambridge, U.K. (1976).

- [6] B. Buss, B. Krebs, Angew. Chem. 82, 446 (1970).
- [7] M. O'Keeffe, S. Anderson, Acta Crystallogr. **A33**, 914 (1977).
- [8] G. S. Zhdanov, Compt. Rend. Dokl. Acad. Sci. URSS 48, 39 (1945).
- [9] C. K. Johnson, ORTEP, Programm zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA (1965).
- [10] R. X. Fischer, STRUPLO, Programm zur Polyederdarstellung von Kristallstrukturen, Universität Würzburg (1986).