

## NaTe<sub>3</sub>: eine Verbindung mit verbrückten Te<sub>12</sub><sup>6-</sup>-Clustern

P. BÖTTCHER\*

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

R. KELLER

Aachen, Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen

**Inhaltsübersicht.** NaTe<sub>3</sub> entsteht beim Umsatz elementaren Natriums und Tellurs im Molverhältnis 1:3 in flüssigem Ammoniak bei etwa  $-50^{\circ}\text{C}$ . Es fällt nach Entfernen des Lösungsmittels als homogenes, matt dunkelgrau aussehendes, mikrokristallines Pulver an.

NaTe<sub>3</sub> kristallisiert trigonal in der Raumgruppe  $P\bar{3}c1$  mit  $Z = 12$ . Gitterkonstanten:  $a = 9,033(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 21,930(4) \text{ \AA}$ .

Das Anionenteilgitter enthält verknüpfte Te<sub>6</sub><sup>2-</sup>-Ketten, wodurch eindimensional-unendliche Stränge entstehen, deren bestimmendes Bauelement ein kuban-artiger Cluster Te<sub>12</sub><sup>6-</sup> ist.

### NaTe<sub>3</sub> — a Compound with Cuban-like Clusters Te<sub>12</sub><sup>6-</sup>

**Abstract.** NaTe<sub>3</sub> 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  $-50^{\circ}\text{C}$ . After melting the crude product ( $500^{\circ}\text{C}$ , 1 h, corundum crucible in sealed glass ampoule), followed by an annealing period ( $380^{\circ}\text{C}$ , 5 days) NaTe<sub>3</sub> yields as a silvery compound with metallic lustre.

NaTe<sub>3</sub> is trigonal, space group  $P\bar{3}c1$ ,  $Z = 12$ , with  $a = 9.033(2) \text{ \AA}$  and  $c = 21.930(4) \text{ \AA}$ . It contains Te<sub>6</sub><sup>2-</sup>-chains, linked together via their terminal atoms producing infinite strings. These strings may be thought to be built up of cuban-like clusters Te<sub>12</sub><sup>6-</sup>.

### 1. Einleitung

Die Strukturchemie der Telluride MTe<sub>n</sub> ( $M \triangleq$  Hauptgruppenmetall-, Lanthanoid-Kation,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Re}^{2+}$ ,  $\text{NR}_4^+$ ;  $n = 1-4$ ) schließt sich im allgemeinen nicht der entsprechenden Sulfide und Selenide an, bei denen ausnahmslos zick-zackförmige Kettenbruchstücke  $\text{X}_n^{2-}$  ( $\text{X} \triangleq \text{S}, \text{Se}$ ) beobachtet werden. Vergleichbare oligomere Telluranionen sind bisher nur bei  $\text{MgTe}_2$  [1],  $\text{M}_2\text{Te}_3$  ( $M \triangleq \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ , K-crypt-2.2.2) [2–4],  $\text{BaTe}_3$  [5] und  $[\text{N}(\text{bu})_4]_2\text{Te}_5$  ( $\text{bu} \triangleq n\text{-butyl}$ ) [6] gefunden worden.

Sonst beobachtet man neuartige Verknüpfungsprinzipien, wobei die die Anionenteilgitter aufbauenden Gruppen  $\text{Te}_n^{m-}$  als quasimolekulare Bausteine aufgefaßt werden können, wenn man gemäß dem Zintl-Klemm-Konzept die Valenzelektronen der elektropositiven Partner den Anionenbildnern zuschlägt: In  $\text{Ga}_2\text{Te}_5$  [7],  $\text{K}_2\text{SnTe}_5$  [8] und  $\text{Rb}_2\text{SnTe}_5$  [9] existieren XeF<sub>4</sub>-analoge, 36 Valenzelektronen enthaltende  $\text{TeTe}_4^{6-}$ -Anionen; in  $\text{Rb}_2\text{Te}_5$  [10] und  $\text{Cs}_2\text{Te}_5$  [11] konden-

sieren diese jetzt nur noch 32 Valenzelektronen enthaltenden  $\text{TeTe}_4^{2-}$ -Gruppen wegen ihres relativen Elektronenmangels zu eindimensional-unendlichen Ketten. Im  $\text{Re}_2\text{Te}_5$  ist eine formal gleichartige  $\psi$ -oktaedrische  $\text{TeTe}_4^{2-}$ -Gruppe durch zwei verbrückende Telluratome zu einem schmetterlingsförmigen Anion  $\text{Te}_7^{2-}$  komplettiert [12]. In den Lanthanoidtelluriden  $\text{LnTe}_2$ ,  $\text{Ln}_2\text{Te}_5$  und  $\text{LnTe}_3$  ( $\text{Ln} \triangleq \text{La}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Pr}$ ) [13] werden ebene, zweidimensional-unendliche Schichten und in  $\text{AgTe}_3$  [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  $\text{TeTe}_4^{m-}$  erkennen.

Im  $\text{CsTe}_4$  existiert eine zweidimensional-unendliche Schicht aus miteinander verknüpften  $\text{Te}_{18}$ -Ringen, die ihrerseits aus  $\text{BrF}_3$ -analogen Einheiten  $\text{TeTe}_3^-$  aufgebaut werden können [15]. Aufgrund des Defizits von drei Valenzelektronen gegenüber dem  $\text{BrF}_3$  existiert die Gruppe  $\text{TeTe}_3^-$  nicht isoliert, sondern in der beschriebenen Art kondensiert im Festkörper.

Schließlich beobachtet man in  $\text{NaTe}$  [16] neben  $\text{Te}^{2-}$ -Anionen entsprechend der Formulierung  $\text{Na}_6\text{TeTe}_5$  eine vom  $\text{XeF}_2$  ableitbare, mit  $\text{I}_5^+$  und  $\text{I}_3\text{Cl}_2^+$  [17] isostrukturelle Baugruppe  $\text{Te}_5^{4-}$ , die kürzlich auch im  $\text{Ba}_2\text{SnTe}_5$  [18] aufgefunden worden ist.

In diesen Zusammenhang interessierte uns die Struktur des recht tellurreichen  $\text{NaTe}_3$ , zumal seit längerem ein Strukturvorschlag für  $\text{LiTe}_3$  existiert [19] und, wie erwähnt, mit dem  $\text{AgTe}_3$  eine weitere Verbindung gleicher Zusammensetzung bekannt ist.

## 2. Experimentelles

$\text{NaTe}_3$  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.  $\text{NaTe}_3$  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  $500^\circ\text{C}$  für eine Stunde im schmelzflüssigen Zustand gehalten wird. Die Schmelze ist goldfarben. Anschließend wird fünf Tage bei  $380^\circ\text{C}$  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  $25^\circ\text{C}$  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  $\text{Na}^+$ ; Eichlösungen:  $\text{NaCl}$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Es wurden für zwei verschiedene Substanzproben ( $\text{NaTe}_3$

Tabelle 1 Guinier-Simon-Pulverdiagramm, CuK $\alpha_1$ -Strahlung

| h k l  | $2\theta_{\text{obs}}$ | $I_{\text{obs}}$ | $I_{\text{calc}}$ [25] | h k l  | $2\theta_{\text{obs}}$ | $I_{\text{obs}}$ | $I_{\text{calc}}$ |        |
|--------|------------------------|------------------|------------------------|--------|------------------------|------------------|-------------------|--------|
| 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 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  |                        |                  |                   |        |
| 3 1 3  |                        |                  |                        | 1,6    | 4 2 4                  |                  |                   |        |
| 1 3 4  | 44,88                  | sch              | 1,9                    | 2 2 12 | 65,62                  | st               | 6,8               |        |
| 3 1 4  |                        |                  |                        | 1,9    |                        |                  |                   | 2 2 12 |
| 1 2 8  | 45,00                  | ssch             | 1,5                    | 5 1 3  | 67,83                  | ssch             | 0,7               |        |
| 2 1 8  |                        |                  |                        | 1,5    |                        |                  |                   | 1 5 3  |
| 1 3 5  | 46,64                  | sch              | 1,2                    | 1 5 4  | 68,89                  | ssch             | 0,6               |        |
| 3 1 5  |                        |                  |                        | 1,2    |                        |                  |                   | 5 1 4  |
| 0 4 4  | 49,39                  | m/st             | 15,8                   | 5 1 5  | 70,25                  | ssch             | 0,7               |        |
| 0 1 12 | 49,80                  | sch/m            | 6,2                    | 1 5 5  |                        |                  |                   |        |
| 3 1 7  | 51,13                  | ssch             | 1,0                    | 6 0 0  | 72,40                  | sch              | 3,9               |        |
| 1 3 7  |                        |                  |                        | 1,0    |                        |                  |                   | 2 4 8  |
| 4 1 0  | 53,60                  | ssch             | 0,8                    | 4 2 8  | 72,55                  | m                | 4,2               |        |
| 1 1 0  |                        |                  |                        | 0,8    |                        |                  |                   | 2 0 16 |
| 4 1 1  | 53,78                  | sch              | 0,6                    | 1 5 7  | 73,05                  | sch/m            | 5,5               |        |
| 1 4 1  |                        |                  |                        | 0,6    |                        |                  |                   | 1 5 7  |
| 1 4 1  |                        |                  |                        | 0,8    | 5 1 7                  | 73,82            | ssch              | 0,7    |
| 1 4 1  |                        |                  |                        | 0,6    | 1 5 8                  |                  |                   |        |
| 4 1 1  | 0,8                    | 5 1 8            | 76,00                  | ssch   | 0,5                    |                  |                   |        |
| 3 1 8  | 1,1                    | 1 5 9            |                        |        |                        |                  |                   |        |
| 1 3 8  |                        |                  | 1,1                    | 5 1 9  | 78,50                  | ssch             | 0,5               |        |

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 NH<sub>3</sub>; NaTe<sub>3</sub> 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<sub>x</sub> (x = 1 bis 7) nur für x = 1 (NaTe [16]) und x = 3 (NaTe<sub>3</sub>) 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 $\alpha$ -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 LiTe<sub>3</sub> [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 LiTe<sub>3</sub>, 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 Na<sub>3</sub>Te<sub>36</sub>  $\hat{=}$  Na<sub>0,667</sub>Te<sub>3</sub>.

Tabelle 2 Meßparameter

|   |   |
|---|---|
| Vierkreisdiffraktometer   | CAD 4 (Nonius, Delft) Strahlung AgK $\alpha$  |
| Meßbereich  | $1^\circ \leq \Theta \leq 27^\circ$ $-14 \leq h \leq 14$ ; $-14 \leq k \leq 14$ ;<br>$0 \leq l \leq 35$ |
| Auslöschungsbedingungen   | hkil: alle Reflexe erlaubt;<br>$\bar{h}h0l$ : 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 $F_{\text{obs}}$ ( $F_{\text{obs}} \geq 3,0 \sigma(F_{\text{obs}})$ )                               |
| 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 Na<sub>12</sub>Te<sub>36</sub>  $\hat{=}$  NaTe<sub>3</sub> noch fehlenden Natriumatome einzuführen und mitzuverfeinern, so daß lange Zeit davon ausgegangen worden ist, die Formel laute Na<sub>0,667</sub>Te<sub>3</sub> [16].

Das Ergebnis der Analysen und die Auswertung der Pulverdiagramme für die Reihe NaTe<sub>x</sub> mit  $x = 1$  bis 7 legten es jedoch zwingend nahe, daß die wahre Zusammensetzung NaTe<sub>3</sub> 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  $U_{ij}$  ( $10^{-4} \text{ \AA}^2$ )

|       | 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 $\text{Te}_6^{2-}$  |                        |                                |             |
|  |                        | 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 $\text{Te}_{12}^{6-}$  |                        |                                |             |
| 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 $\text{Te}_6^{2-}$                                |                        |                                |             |
| 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 $\text{Te}_6^{2-}$                                 |                        |                                |             |
| 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 $\text{Te}_{12}^{6-}$                                |                        |                                |             |
| 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

$\text{NaTe}_3$  enthält in seinem Anionenteilgitter längs der c-Achse übereinander angeordnete  $\text{Te}_6^{2-}$ -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  $\text{CsTe}_4$  [15] ein als Kette anzusehendes Bruchstück mit Te—Te-Abständen von 2,75—2,92 Å, das jedoch eine für Chalkogenid-Ketten  $\text{X}_n^{2-}$  vollkommen untypische Konformation aufweist (Dieder-Winkel:  $+114,4^\circ$ ,  $-73,5^\circ$ ,  $+180^\circ$ ,

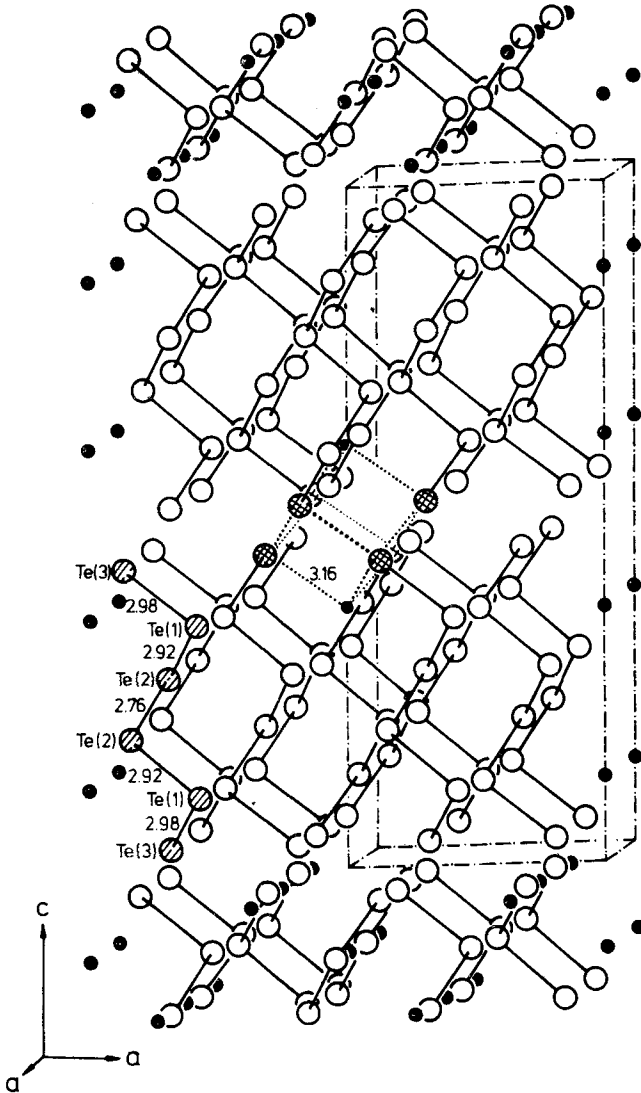


Abb. 1 Darstellung der Struktur des NaTe<sub>3</sub>. Große Kreise: Tellur; kleine, schwarze Kreise: Natrium. Der Übersichtlichkeit wegen sind nur einige wenige Natrium-Positionen eingezeichnet. Eine der Te<sub>6</sub><sup>2-</sup>-Ketten ist im unteren linken Teil durch Schraffur der Kreise hervorgehoben. Einer der durch Verbrückung der Te(3)-Atome der Te<sub>6</sub><sup>2-</sup>-Ketten entstehenden Würfel ist durch kreuzweise Schraffur gekennzeichnet.

+73,5°, -114,4°). Verknüpft man im CsTe<sub>4</sub> die Te<sub>8</sub><sup>2-</sup>-Ketten über ihre Anfangs- und Endatome, die 3,14 Å voneinander entfernt sind, gelangt man zu einer zwei-dimensional-unendlichen Anionenordnung <sup>2</sup>[TeTe<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.

In vollkommener Analogie zu dem soeben Geschilderten sind im NaTe<sub>3</sub> die Anfangs- und Endatome der Te<sub>6</sub><sup>2-</sup>-Bruchstücke nur 3,16 Å voneinander entfernt.

Betrachtet man sie daher als bindend, dann entstehen aus den isolierten Ketten  $\text{Te}_6^{2-}$  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  $90^\circ$  bzw.  $180^\circ$  ab (Tab. 4, Abb. 2).

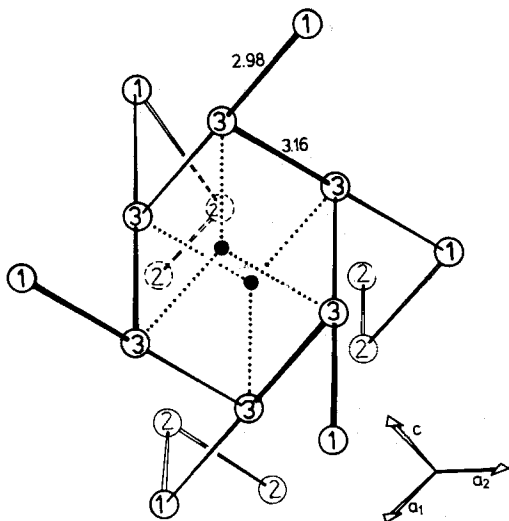


Abb. 2

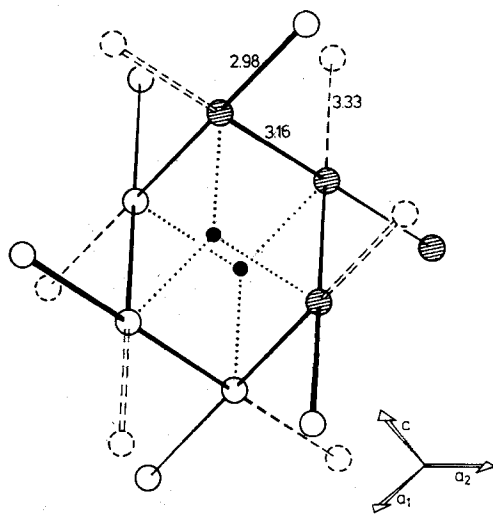


Abb. 3

Abb. 2 Ausschnitt aus der Struktur des  $\text{NaTe}_3$ . 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  $\text{NaTe}_3$ . Durch gestrichelte Symbole ist angedeutet, wie die T-förmigen Bauelemente (schraffiert) des  $\text{Te}_{12}^{6-}$ -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  $\text{NaTe}_3$  mit dem  $\text{AgTe}_3$  identisch.

Diesem Kuban-artigen zwölfatomigen 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  $\text{Te}_{12}^{6-}$  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  $\overline{\text{Te}}\text{—}\overline{\text{Te}}$  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 NaTe<sub>3</sub> ein leicht verzerrtes Abbild analoger Ausschnitte aus der Struktur des AgTe<sub>3</sub> ist [14]. Es ist nicht mehr sinnvoll und in einfacher Weise auch nicht mehr möglich, in so komplexen Verbänden wie dem AgTe<sub>3</sub> und dem hier dargestellten Ausschnitt aus der Struktur des NaTe<sub>3</sub> die Elektronen einzelnen Atomen zuzuweisen.

Das in Abb. 3 erkennbare Grundbauelement, eine T-förmige, pseudotrigonal-bipyramidale Gruppe TeTe<sub>3</sub> (schraffiert), die meist zu einer quadratischen Gruppe TeTe<sub>4</sub> komplettiert wird, tritt in den Strukturen von Telluriden sehr häufig auf und zeigt deren weitgehende Verwandtschaft: quasi-isoliert findet man sie als Te<sub>5</sub><sup>6-</sup>-Gruppen im Ga<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> [7] und im M<sub>2</sub>SnTe<sub>5</sub> (M  $\triangleq$  K, Rb) [8, 9]; mit weiteren Atomen zu einer Einheit Te<sub>7</sub><sup>2-</sup> komplettiert im Re<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> [12]; in eindimensional-unendlichen Ketten  $^1_{\infty}$ [Te<sub>5</sub><sup>2-</sup>] in M<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> (M  $\triangleq$  Rb, Cs) [10, 11]; verzerrt innerhalb einer zweidimensional-unendlichen Schicht  $^2_{\infty}$ [TeTe<sub>2</sub>Te<sub>2/2</sub>] im CsTe<sub>4</sub> [15]; in komplexen Verbänden einiger Lanthanoid-Telluride [13], im AgTe<sub>3</sub> [14] und im LiTe<sub>3</sub> [19]; sowie schließlich im NaTe<sub>3</sub>.

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.; Hülliger, 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