

NaTe₃: eine Verbindung mit verbrückten Te₁₂⁶⁻-Clustern

P. BÖTTCHER*

Darmstadt, Eduard-Zintl-Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule

R. KELLER

Aachen, Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen

Inhaltsübersicht. NaTe₃ entsteht beim Umsatz elementaren Natriums und Tellurs im Molverhältnis 1:3 in flüssigem Ammoniak bei etwa –50°C. Es fällt nach Entfernen des Lösungsmittels als homogenes, matt dunkelgrau aussehendes, mikrokristallines Pulver an.

NaTe₃ kristallisiert trigonal in der Raumgruppe P $\bar{3}$ c1 mit Z = 12. Gitterkonstanten: a = 9,033(2) Å, c = 21,930(4) Å.

Das Anionenteilgitter enthält verknüpfte Te₆²⁻-Ketten, wodurch eindimensional-unendliche Stränge entstehen, deren bestimmendes Bauelement ein kuban-artiger Cluster Te₁₂⁶⁻ ist.

NaTe₃ — a Compound with Cuban-like Clusters Te₁₂⁶⁻

Abstract. NaTe₃ results as a greyish microcrystalline powder if stoichiometric amounts of the pure elements sodium and tellurium (molar ratio 1:3) are allowed to react in liquid ammonia at about –50°C. After melting the crude product (500°C, 1 h, corundum crucible in sealed glass ampoule), followed by an annealing period (380°C, 5 days) NaTe₃ yields as a silvery compound with metallic lustre.

NaTe₃ is trigonal, space group P $\bar{3}$ c1, Z = 12, with a = 9.033(2) Å and c = 21.930(4) Å. It contains Te₆²⁻-chains, linked together via their terminal atoms producing infinite strings. These strings may be thought to be built up of cuban-like clusters Te₁₂⁶⁻.

1. Einleitung

Die Strukturchemie der Telluride MTe_n (M $\hat{=}$ Hauptgruppenmetall-, Lanthanoid-Kation, Ag⁺, Re²⁺, NR₄⁺; n = 1–4) schließt sich im allgemeinen nicht der entsprechenden Sulfide und Selenide an, bei denen ausnahmslos zick-zackförmige Kettenbruchstücke X_n²⁻ (X $\hat{=}$ S, Se) beobachtet werden. Vergleichbare oligomere Telluranionen sind bisher nur bei MgTe₂ [1], M₂Te₃ (M $\hat{=}$ K, Rb, Cs, K-crypt-2.2.2) [2–4], BaTe₃ [5] und [N(bu)₄]₂Te₅ (bu $\hat{=}$ n-butyl) [6] gefunden worden.

Sonst beobachtet man neuartige Verknüpfungsprinzipien, wobei die die Anionenteilgitter aufbauenden Gruppen Te_n^{m-} als quasimolekulare Bausteine aufgefaßt werden können, wenn man gemäß dem Zintl-Klemm-Konzept die Valenzelektronen der elektropositiven Partner den Anionenbildnern zuschlägt: In Ga₂Te₅ [7], K₂SnTe₅ [8] und Rb₂SnTe₅ [9] existieren XeF₄-analoge, 36 Valenzelektronen enthaltende TeTe₄⁶⁻-Anionen; in Rb₂Te₅ [10] und Cs₂Te₅ [11] konden-

sieren diese jetzt nur noch 32 Valenzelektronen enthaltenden TeTe_4^{2-} -Gruppen wegen ihres relativen Elektronenmangels zu eindimensional-unendlichen Ketten. Im Re_2Te_5 ist eine formal gleichartige ψ -oktaedrische TeTe_4^{2-} -Gruppe durch zwei verbrückende Telluratome zu einem schmetterlingsförmigen Anion Te_7^{2-} komplettiert [12]. In den Lanthanoidtelluriden LnTe_2 , Ln_2Te_5 und LnTe_3 ($\text{Ln} \triangleq \text{La}$, Nd , Pr) [13] werden ebene, zweidimensional-unendliche Schichten und in AgTe_3 [14] ein dreidimensionaler Verband aufgebaut, wobei für die beiden zuletzt genannten Fälle eine einfache Zuordnung von Bindungselektronen wegen der schon metallischen Eigenschaften nicht mehr möglich und sinnvoll ist. Allerdings lassen Abstände und Winkel in den Anionenteilgittern eine enge Verwandtschaft zu den anderen aufgeführten Verbindungen mit planaren Baugruppen TeTe_4^{m-} erkennen.

Im CsTe_4 existiert eine zweidimensional-unendliche Schicht aus miteinander verknüpften Te_{18} -Ringen, die ihrerseits aus BrF_3 -analogen Einheiten TeTe_3^- aufgebaut werden können [15]. Aufgrund des Defizits von drei Valenzelektronen gegenüber dem BrF_3 existiert die Gruppe TeTe_3^- nicht isoliert, sondern in der beschriebenen Art kondensiert im Festkörper.

Schließlich beobachtet man in NaTe [16] neben Te^{2-} -Anionen entsprechend der Formulierung Na_6TeTe_5 eine vom XeF_2 ableitbare, mit I_5^+ und I_3Cl_2^+ [17] isostrukturelle Baugruppe Te_5^{4-} , die kürzlich auch im Ba_2SnTe_5 [18] aufgefunden worden ist.

In diesen Zusammenhang interessierte uns die Struktur des recht tellurreichen NaTe_3 , zumal seit längerem ein Strukturvorschlag für LiTe_3 existiert [19] und, wie erwähnt, mit dem AgTe_3 eine weitere Verbindung gleicher Zusammensetzung bekannt ist.

2. Experimentelles

NaTe_3 wird dargestellt, indem man die Elemente Natrium und Tellur im molaren Verhältnis 1:3 in flüssigem Ammoniak miteinander reagieren läßt. Die verwendete Apparatur ist eine leicht modifizierte Version der wohlbekanntesten Versuchsanordnung [20, 21]; sie ist an anderer Stelle genauer beschrieben [16].

Man gibt das Natrium portionsweise zu der vorgelegten Suspension von Tellur in flüssigem Ammoniak, wobei die Farbe der Reaktionslösung während der Zugabe von dunkelblau nach dunkelrot wechselt. NaTe_3 wird auf diese Weise als dunkelgraues, mikrokristallines Pulver erhalten. Nach Entfernung anhaftenden Restammoniaks im Hochvakuum wird das Produkt in einen Korundtiegel gefüllt, der anschließend in eine abzuschmelzende Glasampulle überführt und bei 500°C für eine Stunde im schmelzflüssigen Zustand gehalten wird. Die Schmelze ist goldfarben. Anschließend wird fünf Tage bei 380°C getempert, danach mit einer Kühlrate von $5-6^\circ$ pro Stunde abgekühlt. Man erhält einen silberfarbenen Schmelzkuchen mit metallischem Glanz.

Die Pulverdiagramme sowohl des Rohprodukts als auch des aufgeschmolzenen Produkts sind identisch; sie lassen sich mit den aus der Einkristallstrukturuntersuchung erhaltenen Parametern eindeutig und widerspruchsfrei indizieren (Tab. 1). Die bei 25°C mit Petroleum als Sperrflüssigkeit pyknometrisch bestimmte Dichtezahl beträgt 5,24, sie stimmt mit der röntgenographischen Dichte von $5,218 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ gut überein.

Zur analytischen Überprüfung der Zusammensetzung wurde Natrium atomabsorptionsspektrometrisch bestimmt (Varian AA 1475, Emissionsspektrum im Konzentrationsbereich 0,3–0,8 ppm Na^+ ; Eichlösungen: NaCl und Na_2CO_3). Es wurden für zwei verschiedene Substanzproben (NaTe_3

Tabelle 1 Guinier-Simon-Pulverdiagramm, CuK α_1 -Strahlung

h k l	$2\theta_{\text{obs}}$	I_{obs}	I_{calc} [25]	h k l	$2\theta_{\text{obs}}$	I_{obs}	I_{calc}	
1 1 0	19,65	m	17,3	1 1 12	54,05	ssch	1,0	
0 1 4	19,73	m	15,9	1 1 12				
2 0 4	27,98	sst	100,0	3 1 9	56,69	ssch	0,7	
3 0 0	34,35	m	2,3	1 3 9				
2 1 4				3,2	4 0 8	57,81	m	9,6
1 2 4				3,2	3 3 1			
1 0 8				34,59	sch	3,5	3 3 1	61,66
2 2 0	39,85	st	32,5	2 3 8	0,3			
0 2 8	40,09	st	35,0	3 2 8	65,29	m/st	5,7	
1 1 3	43,43	sch	1,6	2 4 4				5,7
3 1 3				1,6	4 2 4	65,62	st	6,8
1 3 4	44,88	sch	1,9	2 2 12	6,8			
3 1 4	45,00	ssch	1,5	2 2 12	67,83	ssch	0,7	
1 2 8				1,5				5 1 3
2 1 8				1,2	1 5 3	68,89	ssch	0,6
1 3 3				1,2	1 5 4			
3 1 5	46,64	sch	1,2	5 1 4	70,25	ssch	0,7	
0 4 4	49,39	m/st	15,8	5 1 5				0,7
0 1 12	49,80	sch/m	6,2	1 5 5	72,40	sch	3,9	
3 1 7	51,13	ssch	1,0	6 0 0				
1 3 7				1,0	2 4 8	72,55	m	4,2
4 1 0	53,60	ssch	0,8	4 2 8	4,2			
1 1 0				0,8	2 0 16	73,05	sch/m	5,5
4 1 1				0,6	1 5 7			
1 4 1				0,8	5 1 7	0,7		
1 4 1	53,78	sch	0,6	1 5 8	76,00	ssch	0,5	
4 1 1				0,8				5 1 8
3 1 8				1,1	1 5 9	78,50	ssch	0,5
1 3 8				1,1	5 1 9			

sst $\hat{=}$ sehr stark, st $\hat{=}$ stark, m $\hat{=}$ mittel, sch $\hat{=}$ schwach, ssch $\hat{=}$ sehr schwach; Gitterkonstanten nach Ausgleichsrechnung [22]: a = 9,0327(4) Å, c = 21,935(2) Å

dargestellt aus flüssigem NH₃; NaTe₃ über Schmelzreaktion aus NaTe + 2 Te) als Mittelwert 5,89 \pm 0,07 Na gefunden (Na (theoretisch): 5,67%). Darüber hinaus zeigen die Pulverdiagramme verschiedener Proben NaTe_x (x = 1 bis 7) nur für x = 1 (NaTe [16]) und x = 3 (NaTe₃) fremdreflexfreie Filme.

3. Strukturermittlung

Ein Kristall geeigneter Abmessungen wurde in ein vorher mit Königswasser gereinigtes Markröhrchen eingeschmolzen und auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD 4 (Nonius, Delft) mit AgK α -Strahlung vermessen. Alle weiteren die Messung betreffenden Parameter sind in Tab. 2 aufgeführt.

Bei der Lösung der Struktur wurde aufgrund der beobachteten Auslöschungsbedingungen sowie der vergleichbaren Abmessungen der Gitterkonstanten Isotypie zu LiTe₃ [19] angenommen und demgemäß dessen atomare Lageparameter als Startsatz bei den Verfeinerungen benutzt. Mit diesem Modell ist jedoch keine befriedigende Lösung zu erreichen.

Erst nach Einführung einer Ursprungsverschiebung um z = -1/8 gelingt es, abweichend vom Strukturvorschlag für LiTe₃, alle Telluratome auf der allgemeinen Punktlage anzuordnen. Mit diesem modifizierten Vorschlag konvergieren die Rechnungen unter Einbeziehung aller Tellur- sowie zwei Dritteln aller Natriumatome bei anisotroper Beschreibung der Temperaturparameter bei einem konventionellen R-Wert von 0,019. Mit Z = 12 entspricht dieses Ergebnis der Zusammensetzung Na₃Te₃₆ $\hat{=}$ Na_{0,667}Te₃.

Tabelle 2 Meßparameter

Vierkreisdiffraktometer	CAD 4 (Nonius, Delft) Strahlung AgK α
Meßbereich	$1^\circ \leq \Theta \leq 27^\circ$ $-14 \leq h \leq 14$; $-14 \leq k \leq 14$; $0 \leq l \leq 35$
Auslöschungsbedingungen	hkil: alle Reflexe erlaubt; $\bar{h}h0l$: nur mit $l = 2n$; $000l$: nur mit $l = 2n$
Raumgruppe	P $\bar{3}c1$ (Nr. 165)
Gitterkonstanten	$a = 9,033(1) \text{ \AA}$, $c = 21,930(4) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	$1549,3 \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten	12
Röntgenographische Dichte	$5,218 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Pyknometrische Dichtezahl	5,24
Anzahl der gemessenen Reflexe	14004
Anzahl der Reflexe in der asymmetrischen Einheit	2699 ($I \geq 0,1\sigma(I)$)
Als beobachtet klassifizierte Strukturamplituden während der Verfeinerung	573 F_{obs} ($F_{\text{obs}} \geq 3,0 \sigma(F_{\text{obs}})$)
Gewichtsschema	$W = \sigma(F_{\text{obs}}^2)$
Absorptionskoeffizient	$1/\mu (\text{NaTe}_3, \text{AgK}\alpha) = 0,11 \text{ mm}^{-1}$
Kristallabmessungen	$0,25 \times 0,10 \times 0,10 \text{ mm}^3$
Absorptionskorrektur	empirische Korrektur [23]
Extinktionskorrektur	ja [23]
$R = 0,015$; $R_{\text{gew}} = 0,017$	ESD = 0,586 [23, 24]

Es gelang zunächst nicht, die für die Zusammensetzung Na₁₂Te₃₆ $\hat{=}$ NaTe₃ noch fehlenden Natriumatome einzuführen und mitzuverfeinern, so daß lange Zeit davon ausgegangen worden ist, die Formel laute Na_{0,667}Te₃ [16].

Das Ergebnis der Analysen und die Auswertung der Pulverdiagramme für die Reihe NaTe_x mit $x = 1$ bis 7 legten es jedoch zwingend nahe, daß die wahre Zusammensetzung NaTe₃ sein müsse. Auch die Möglichkeit, daß an Stelle der fehlenden Natriumatome andere Metallkationen eingeschleppt worden sind, wurde durch ESCA-Messungen eindeutig ausgeschlossen.

Tabelle 3 Lageparameter und Temperaturfaktoren U_{ij} (10^{-4} \AA^2)

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Te(1)	0,4747(1)	-0,0073(1)	0,1233(1)	245(1)	199(1)	169(2)	78(1)	-20(1)	29(1)
Te(2)	0,8045(1)	0,6706(1)	0,2088(1)	247(1)	229(1)	252(1)	116(1)	41(2)	22(1)
Te(3)	0,6675(1)	0,8390(1)	0,5411(1)	226(1)	295(1)	286(1)	96(1)	-53(1)	-19(1)
Na(1)	1/3	2/3	0,7007(2)	510(10)	U_{11}	100(20)	U_{11}	0	0
Na(2)	1/3	2/3	0,4538(2)	470(10)	U_{11}	120(20)	U_{11}	0	0
Na(3)	0.	0	0,6256(2)	110(10)	U_{11}	260(20)	U_{11}	0	0

Doch konnte schließlich mit außerordentlich kleinen Verschiebungs-Parametern während der Verfeinerungen, wobei anfangs die Lageparameter der Telluratome festgehalten worden sind, auch das letzte Drittel der noch fehlenden Natriumatome eingeführt und verfeinert werden. Die Rechnungen konvergieren jetzt bei einem konventionellen R-Wert von 0,015; die Differenz-Fourier-Synthesen zeigen keine signifikanten Elektronendichten mehr.

Die Lage- und Temperaturparameter sind in Tab. 3, die interatomaren Abstände in Tab. 4 aufgeführt.

Tabelle 4 Interatomare Abstände (Å), Bindungs- und Dieder-Winkel

Tellur-Tellur ($\leq 4,28$)		Tellur-Natrium ($\leq 4,24$)	
a) in den Ketten Te_6^{2-}			
		Na(1)—Te(1)	3,070(3) 3×
		—Te(2)	3,314(3) 3×
Te(2)—Te(2)	2,767(1) 1×	Na(2)—Te(1)	3,161(2) 3×
Te(1)—Te(2)	2,922(1) 2×	—Te(3)	3,240(3) 3×
Te(1)—Te(3)	2,979(1) 2×	Na(3)—Te(2)	3,169(3) 3×
		—Te(3)	3,194(3) 3×
b) im Cluster Te_{12}^{6-}			
Te(3)—Te(3)	3,164(1) 6×	Natrium-Natrium	
Te(3)—Te(1)	2,979(1) 6×	alle Abstände	>5,0
c) zwischen den Strängen ${}^1_{\infty}[(\text{Te}_{12}^{6-})(\text{Te}_2)_3]$			
Te(1)—Te(3)	3,326(1)		
Te(2)—Te(2)	3,553(1)		
Te(1)—Te(2)	3,591(1)		
Bindungswinkel in den Ketten Te_6^{2-}			
Te(3)—Te(1)—Te(2)	94,73(3)° 2×		
Te(1)—Te(2)—Te(2)	97,64(2)° 2×		
Dieder-Winkel in den Ketten Te_6^{2-}			
Te(3)/Te(1)/Te(2)/Te(2)	$\pm 94,6(1)^\circ$ 2×		
Te(1)/Te(2)/Te(2)/Te(1)	$\pm 95,3(1)^\circ$ 1×		
Bindungswinkel im Cluster Te_{12}^{6-}			
Te(1)—Te(3)—Te(3)	177,44(3)°		
Te(1)—Te(3)—Te(3)	91,34(3)°		
Te(3)—Te(3)—Te(3)	90,77(2)°		

4. Strukturbeschreibung und Diskussion

NaTe_3 enthält in seinem Anionenteilgitter längs der c-Achse übereinander angeordnete Te_6^{2-} -Ketten (Te—Te: 2,98 Å (zweimal), 2,92 Å (zweimal), 2,77 Å; Bindungswinkel Te—Te—Te: je zweimal 94,7° und 97,6°; Dieder-Winkel: $\pm 94,6^\circ$ (zweimal) und $\pm 95,3^\circ$). Man findet also relativ ungestörte, an die Strukturchemie der Polysulfide und -selenide erinnernde Ketten, die in der all-trans-Konformation vorliegen und die, der Raumgruppensymmetrie entsprechend, je zur Hälfte als Links- (Vorzeichen der Diederwinkel: — — —) bzw. als Rechts-Schrauben (+ + +) auftreten (Abb. 1).

Von den Telluriden mit vergleichbar komplexen Anionenteilgittern enthält nur das CsTe_4 [15] ein als Kette anzusehendes Bruchstück mit Te—Te-Abständen von 2,75—2,92 Å, das jedoch eine für Chalkogenid-Ketten X_n^{2-} vollkommen untypische Konformation aufweist (Dieder-Winkel: $+114,4^\circ$, $-73,5^\circ$, $+180^\circ$,

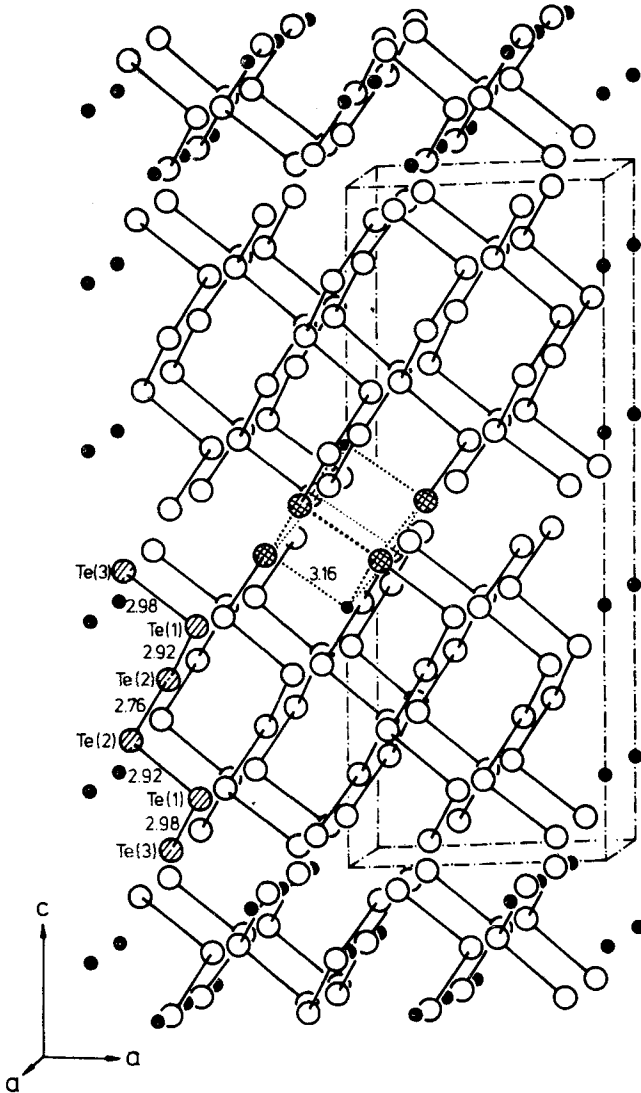


Abb. 1 Darstellung der Struktur des NaTe₃. Große Kreise: Tellur; kleine, schwarze Kreise: Natrium. Der Übersichtlichkeit wegen sind nur einige wenige Natrium-Positionen eingezeichnet. Eine der Te₆²⁻-Ketten ist im unteren linken Teil durch Schraffur der Kreise hervorgehoben. Einer der durch Verbrückung der Te(3)-Atome der Te₆²⁻-Ketten entstehenden Würfel ist durch kreuzweise Schraffur gekennzeichnet.

+73,5°, -114,4°). Verknüpft man im CsTe₄ die Te₈²⁻-Ketten über ihre Anfangs- und Endatome, die 3,14 Å voneinander entfernt sind, gelangt man zu einer zwei-dimensional-unendlichen Anionenordnung ²[TeTe₄]⁻.

In vollkommener Analogie zu dem soeben Geschilderten sind im NaTe₃ die Anfangs- und Endatome der Te₆²⁻-Bruchstücke nur 3,16 Å voneinander entfernt.

Betrachtet man sie daher als bindend, dann entstehen aus den isolierten Ketten Te_6^{2-} eindimensional-unendliche Stränge, die eine ganz andere Beschreibung des Anionenteilgitters erlauben: Sechs Telluratome $\text{Te}(3)$ (je drei Anfangs- und Endatome von insgesamt sechs Ketten) bilden einen nahezu unverzerrten Würfel, bei dem zwei über eine Raumdiagonale verbundene Ecken unbesetzt bleiben (Abb. 1 und 2). An jedem dieser sechs Telluratome des Würfels ist ein weiteres, exo-ständiges Telluratom $\text{Te}(1)$ im Abstand von 2,98 Å angeordnet. Kein Bindungswinkel zwischen diesen insgesamt zwölf Atomen weicht mehr als $2,5^\circ$ von 90° bzw. 180° ab (Tab. 4, Abb. 2).

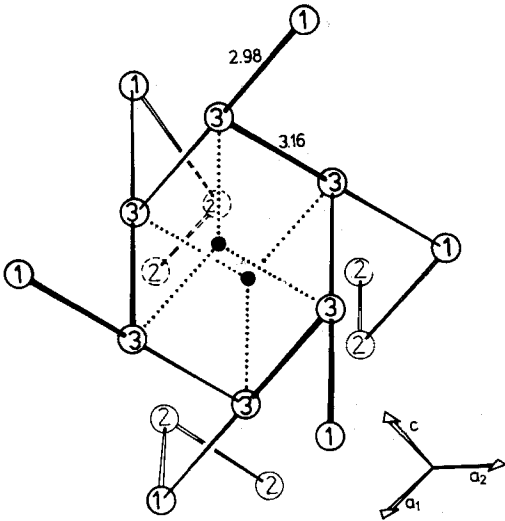


Abb. 2

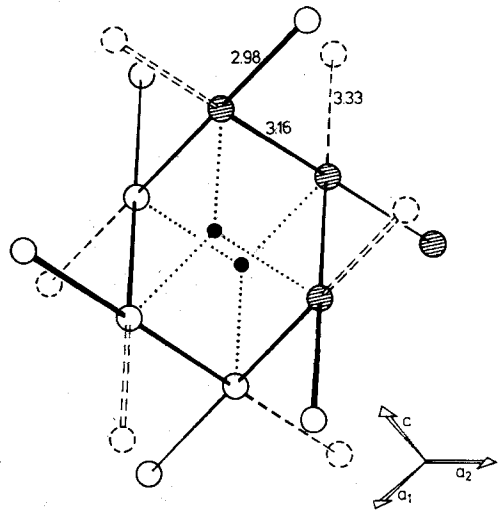


Abb. 3

Abb. 2 Ausschnitt aus der Struktur des NaTe_3 . Sechs Atome $\text{Te}(3)$ bilden einen Würfel, dessen zwei freie Ecken von Natriumatomen (kleine schwarze Kreise) besetzt sind. Sechs exo-ständige Atome $\text{Te}(1)$ im Abstand von 2,98 Å vermitteln den Kontakt zu den Hanteln $\text{Te}(2)$ — $\text{Te}(2)$, die ihrerseits die Kuban-artigen Cluster zu Strängen verbinden.

Abb. 3 Ausschnitt aus der Struktur des NaTe_3 . Durch gestrichelte Symbole ist angedeutet, wie die T-förmigen Bauelemente (schraffiert) des Te_{12}^{6-} -Gerüsts über Kontakte von 3,33 Å einen dreidimensionalen Verband aufbauen. Wenn alle Abstände (2,77 Å, 2,92 Å, 2,98 Å, 3,16 Å, 3,33 Å) gleich werden, wird das NaTe_3 mit dem AgTe_3 identisch.

Diesem Kuban-artigen zwölffatomigen Cluster sind 78 Valenzelektronen zuzuschreiben, wenn man den inneren sechs dreibindigen Atomen $\text{Te}(3)$ zusätzlich zwei nichtbindende Elektronenpaare zuordnet (pseudotrigonal-bipyramidale Koordination) und den sechs exo-ständigen, zweibindigen Atomen $\text{Te}(1)$ zwei nichtbindende Paare zuweist (pseudo-tetraedrische Koordination). Der Cluster ist somit als Te_{12}^{6-} zu formulieren. Es sind, der Zusammensetzung $\text{NaTe}_3 \triangleq \text{Na}_6\text{Te}_{18}$ entsprechend, noch sechs Telluratome $\text{Te}(2)$ unberücksichtigt, die als insgesamt drei formal nullwertige Hanteln $\overline{\text{Te}}-\overline{\text{Te}}$ die Verknüpfung der Cluster in den Strängen übernehmen $\frac{1}{\infty}[(\text{Te}_{12}^{6-})(\text{Te}_2)_3]$. Sie sind ebenfalls in Abb. 2 angegeben.

Zwei auf den freien Ecken angeordnete Natriumatome komplettieren den Würfel. Darüber hinaus hat jedes der sechs inneren, den Würfel bildenden Telluratome einen Kontakt zu einem Te(1)-Atom eines anderen Stranges im Abstand von 3,33 Å, wodurch schließlich ein dreidimensionales Netzwerk entsteht (Abb.3). Es zeigt sich, daß der in Abb. 3 gewählte Ausschnitt aus der Struktur des NaTe₃ ein leicht verzerrtes Abbild analoger Ausschnitte aus der Struktur des AgTe₃ ist [14]. Es ist nicht mehr sinnvoll und in einfacher Weise auch nicht mehr möglich, in so komplexen Verbänden wie dem AgTe₃ und dem hier dargestellten Ausschnitt aus der Struktur des NaTe₃ die Elektronen einzelnen Atomen zuzuweisen.

Das in Abb. 3 erkennbare Grundbauelement, eine T-förmige, pseudotrigonal-bipyramidale Gruppe TeTe₃ (schraffiert), die meist zu einer quadratischen Gruppe TeTe₄ komplettiert wird, tritt in den Strukturen von Telluriden sehr häufig auf und zeigt deren weitgehende Verwandtschaft: quasi-isoliert findet man sie als Te₅⁶⁻-Gruppen im Ga₂Te₅ [7] und im M₂SnTe₅ (M \triangleq K, Rb) [8, 9]; mit weiteren Atomen zu einer Einheit Te₇²⁻ komplettiert im Re₂Te₅ [12]; in eindimensional-unendlichen Ketten $^1_{\infty}$ [Te₅²⁻] in M₂Te₅ (M \triangleq Rb, Cs) [10, 11]; verzerrt innerhalb einer zweidimensional-unendlichen Schicht $^2_{\infty}$ [TeTe₂Te_{2/2}] im CsTe₄ [15]; in komplexen Verbänden einiger Lanthanoid-Telluride [13], im AgTe₃ [14] und im LiTe₃ [19]; sowie schließlich im NaTe₃.

Die Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung der Arbeit, Herrn Prof. Dr. A. SIMON, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, für die Möglichkeit der Messung der ESCA-Spektren sowie Herrn Dr. G. CORDIER, Institut für anorganische Chemie der TH Darmstadt, für die Anfertigung der Strukturzeichnungen.

Literatur

- [1] YANAGISAWA, S.; TASHIRO, M.; ANZAI, S.: J. Inorg. Nucl. Chem. **31** (1969) 943.
- [2] EISENMANN, B.; SCHÄFER, H.: Angew. Chem. **90** (1978) 731.
- [3] BÖTTCHER, P.: J. Less-Common Met. **70** (1980) 263.
- [4] CISAR, A.; CORBETT, J. D.: Inorg. Chem. **16** (1977) 632.
- [5] CORDIER, G.; SCHWIDETZKY, C.; SCHÄFER, H.: Z. Naturforsch. **39b** (1984) 833.
- [6] TELLER, R. G.; KRAUSE, L. J.; HAUSHALTER, R. C.: Inorg. Chem. **22** (1983) 1809.
- [7] JULIEN-POUZOL, M.; JAULMES, S.; ALAPINI, F.: Acta Crystallogr. **B33** (1977) 2270.
- [8] EISENMANN, B.; SCHWERER, H.; SCHÄFER, H.: Mater. Res. Bull. **18** (1983) 383.
- [9] BRINKMANN, C.; EISENMANN, B.; SCHÄFER, H.: Mater. Res. Bull. **20** (1985) 299.
- [10] BÖTTCHER, P.; KRETSCHMANN, U.: J. Less-Common Met. **95** (1983) 81.
- [11] BÖTTCHER, P.; KRETSCHMANN, U.: Z. anorg. allg. Chem. **491** (1982) 39.
- [12] KLAIBER, F.; PETTER, W.; HULLIGER, F.: J. Solid State Chem. **46** (1983), 112.
- [13] a) LIN, W.; STEINFINK, H.; WEISS, E. J.: Inorg. Chem. **4** (1965) 877; b) NORLING, B. K.; STEINFINK, H.: Inorg. Chem. **5** (1966) 1488.
- [14] RANGE, K.-J.; ZABEL, M.; RAU, F.; v. KRZIWANEK, F.; MARX, R.; PANZER, B.: Angew. Chem. **94** (1982) 717.
- [15] BÖTTCHER, P.; KRETSCHMANN, U.: Z. anorg. allg. Chem. **523** (1985) 145.
- [16] BÖTTCHER, P.; KELLER, R.: J. Less-Common Met. **109** (1985) 311.

- [17] BIRCHALL, R.; MEYERS, R. D.: *Inorg. Chem.* **21** (1982) 213.
- [18] BRINKMANN, C.; EISENMANN, B.; SCHÄFER, H.: *IIIrd Europ. Conf. Solid State Chem., Regensburg 1986, Book of Abstracts, Vol 1, p. 61.*
- [19] VALENTINE, D. Y.; CAVIN, O. B.; YAKEL, H. L.: *Acta Crystallogr.* **B33** (1977) 1389.
- [20] FEHÉR, F.; BERTHOLD, H. J.: *Z. anorg. allg. Chem.* **273** (1953) 144.
- [21] FÖPPL, H.; BUSMANN, E.; FROHRATH, F.-K.: *Z. anorg. allg. Chem.* **314** (1962) 12.
- [22] MÜLLER, P.: *Programm NULLAUS, RWTH Aachen, 1983.*
- [23] FRENZ, B. A. and Associates, Inc., College Station, TX 77840 and Enraf Nonius, Delft (Holland), 1983.
- [24] STOUT, G. H.; JENSEN, L. H.: *X-Ray Structure Determination, 5. Ed., MacMillan, London, 1972, p. 402.*
- [25] YVON, K.; JEITSCHKO, W.; PARTHÉ, E.: *Programm LAZY PULVERIX, Genf 1976.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Februar 1986.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. P. BÖTTCHER, TH, Abt. Anorg. Chemie II, Eduard-Zintl-Inst., Hochschulstr. 4, D-6100 Darmstadt