

ANGEWANDTE CHEMIE

100. Jahrgang 1988

Heft 6

Seite 781–894

Tellurreiche Telluride

Von Peter Böttcher*

Viele physikalische und chemische Eigenschaften von Telluriden variieren in weiten Bereichen. Neben nahezu salzartigen Telluriden kennt man sowohl solche mit stark gerichteten als auch solche mit metallischen Bindungen. Viele von ihnen sind, wie Tellur selbst, Halbleiter; einige II-VI-Verbindungen sind in dieser Hinsicht besonders interessant. Andere Telluride stehen den Verbindungen mit niederdimensionalen Elektronentransporteigenschaften nahe (NbTe_4 , ZrTe_5). Einige ternäre Übergangsmetall-Hauptgruppenmetall-Telluride zeigen im amorphen Zustand Spinglas-Eigenschaften; derartige Verbindungen lassen sich aus ternären tellurreichen Hauptgruppenmetalltelluriden herstellen. Die tellurreichen Telluride sind ausnahmslos durch gerichtete Te–Te-Bindungen charakterisiert. Strukturchemische Verwandtschaften zwischen den Einzelverbindungen ermöglichen es, diese Substanzklasse geschlossen zu behandeln. Sie ist ein Bindeglied zwischen den Zintl-Phasen einerseits und den Molekülverbindungen der Nichtmetalle andererseits.

1. Einleitung

In den letzten Jahren ist eine größere Zahl tellurreicher Telluride bekannt geworden, deren anionische Teilstrukturen durch homonucleare Te–Te-Bindungen charakterisiert sind. Sie schließen sich in aller Regel nicht der Strukturchemie vergleichbar zusammengesetzter schwefelreicher Sulfide an, die wegen der strikt kovalenten Zweibindigkeit des Schwefels ausschließlich durch geschraubte Zick-Zack-Ketten S_n^{2-} ($n = 4, 5, 6 \dots$) bestimmt ist. Selen verhält sich in Polychalkogeniden fast immer wie Schwefel.

In den Telluriden spiegelt sich die Fähigkeit des schweren Homologen wider, mehr als nur zwei Bindungen eingerenzt zu können. Nahezu immer kann man die anionischen Teilstrukturen der Telluride als Ausschnitte aus bekannten oder hypothetischen Elementmodifikationen des Tellurs auffassen. Dabei gilt, daß deren Dimensionalität um so geringer werden kann, je mehr Elektronen auf die anionischen Teilstrukturen übertragen sind. Dieser formale Pro-

zeß der vollständigen Übertragung der Valenzelektronen vom elektropositiven zum elektronegativen Partner ist als Zintl-Klemm-Konzept bekannt. In manchen Verbindungs klassen ermöglicht dieses Konzept weitgehende Vorhersagen von Strukturen und die Entwicklung von Verwandtschaftsbeziehungen^[1–5]. Man kennt sowohl Telluride, deren anionische Verbände dreidimensional-, zweidimensional- oder eindimensional-unendlich aufgebaut, als auch solche, in denen nur noch kleine isolierte Fragmente erhalten geblieben sind.

2. Verknüpfungsmöglichkeiten des Tellurs

Tellur kann als Element der 6. Hauptgruppe maximal sechsbindig auftreten. Daher hat es nicht an Versuchen gefehlt, eine entsprechende Elementmodifikation herzustellen, wobei sowohl der α - als auch der β -Polonium(Po)-Typ naheliegende Möglichkeiten bietet^[6, 7]. Der α -Po-Typ kann durch relativ geringfügige Verschiebungen der Atompositionen aus der thermodynamisch stabilen Modifikation des Tellurs hergeleitet werden. Die sechs im α -Po-Typ gleich großen Te–Te-Abstände sollten dann etwa 3.02 Å

[*] Prof. Dr. P. Böttcher
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

betragen^[8]. Alle Versuche, bis zu Drücken von mehr als 10 GPa, haben nicht das gewünschte Ergebnis gebracht, obgleich Tellur in diesem Bereich zwei druckabhängige Phasenumwandlungen durchläuft (bei 4.5 und 7 GPa^[7,9]). Dabei ist die erste mit einer Strukturumwandlung (zweibindiges Te → vierbindiges Te) und einem Halbleiter/Metall-Übergang, die zweite mit einer gleitenden Veränderung der Metrik (vierbindiges Te_{monoklin} → vierbindiges Te_{rhomobisch}) ohne grundsätzlichen Strukturwechsel und der unstetigen Änderung physikalischer Eigenschaften verbunden^[9]. Nicht ganz gesichert sind zwei weitere druckinduzierte Phasenumwandlungen. Eine soll bei etwa 3 GPa zum Strukturtyp des grauen Arsen (zweibindiges Te → dreibindiges Te^[10]). Daraus könnte dann die erwähnte Modifikation mit vierbindigem Tellur bei 4.5 GPa hervorgehen. Bei 7 GPa soll auch eine strukturelle Umwandlung

stattfinden, bei der der β-Po-Typ entsteht^[7]. Zusammenfassend ergibt sich (b steht für „bindig“, die Phasen in eckigen Klammern sind nicht endgültig gesichert):

Te(2b, trigonal, Normaldruck) → [Te(3b, rhomboedrisch, As-Typ, 3 GPa)] → Te(4b, monoklin, 4.5 GPa) → [Te(6b, rhomboedrisch, β-Po-Typ, 7 GPa)].

Der Anstieg der Bindigkeit mit dem Druck entspricht den Erwartungen.

In Tabelle 1 sind neben den bekannten einige weitere denkbare Telluranordnungen aufgeführt, in denen die Te-Bindigkeit zwischen sechs und eins variiert (vgl. auch Abb. 1). Die nichtbindenden Valenzelektronen sind entweder nichtbindende Elektronenpaare oder auf delokalisierte Zustände verteilt. In jedem Falle sollten alle die Beispiele, in

Tabelle 1. Verknüpfungsmuster des Tellurs (HD = Hochdruck, ND = Normaldruck).

bindende Elektronen pro Te	nichtbindende gepaart	Beispiel	Nachbar- nächste Abstand [Å] (Zahl)	Bindungs- winkel [°]	Strukturmotive	Abb.	Lit.	
			zweit- nächste					
6	0	—	3.02 (6 ×)	—	1/Netzwerk	1a	[8]	
5	0	1	—	—	2/Doppelschichten	1i	—	
4	1	0	HD-Modif. (4–7 GPa) 2.80 (1 ×) 3.10 (3 ×)	3.47 (1 ×) 3.52 (3 ×)	87.3, 92.7 107.9	2/gefaltete quadrat. Netze	1g	[9]
4	0	2	—	—	3/quadrat. Netze; 4 ⁴ -Netze	1h	—	
3	1	1	[HD-Modif. (~3 GPa)] 2.87 (3 ×)	3.48 (3 ×)	3/gefaltete Sechseck-Netze	1e, 1f	[10]	
3	0	3	—	—	3/Sechseck-Netze; 6 ³ -Netze	—	—	
2	2	0	ND-Modif. Te 2.84 (2 ×)	3.50 (4 ×)	4/Helices	1b	[11]	
2	1	2	—	—	5/planare Zick-Zack-Ketten	1d	—	
2	0	4	—	—	6/lineare Ketten	1c	—	
1	lokalierte Doppelbindungen	Te ₂ (gasförmig)	2.56 (1 ×)	--	7/Hanteln	—	[12]	

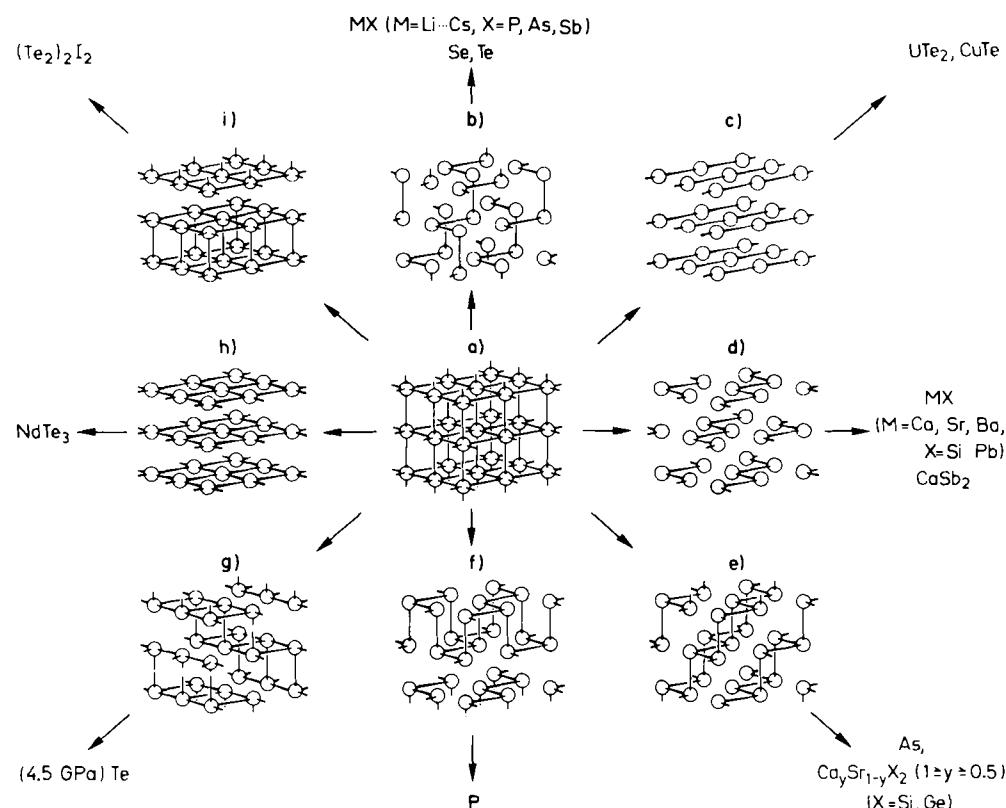


Abb. 1. Ausgewählte Strukturmotive des Tellurs in Abhängigkeit von der Bindigkeit der Te-Atome: a) kubisch-primitiv, b) i) verschiedene Strukturmotive mit unterschiedlicher Bindigkeit der Te-Atome. Einige Beispiele für Verbindungen, die sich davon ableiten, sind angegeben (siehe auch Tabelle 1).

denen die Te-Atome ungeradzahlige Bindigkeit aufweisen, wegen der ungepaarten Restelektronen metallische Eigenschaften haben (Abb. 1e: dreibindig, As-Typ; Abb. 1i: fünfbündig, 4^4 -Doppelnetze). Natürlich schließt geradzahlige Bindigkeit metallisches Verhalten nicht notwendigerweise aus (etwa Abb. 1c: zweibündig, lineare Ketten).

Insbesondere überrascht es nicht, daß die druckinduzierte Phasenumwandlung bei 4.5 GPa mit einem Halbleiter/Metall-Übergang verknüpft ist, obgleich sie zu geradzahliger Bindigkeit (4b) des Tellurs führt. Die durch Bindungsbruch aus der kubisch-primitiven Anordnung ableitbaren gefalteten 4^4 -Netze (Abb. 1g) sind in der Struktur dieser Hochdruckphase um $a/2$ gegeneinander verschoben (Abb. 2). Dadurch wird die Koordinationszahl von sechs auf acht erhöht ($1+3+1+3$, Tabelle 1); der Bindungswinkel beträgt 108° . Die Struktur bleibt bis etwa 6.6 GPa monoklin, bei weiterer Druckerhöhung geht der monokline Winkel gegen 90° und bewirkt den gleitenden Übergang zu rhombischer Struktur. In diesem Druckbereich werden die erwähnten Unstetigkeiten einiger physikalischer Maßgrößen gefunden^[19]. Bemerkenswert ist, daß die kürzesten Abstände zwischen den gefalteten 4^4 -Netzen nach wie vor 3.5 Å betragen. Dieser Wert ist genauso groß wie der Abstand zwischen den Helices in der Normaldruckmodifikation; der gleiche Abstand findet sich auch immer wieder zwischen den polymeren anionischen Verbänden der tellureichen Telluride.

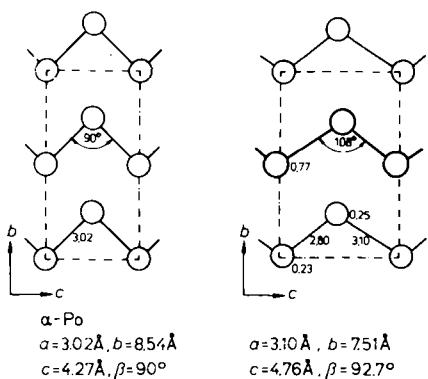


Abb. 2. Projektion der Struktur der 4.5GPa-HD-Modifikation des Tellurs längs [100]. Die unterschiedlichen Höhen der Spuren der gefalteten Tellurnetze über der Projektionsebene sind durch unterschiedliche Strichstärken gekennzeichnet (rechts). Links eine entsprechende Projektion des α -Po-Typs.

Die in Abbildung 1 illustrierte formale Operation des Aufbrechens von Bindungen zur Hervorhebung verwandtschaftlicher Beziehungen zwischen Strukturen unterschiedlicher Bindigkeiten ist mehrfach beschrieben worden^[13–15]. Zum Beispiel kann man zeigen, daß bei der Herleitung der Verknüpfungsmuster dreibindiger Atome aus der kubisch-primitiven Ausgangsanordnung insgesamt 36 Möglichkeiten bestehen, wobei die Strukturtypen des schwarzen Phosphors und des grauen Arsen starker sind als die meisten anderen^[13]. Dementsprechend kann man durch Druck sowohl den schwarzen Phosphor über die Struktur des grauen Arsen in den α -Po-Typ als auch Antimon (As-Typ) in den α -Po-Typ überführen^[16].

3. Strukturen der Telluride

Nach dem Zintl-Klemm-Konzept überträgt man Valenzelektronen von den Atomen der elektropositiven Verbindungspartner auf die Teilstrukturen des elektronegativeren Partners Tellur. Man erwartet, daß die Verknüpfung in den anionischen Verbänden um so geringer werden kann, je mehr Elektronen übertragen werden. Am Beispiel der Alkalimetalltelluride zeigt sich der vermutete Verlauf recht deutlich (Tabelle 2). Natürlich besteht keine strenge Korrelation in dem Sinne, daß für eine bestimmte mittlere Oxidationszahl am Tellur nur ein einziges Strukturmotiv denkbar wäre. Zusätzliche Effekte, wie zunehmende Kationen-Anionen- oder auch Kationen-Kationen-Wechselwirkungen beim Einbau von Übergangsmetall-Kationen, beeinflussen den Aufbau der Anionengerüste.

Tabelle 2. Strukturmotive in Alkalimetalltelluriden.

Zusammensetzung	mittlere Oxidations- zahl	Strukturmotive der an- ionischen Teilstruktu- ren	Lit.
MTe_4 ($M = Cs$)	– 0.25	$\frac{2}{3}[TeTe_3^-]$	[17]
MTe_3 ($M = Li, Na$)	– 0.33	$\frac{1}{2}[Te^{\frac{1}{2}}_2 (Te_2)_3]$	[18, 19]
$MTe_{2.5}$ ($M = Rb, Cs$)	– 0.40	$\frac{1}{3}[TeTe_4^{2-}]$	[20, 21]
$MTe_{1.5}$ ($M = K, Rb, Cs$)	– 0.67	isoliert: Te_3^{2-}	[22, 23]
MTe ($M = Na, K$)	– 1.00	isoliert: $Te_4^{2-}, Te_2^{2-}, Te^2$	[24, 25]
M_2Te ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$)	– 2.00	isoliert: Te^2	[26, 27]

3.1. Dreidimensional-unendliche Anionengerüste

Solche Gerüste leiten sich von der kubisch-primitiven Anordnung (Abb. 3a) ab, indem man deren dreidimensional-unendliches Netzwerk systematisch ausdünnnt: Bei Entfernung jedes vierten Telluratoms resultiert der in Abbildung 3e dargestellte Ausschnitt aus einer der denkbaren Strukturen mit ausschließlich vierbindigem Tellur. Man kann sich die Struktur auch aus dem durch Schraffur hervorgehobenen Bauelement aufgebaut denken. Das Gerüst ist nahezu unverzerrt in $AgTe_3$ verwirklicht^[28]. Die Bindungswinkel am Tellur betragen 89.8° und 90.5° , die Te-Te-Abstände 3.05 Å. Da die Ag-Kationen die Plätze der aus dem Verband entfernten Te-Atome einnehmen ($Ag\text{-}Te$ 3.02 Å und 3.08 Å), ist die Gesamtstruktur eine ungewöhnlich verzerrte 1:3-Ordnungsvariante des α -Po-Typs (Abb. 3c). Metallische Eigenschaften sind experimentell nachgewiesen worden. In den beiden strukturell mit $AgTe_3$ verwandten Alkalimetalltelluriden $LiTe_3$ ^[18] und $NaTe_3$ ^[19] ist der Anionenverband etwas mehr verzerrt, so daß eindimensional-unendliche Stränge entstehen, in denen Tellur entweder zwei- oder dreibündig ist. Die nichtbindenden Elektronen neigen dann zur Paarbildung, erkennbar an der 20proz. Volumenzunahme der anionischen Teilgitter der beiden Alkalimetalltritelluride MTe_3 ($M \cong Li, Na$) gegenüber dem von $AgTe_3$ (vgl. Abschnitt 3.3).

Der 1:3-Ordnungsvariante des α -Po-Typs ($\cong AgTe_3$; Abb. 3c) ist die entsprechende 1:1-Ordnungsvariante gegenübergestellt ($\cong NaCl$ -Typ; Abb. 3b). Die gleiche systematische Ausdünnung um ein Viertel aller Atome führt im Falle des NaCl-Typs zur NbO-Struktur (Abb. 3d^[29]), im

Falle von AgTe_3 ergibt sich dessen anionische Teilstruktur ${}^2\text{[Te}_3^-]$ (Abb. 3e).

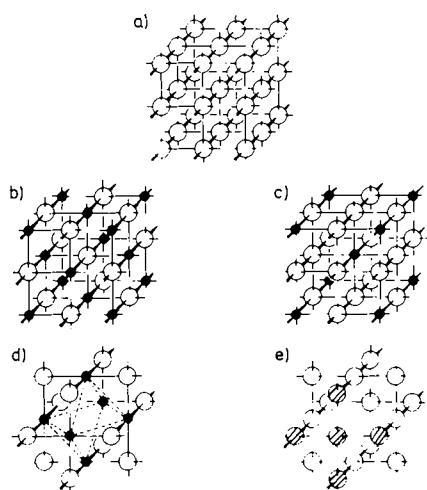


Abb. 3. Zwei Ordnungsvarianten der kubisch-primitiven Anordnung: a)→b)→d): α -Po-Typ, NaCl-Typ, NbO; a)→c)→e): α -Po-Typ, AgTe_3 , ${}^2\text{[Te}_3^-]$.

3.2. Zweidimensional-unendliche Anionenverbände

Die anionische Teilstruktur von CsTe_4 ^[17] ist ein solches zweidimensional-unendliches Gerüst. Man erhält es aus der zweidimensional-unendlichen Anordnung des fünfbindigen Tellurs (Abb. 1e) durch Entfernung jedes dritten Atoms. Dies bewirkt, daß die anionische Teilstruktur von CsTe_4 nur noch zwei- und dreibindige Atome enthält (Abb. 4 oben).

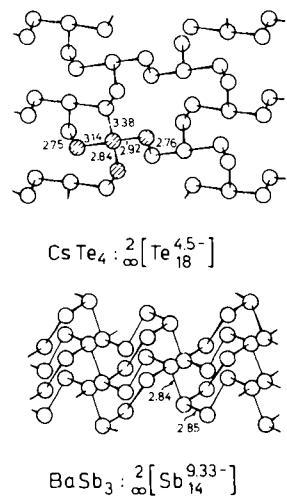


Abb. 4. Oben: Projektion der anionischen Teilstruktur von CsTe_4 auf die Ebene der Tellurschichten längs [302]. Unten: Darstellung der anionischen Teilstruktur von BaSb_3 .

Dieses Netz steht zum ursprünglichen Gerüst in einem analogen Verhältnis wie die ausgedünnten Netze der Pnictide MX_3 ($\text{M} = \text{Erdalkalimetall}$, $\text{X} = \text{Pnictogen}$)^[5,30] zur Struktur des schwarzen Phosphors (Abb. 4 unten). Wegen der unterschiedlichen Zusammensetzung und wegen anderer Oxidationszahlen der Kationen treten in den Netzen der Pnictide gewellte X_{14} -Ringe auf, während in dem Tel-

lurid gewellte Te_{18} -Ringe entstehen. Den dreibindigen Atomen in den Polyanionen X_3^{2-} der Pnictide ist nur je ein nichtbindendes Elektronenpaar zuzuordnen, den dreibindigen Atomen in den Polyanionen Te_4 von CsTe_4 als formalen Pseudohalogenen dagegen zwei. Man kann die dreibindigen Telluratome daher als Zentralatome von Fragmenten auffassen, die von Interhalogenverbindungen wie BrF_3 hergeleitet werden können. Entsprechend können die ineinandergeschachtelten Te_{18} -Ringe in lauter 25e-Fragmente TeTe_3^- zerlegt werden, die als BrF_3 -Abkömlinge mit einem Defizit von drei Elektronen gegenüber dem 28e-Bezugsmolekül angesehen werden können (Abb. 4, schraffiertes Fragment). Wegen des Defizits von drei Valenzelektronen verbrücken sie nach Art von Triradikalen. Die Fragmente sind verzerrt; trotzdem sind wie in pseudo-trigonal-bipyramidalen Molekülen die apicalen Atome vom Zentralatom im Mittel weiter entfernt (2.92 Å + 3.14 Å; Mittel: 3.03 Å) als das äquatoriale (2.84 Å). Die fragmentverbrückenden Telluratome weisen Abstände von 2.75 Å und 2.76 Å auf; ein Te-Atom im Abstand von 3.38 Å ergänzt die T-förmigen Fragmente zu stark verzerrten planar-quadratischen TeTe_4 -Baugruppen.

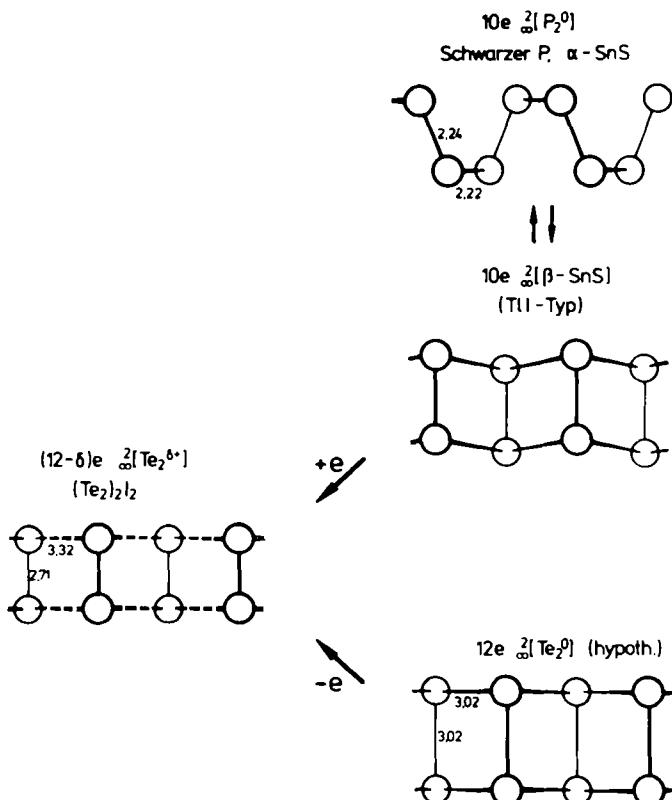


Abb. 5. Zusammenhang zwischen den Strukturen von α - und β -SnS und der 4^d-Doppelnetze von $(\text{Te}_2)_2\text{I}_2$ sowie einer Doppelschicht einer hypothetischen Elementmodifikation mit fünfbindigen Te-Atomen.

Die zur Herleitung der CsTe_4 -Struktur herangezogenen 4^d-Doppelschichten mit fünfbindigem Tellur (Abb. 1i) bleiben in der bemerkenswerten Intercalationsverbindung $(\text{Te}_2)_2\text{I}_2$ erhalten (131), Abb. 5). Allerdings sprechen die Elektronegativitäten gegen eine Elektronenübertragung von Iod auf Tellur und damit gegen die Formulierung des Doppelnetzes als Anion. Viel eher erwartet man einen partiellen Elektronenentzug aus den Doppelschichten des hy-

pothetischen fünfbindigen Tellurs, wodurch neben der topologischen auch die elektronische Verwandtschaft zur Struktur von β -SnS hervorgehoben wird, die sich ihrerseits wieder an die des schwarzen Phosphors anlehnt. In einer jüngst erschienenen Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Bindungsverhältnisse von $(Te_2)_2I_2$ qualitativ gedeutet werden können, wenn man die zweidimensionale Bandstruktur der 4^4 -Tellur-Doppelschichten von den leicht gewellten SnS-Doppelschichten herleitet. Die Unterschiede zwischen beiden sind hauptsächlich in der energetischen Separierung der an S und Sn zentrierten Orbitale einerseits und deren energetischen Gleichheit in der zweiatomigen Grundeinheit Te_2 andererseits begründet, was die Elektronegativitätsdifferenzen der beteiligten Atomarten wider spiegelt. Man hat starke Te-Te-Wechselwirkungen senkrecht zu den Doppelschichten (Te_2 -Hanteln: 2.71 Å; π^* -Orbitale der zweiatomigen Einheit nur teilweise besetzt) und sowohl bindende als auch antibindende Wechselwirkungen parallel zu den Doppelschichten ($Te \cdots Te$: 3.32 Å). Eine Wellung der Tellurdoppelschichten wie im SnS ist erst bei einer viel weiter gehenden partiellen Oxidation in der Tellurteilstruktur zu erwarten, die durch intercaliertes Halogen nicht erreicht werden kann. Die teilweise Elektronenübertragung auf das Iod führt dort zur Besetzung antibindender σ^* -Zustände und erklärt die beobachtete Vergrößerung der I-I-Abstände^[32].

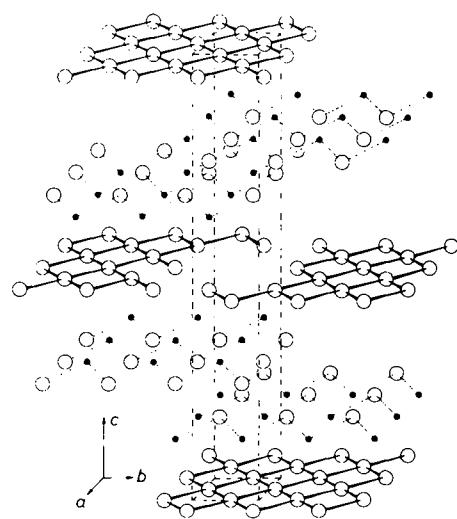


Abb. 6. Struktur von $NdTe_3$. Die 4^4 -Tellurnetze werden teilweise durch gewellte Zwischenschichten Nd^{3+}/Te^{2-} separiert.

Planare 4^4 -Einfachnetze aus Telluratomen kommen in den Strukturen der zahlreichen Lanthanoid- und Actinoidtelluride $LnTe_n$, ($n \geq 1.75$) vor. Nur die tellurarmen Sesquitelluride $LnTe_{1.5}$ und Monotelluride $LnTe$ sind nach anderen Strukturprinzipien aufgebaut und weisen keine Te-Te-Bindungen auf. Das dem $anti$ -Cu₂Sb-Typ^[33] entsprechende einfachste Muster entsteht, wenn zwischen die ebenen 4^4 -Tellurnetze jeweils zwei leichtgewellte, gemischte Lanthanoid/Tellur-Pakete eingeschoben werden (Stapelung: $\cdots(4^4)-(Ln/Te)-(Ln/Te)-(4^4)\cdots$). Die Ditelluride $LnTe_2$ kristallisieren im $anti$ -Cu₂Sb-Typ. Je nachdem, in welcher Weise das Cu₂Sb-analoge Grundmuster bei der Stapelung variiert wird, ergeben sich sowohl die Zusam-

mensetzungen der bekannten Phasen $LnTe_{2.5}$ (= Ln_2Te_5 und $LnTe_3$), als auch die weiteren denkbaren, die häufig der Bruttoformel strukturell nur unzureichend charakterisierter Verbindungen entsprechen ($LnTe_{2.33} = Ln_3Te_7$, $LnTe_{2.75} = Ln_4Te_{11}\dots$; vgl. [34]).

Der Aufbau der Tritelluride $LnTe_3$ ist in Abbildung 6 am Beispiel von $NdTe_3$ dargestellt^[35]. Man erkennt die Abfolge der 4^4 -Tellurnetze, die entweder direkt benachbart oder durch jeweils zwei dazwischenliegende, gemischte Lanthanoid-Tellur-Schichtpakete getrennt sind. Die Telluratome benachbarter Netze sind etwa 3.6 Å voneinander entfernt, die Abstände zu den Telluratomen in den gemischten Schichten betragen etwa 4 Å. Abstände und Koordination erlauben die Beschreibung der nicht in den 4^4 -Netzen eingebundenen Telluratome als Te^{2-} -Ionen. Zusammen mit der Formulierung der Lanthanoide als dreiwertige Kationen ergeben sich damit die in Tabelle 3 auf geführten ionischen Grenzformeln. Die tellurarmsten Vertreter $LnTe_2$ weisen das Maximum an negativer Ladung pro 4^4 -Schicht auf. Die Te-Te-Abstände in den zweidimensional-unendlichen 4^4 -Netzen $\tilde{\omega}[Te^{8-}]$ steigen mit wachsender Überschuladung von 3.07 Å über 3.10 Å auf 3.17 Å, ein Indiz für die zunehmende Besetzung antibindender Zustände (Tabelle 3).

Tabelle 3. Lanthanoid- und Actinoidtelluride $LnTe_n$, ($n \geq 1.75$).

Zusammen- setzung	ionische Grenzformeln	mittlerer Te-Te-Ab- stand in den 4^4 -Netzen	Lit.
$LnTe_{2+x}$	$(Ln^{3+}/Te^{2-}) \tilde{\omega}[Te^{4-}]$	3.17 Å	[36, 44]
$LnTe_{2.5+x}$	$(Ln^{3+}/Te^{2-}) \tilde{\omega}[Te^{4-}]_{1,5}$	3.10 Å	[37], [40], [45, 48]
$LnTe_{3+x}$	$(Ln^{3+}/Te^{2-}) \tilde{\omega}[Te^{8-}]$	3.07 Å	[35], [37], [40], [41], [49-53]

Der $anti$ -Cu₂Sb-Typ der Ditelluride $LnTe_2$ bleibt bis weit in den tellurarmen Bereich stabil ($LnTe_{2-x}$, $x \approx 0.25$), wobei dann die 4^4 -Netze unterbesetzt sind. Spätestens bei der Zusammensetzung $LnTe_{1.5}$ entstehen schließlich Strukturen mit ausschließlich isolierten Te^{2-} -Ionen. In den Strukturen entsprechender Disulfide und Diselenide LnX_2 ^[38, 54-69] werden die 4^4 -Chalkogennetze wegen der Tendenz zur Bildung von X_2^{2-} -Hanteln mehr oder weniger verzerrt. Solche Verbindungen kristallisieren daher in aller Regel in niedrigsymmetrischen Varianten des Cu₂Sb-Typs (Abb. 7). Sofern für LnX_{2-x} -Verbindungen mit unterbesetzten Chalkogennetzen der $anti$ -Cu₂Sb-Typ selbst angegeben wird, muß man wohl davon ausgehen, daß nur die statistisch gemittelte Struktur beschrieben worden ist, wie neueste Ergebnisse an $PrSe_{2-x}$ ($x \approx 0.2$) zeigen^[69].

Auf die Ähnlichkeiten der 4^4 -Doppelnetze $\tilde{\omega}[Te^{8+}]$ von $(Te_2)_2I_2$ mit denen von β -SnS ist bereits hingewiesen worden. Ähnlichkeiten im Aufbau bestehen auch zwischen den 4^4 -Einfachnetzen $\tilde{\omega}[Te^{8-}]$ der Lanthanoidtelluride und Strukturelementen von α -PbO sowie des BaAl₄-Typs und dessen zahlreichen ternären Abkömlingen^[70-72]. Sowohl die Sauerstoffatome in α -PbO, die Aluminiumatome in BaAl₄ als auch die Pnicogen- und Chalkogenatome in den Strukturtypen der ternären Abkömlinge bilden 4^4 -Netze. Eine qualitative Darstellung der zweidimensionalen Bandstruktur eines 4^4 -Netzes mit dem willkürlich ge-

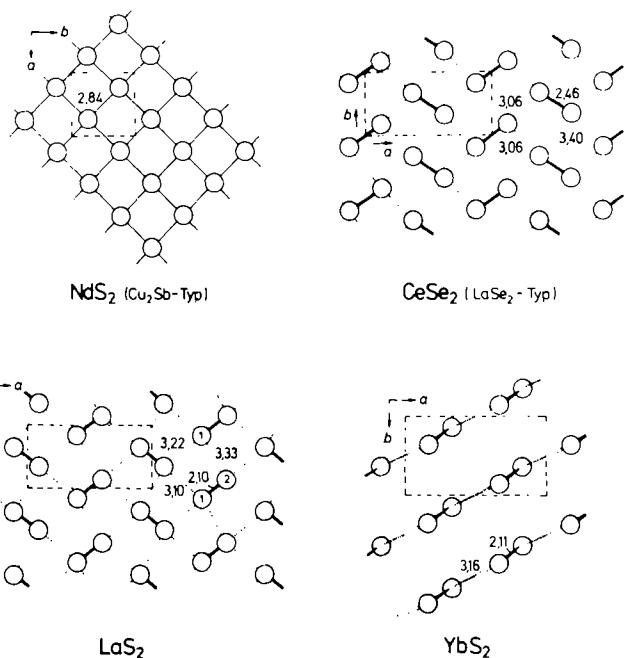


Abb. 7. Ausschnitte aus den anionischen Teilstrukturen einiger Lanthanoid-Dichalkogenide LnX_2 .

wählten Abstand von 3.2 Å ist in Abbildung 8 gezeigt. Die Dispersion der Bänder wird als so groß angenommen, daß sich s- und p-Bänder überlappen. Für ein 4^4 -Netz aus ungeladenen Telluratomen ist die Fermi-Grenze angegeben; sie entspricht der Energie der $5p_x$ - und $5p_y$ -Orbitale am Γ -Punkt. Daraus ergibt sich die interessante Konsequenz, daß eine Tellurmodifikation, die nur ebene 4^4 -Netze mit vierbindigem Tellur enthielte, durch eine rhombische Verzerrung stabilisiert würde. Das Band, das höher liegt als $E_F(\text{Te}^0)$, ist Te-Te-antibindend. Dieser Befund deckt sich mit der Beobachtung, daß bei steigender Überschußladung in den $\infty[\text{Te}^{2-}]$ -Netzen der Lanthanoidtelluride die Te-Te-Abstände länger werden (Tabelle 3). Außerdem erwartet man elektrische Leitfähigkeit in den Tellurnetzen dieser Telluride, solange die Überschußladung δ kleiner als 2 bleibt. Obgleich ausführliche Messungen nicht bekannt ge-

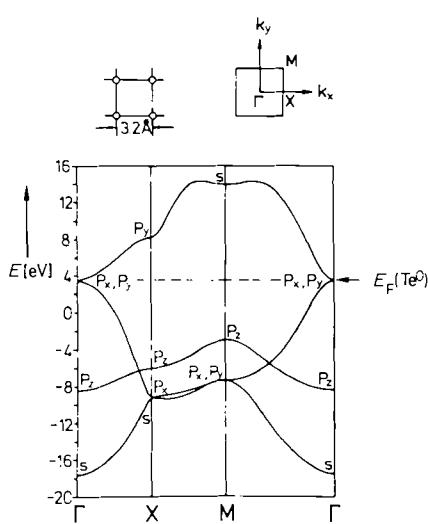


Abb. 8. Zweidimensionale Bandstruktur für das 4^4 -Netz der Aluminiumatome in BaAl_4 (siehe [70–72]).

worden sind, steigt die Leitfähigkeit mit steigender Anzahl von 4^4 -Netzen in den Verbindungen^[73].

Man kennt eine Reihe weiterer Beispiele, in denen sich zweidimensional-unendliche Verbände andeuten. Voraussetzung ist, daß man alle Te-Te-Abstände bis etwa 3.3 Å in Betracht zieht (vgl. auch $(\text{Te}_2)\text{I}_2$; Abb. 5). Die beiden Tetratelluride NbTe_4 und TaTe_4 können hier angeführt werden. Die Struktur ist im Detail kompliziert; sie wird durch eine Peierls-Verzerrung der linearen Ketten der $d^1\text{-M}^{4+}$ -Ionen unter Symmetrieverniedrigung stabilisiert^[74–78]. Experimenteller Befund und Vorhersagen der Bandstruktur-Rechnung stehen in Einklang^[79b]. Läßt man alle strukturstabilisierenden Verzerrungen der Einfachheit halber außer Betracht, ergibt sich das in Abbildung 9 dargestellte Bild. Die Struktur enthält Tellurhanteln ($\text{Te}-\text{Te}: 2.91 \text{ Å}$), die so zueinander orientiert sind, daß sich zweidimensional-unendliche Netze aus Tellurquadraten in der tetragonalen $a-a$ -Ebene bilden können ($\text{Te}-\text{Te}: 3.30 \text{ Å}$). Die Netze sind längs [001], um 45° verdreht, übereinandergestapelt. Die Quadrate aufeinanderfolgender Netze bilden Antiprismen, in deren Zentren sich die Ketten der Metallatome befinden. Man kann über die $a-a$ -Ebene ein 4^4 -Netz legen, aus dem jedes fünfte Telluratom entfernt worden ist (Abb. 9, unterer Teil). Läßt man die Gitterkonstanten unverändert, dann paßt das Netz am besten mit einem mittleren Te-Te-Abstand von 2.91 Å, den auch die Tellurhanteln in der Struktur noch aufweisen. Beide Verbindungen NbTe_4 und TaTe_4 stoßen wegen der ausgeprägten Anisotropie des Elektronentransports auf Interesse^[80].

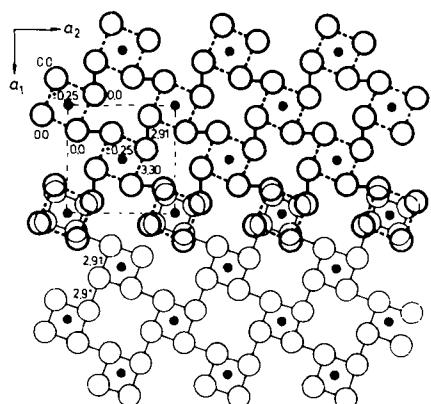


Abb. 9. Ausschnitt aus der Struktur der Tetratelluride MTe_4 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) von $z = -0.25$ bis $z = 0.25$. Im unteren Teil ist das idealisierte, hypothetische, ausgedünnte 4^4 -Netz zum Vergleich dargestellt.

Auch die beiden Pentatelluride ZrTe_5 und HfTe_5 haben anisotrope physikalische Eigenschaften^[81]. Wegen der Vergleichbarkeit ihrer Strukturen mit denen der Trichalkogenide vom ZrSe_3 -, NbSe_3 - und TaS_3 -Typ^[80], die ähnliche Eigenschaften aufweisen, überrascht dies nicht. Die Te^{2-} -Ionen (Te^{2-}) und die Te_2^{2-} -Hanteln ($\text{Te}_2\text{-Te}_2: 2.76 \text{ Å}$) bauen längs [100] verlaufende Prismenstränge auf; die Prismen werden durch die Metall-Kationen zentriert (Abb. 10, unterer Teil)^[82]. Der Unterschied zum ZrSe_3 -Typ (vgl. Abb. 12) besteht darin, daß die Prismenstränge nicht unmittelbar nebeneinander liegen, sondern längs [001] von eingeschobenen Zick-Zack-Ketten $\infty[\text{Te}_2]$ getrennt sind ($\text{Te}_3\text{-Te}_3: 2.91 \text{ Å}$).

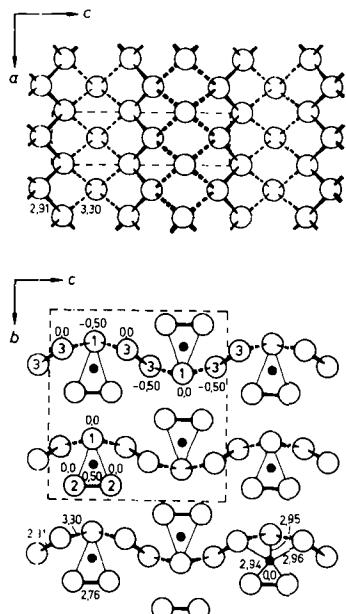


Abb. 10. Unten: Projektion der Struktur der Pentatelluride MTe_5 ($M = Zr, Hf$; längs [100]). Oben ist eine der gewellten Tellurschichten aus Te $_1$ - und Te $_2$ -Atomen als Projektion auf die $a\text{-}c$ -Ebene dargestellt.

Die Te₃- und Te₁-Atome bilden aber auch die Vorstufe zu einem gewellten Netz, dessen Spur in der *b-c*-Projektion (Abb. 10, unterer Teil) erkennbar ist. Im oberen Teil von Abbildung 10 ist das Netz dargestellt. Es weist die gleichen Abstände wie das Netz der Tetratelluride NbTe₄ und TaTe₄ auf (2.91 Å und 3.30 Å; Mittelwert: 3.17 Å). Die ausgeprägte Spaltbarkeit der Kristalle parallel zur Ebene der Netze sowie die geringe Anisotropie des elektrischen Widerstandes in der Ebene der Netze^[81] deuten darauf hin, daß man zweidimensionale Te-Te-Wechselwirkungen in Betracht ziehen kann. Der elektrische Widerstand wird an Einkristallen wegen der Kristallform meist längs α gemessen^[81]. Man findet Maxima bei 80 K (HfTe₅) und 140 K (ZrTe₅). Bezuglich der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes sowohl ober- als auch unterhalb des Maximums verhalten sich beide Verbindungen als Metalle. Trotz vieler Messungen hat sich kein eindeutiger Beweis für eine strukturelle Phasenumwandlung in den angegebenen Temperaturbereichen als Indiz für die Bildung von Spin- oder Ladungsdichtewellen ergeben^[83]. Die Transportanomalie wäre auch nur durch eine Änderung der Ladungsträgerkonzentration oder -beweglichkeit erklärbar. Auch Bandstruktur-Rechnungen lassen keine Ladungsdichtewellen-Instabilität erwarten^[81].

3.3. Eindimensional-unendliche Anionenstränge

Solche Strukturmotive sind in den beiden Alkalimetall-tritelluriden LiTe_3 ^[18] und NaTe_3 ^[19] enthalten, die in Abschnitt 3.1 im Zusammenhang mit AgTe_3 schon erwähnt worden sind. Die Struktur von NaTe_3 ist in Abbildung 11 dargestellt. Links ist die Projektion auf die a - a -Ebene angegeben (Ausschnitt: $-0.13 < z < +0.13$). Man erkennt nahezu unverzerzte Würfel aus sechs Te_3 - und zwei Na_3 -Atomen (schraffiert; sechs Te_3 - Te_3 : 3.16 Å; sechs Na_3 - Te_3 : 3.19 Å). Die eindimensional-unendlichen Stränge verlaufen längs [001]; einer von ihnen ist im rechten Teil der Ab-

bildung gezeigt. Sie entstehen, indem die Würfel über weitere Telluratome miteinander verknüpft werden ($\text{Te}1$, $\text{Te}2$). Diese Telluratome bilden mit den Natriumatomen $\text{Na}1$ und $\text{Na}2$ ebenfalls Würfel, die aber stets mehr oder weniger stark verzerrt sind. Die $\text{Te}-\text{Te}$ -Abstände liegen zwischen 2.77 \AA und 3.59 \AA , die $\text{Na}-\text{Te}$ -Abstände zwischen 3.07 \AA und 3.31 \AA . Der Mittelwert der sechs $\text{Te}-\text{Te}$ -Abstände innerhalb eines Würfels liegt aber stets bei 3.16 \AA .

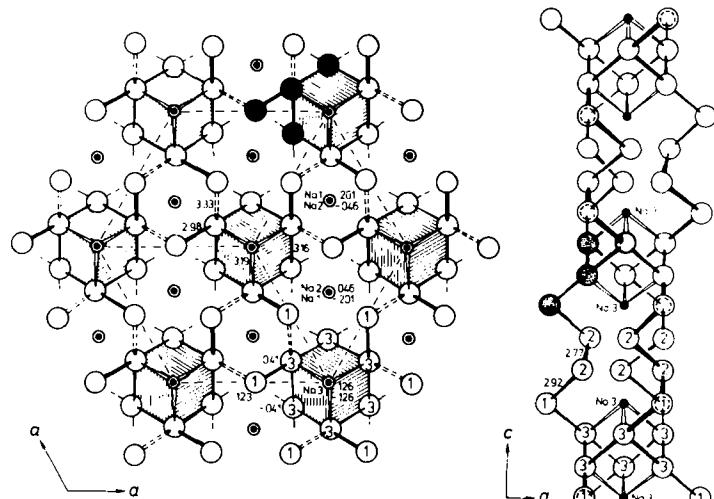


Abb. 11. Links: Ausschnitt aus der Struktur der Tritelluride MTc_3 ($M = Li, Na$) von $z = -0.13$ bis $z = 0.13$. Rechts ist einer der längs [100] verlaufenden Tellurstränge gezeichnet.

Wenn alle Te-Tc-Abstände tatsächlich gleich wären und nur noch zwei Na-Te-Abstände vorkämen, wären NaTe_3 und AgTe_3 isotyp. In Tabelle 4 sind Raumgruppen, Gitterkonstanten, sowie Volumina von LiTe_3 und NaTe_3 denen von AgTe_3 gegenübergestellt. Auf die nahezu 20proz. Volumenvergrößerung der anionischen Teilstrukturen nach Abzug der Kationen-Inkremente^[84] ist schon im Abschnitt 3.1 hingewiesen worden.

Tabelle 4. Strukturmerkmale der Telluride MTe_3 ($M = Li, Na, Ag$).

	AgTe_3	LiTe_3	NaTe_3
Raumgruppe	$R\bar{3}m$	$P\bar{3}c1$	$P\bar{3}c1$
$a [\text{\AA}]$	8.465	8.714	9.032
$c [\text{\AA}]$	5.272	21.35	21.93
$V [\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}]$	66	70.5	78
V der Te-Teilstruktur $[\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}]$	57	69	71

Durch eindimensionale unendliche Motive werden auch die anionischen Teilstrukturen von UTe_2 ^[85], UTe_3 ^[87, 88] (isotyp mit ZrTe_3 ^[86] und HfTe_3 ^[86]) und CuTe ^[89] charakterisiert (Abb. 12). Sie alle enthalten Ketten aus Telluratomen mit Te-Te-Abständen im Mittel um 3.10 Å, wobei die Differenz der Abstände aufeinanderfolgender Kettenatome in den im ZrSe_3 -Typ kristallisierenden Tritelluriden am größten ist. Bei Sulfiden und Seleniden, die im ZrSe_3 -Typ kristallisieren (beispielsweise US_3 und USe_3), sind die Ketten nur noch eine Abfolge von X_2^{2-} -Hanteln. Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten ergaben entsprechende Unterschiede zwischen US_3 und USe_3 auf der einen, sowie UTe_3 auf der anderen Seite^[87].

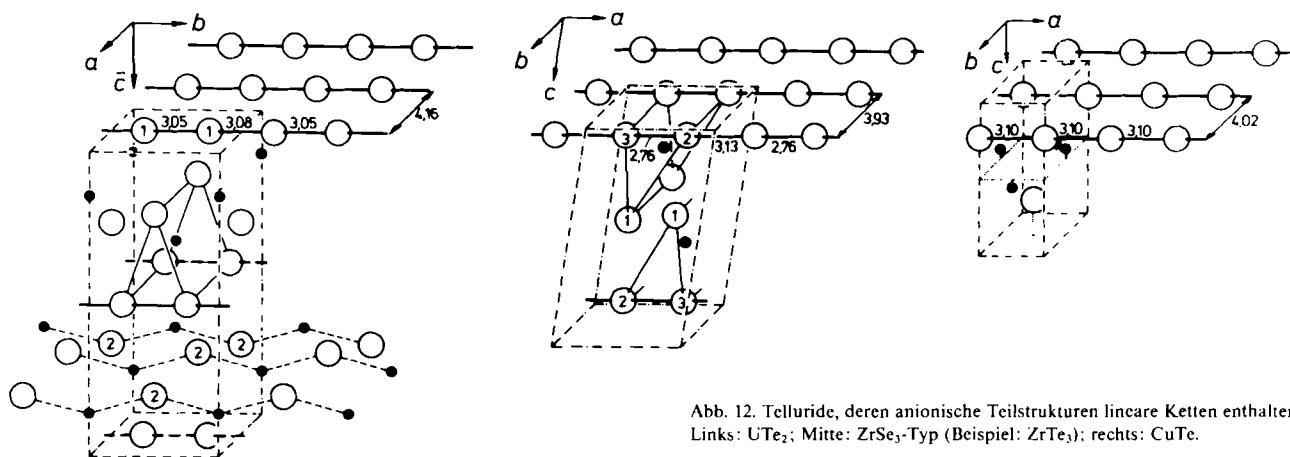


Abb. 12. Telluride, deren anionische Teilstrukturen lineare Ketten enthalten. Links: UTe_2 ; Mitte: ZrSe_3 -Typ (Beispiel: ZrTe_3); rechts: CuTe .

Die Strukturen von UTe_2 und UTe_3 zeigen gewisse Verwandtschaften zu denen der Lanthanoidtelluride. Die linearen Ketten liegen etwa im Abstand von 4 \AA parallel nebeneinander und bilden Schichten, zwischen denen gewellte U/Te-Pakete eingeschoben sind. Nimmt man vierwertiges Uran an (μ_B (spin only, $\text{U}^{4+}) = 2.83$; $\mu_{\text{eff}}(\text{UTe}_3) = 3.09^{[87]}$), ergeben sich die in Tabelle 5 aufgeführten ionischen Grenzformeln. Aus dem Vergleich mit den Angaben für die Lanthanoidtelluride in Tabelle 3 kann man schließen, daß deshalb keine unverzerrten 4^4 -Netze gebildet werden, weil zu viele Überschußelektronen pro Netz vorliegen. Deshalb kann teilweiser Ersatz von U^{4+} durch Dy^{3+} zu Strukturtypen führen, die 4^4 -Netze enthalten. Der Strukturwechsel findet nur dann statt, wenn durch den Einbau der M^{3+} -Ionen die Überschlußladung genügend weit reduziert wird: Während $\text{U}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{Te}_2$ noch im UTe_2 -Typ kristallisiert, nimmt $\text{U}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{Te}_3$ nicht mehr die Struktur des ZrSe_3 -Typs, sondern die des NdTe_3 -Typs an (Tabelle 5).

Tabelle 5. Urantelluride.

Zusammen- setzung	Struktur- typ	ionische Grenzformeln	mittlerer Abstand in \AA [Te^{m-}]	Lit.
UTe_2	UTe_2	$(\text{M}^{4+}/\text{Te}^{2-})$	$\frac{1}{2}[\text{Te}^{2-}]$	3.06 \AA [85]
$\text{U}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{Te}_2$	UTe_2	$(\text{M}^{3.5+}/\text{Te}^{2-})$	$\frac{1}{2}[\text{Te}^{1.5-}]$	3.05 \AA [90]
UTe_3	ZrSe_3	$(\text{M}^{4+}/\text{Te}^{2-})$	$\frac{1}{2}[\text{Te}^{1-}]_2$	3.05 \AA [87, 88]
$\text{U}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{Te}_3$	NdTe_3	$(\text{M}^{1.5+}/\text{Te}^{2-})$	$\frac{1}{2}[\text{Te}^{0.75-}]_2$	3.07 \AA [90]

Lineare Ketten aus zweibindigen Telluratomen enthält auch die Struktur von $\text{TiTe}^{[91]}$ ($\text{Te}3\text{-Te}3$: 3.09 \AA). Darüber hinaus findet man aber noch Ketten mit sowohl zwei- als auch vierbindigen Telluratomen. Man kann sich diese zweite Art von Ketten durch kreuzweises Stapeln aus dreiatomigen, linearen Einheiten aufgebaut denken (Abb. 12; $\text{Te}1\text{-Te}2$: 3.04 \AA , $\text{Te}2\text{-Te}2$: 3.09 \AA). Auf die Tatsache, daß man in diesen Ketten auch das fünfatomige, planar-quadratische Fragment wiederfinden kann, welches z.B. in den Abbildungen 3e oder 14 unten hervorgehoben ist, sei nur hingewiesen.

Die erwähnten dreiatomigen linearen Einheiten sind auch Strukturmotive von $\text{UTe}_5^{[92]}$, allerdings sind sie ganz anders verknüpft als in TiTe (Abb. 13, $\text{Te}4\text{-Te}2$: 3.14 \AA).

Daneben enthält die Struktur gewinkelte, isolierte Te_3^{2-} -Ionen ($\text{Te}3\text{-Te}1$: 2.80 \AA) und schließlich wiederum die über gemeinsame Dreiecksflächen verbundenen, durch Uranatome zentrierten eindimensional-unendlichen Prismenstapel (Abb. 13 links). Die gewinkelten Ketten sind so angeordnet, daß eine gewellte Tellurschicht möglich wird (Abb. 13 rechts).

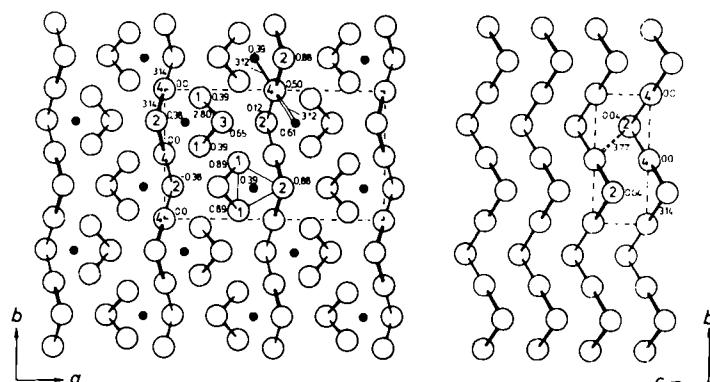


Abb. 13. Projektion der Struktur von UTE_5 längs [100] (links). Die gewinkelten Ketten aus $\text{Te}2$ - und $\text{Te}4$ -Atomen bilden schichtartige Verbände in der b, c -Ebene (rechts).

Endlich gehören in die Gruppe mit eindimensional-unendlichen Tellur-Polyanionen die beiden Alkalimetallpentatelluride Rb_2Te_5 und $\text{Cs}_2\text{Te}_5^{[20, 21]}$. Die anionische Teilstruktur von Cs_2Te_5 leitet sich durch systematische Entfernung jedes sechsten Telluratoms aus den zweidimensional-unendlichen Doppelschichten der hypothetischen Tellurmodifikation mit fünfbindigen Te-Atomen ab, die von Rb_2Te_5 in gleicher Weise von einer weiteren denkbaren zweidimensional-unendlichen Strukturvariante mit fünfbindigen Te-Atomen. Die beiden sehr ähnlichen eindimensional-unendlichen Polyanionen verhalten sich zueinander wie die zweidimensional-unendlichen Netze des schwarzen Phosphors und des grauen Arsens. Die Stränge in Rb_2Te_5 und Cs_2Te_5 kann man sich aus der schon mehrfach erwähnten planar-quadratischen Baugruppe aufgebaut denken (Abb. 14 unten links, schraffiert: $\text{Te}1\text{-Te}2$: 3.05 \AA (Cs_2Te_5), 3.04 \AA (Rb_2Te_5)). Die Baugruppen werden über kurze Tellurbrücken verknüpft ($\text{Te}2\text{-Te}2$: 2.76 \AA (Cs_2Te_5)):

2.78 Å (Rb_2Te_5). Durch die unterschiedliche Art der Verknüpfung in beiden Verbindungen bleibt für die Caesiumatome von Cs_2Te_5 ein viel größerer Raum – der bei dem größeren Platzbedarf dieser Atome auch nötig ist – als für die Rubidiumatome in Rb_2Te_5 .

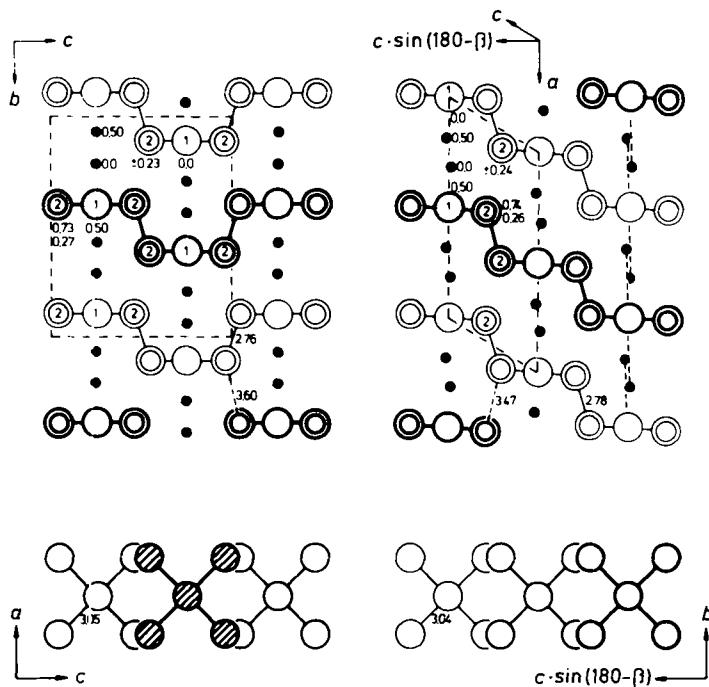


Abb. 14. Oben: Projektion der Strukturen von Cs_2Te_5 (links, längs [100]) und Rb_2Te_5 (rechts, längs [010]). Die unterschiedlichen Höhen der $[\text{Te}_5^-]$ -Stränge über der Projektionsebene sind durch unterschiedliche Strichstärken angegeben. Unten: Aufsichten auf je einen der Teilstränge.

Volumina	Cs_2Te_5 (Z = 4)	Rb_2Te_5 (Z = 2)
Volumen der Elementarzelle [$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$]	703	328
Volumen-Inkrement Te_5^{2-} [$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$]	4×120	2×120
Restvolumen pro M^+ [$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$]	28	22

Das Molvolumen der Te_5^{2-} -Ionen ist nach Biltz^[84] aus den Inkrementen für vier Te-Atome und ein Te^{2-} -Ion zusammengesetzt worden. Trotz dieser groben Annahme sind die Restvolumina pro Kation in befriedigender Übereinstimmung mit den Werten, die man aus zahlreichen Strukturen recht gut kennt: 26 und 20 $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für Cs^+ bzw. Rb^+ .

Die topologische Ähnlichkeit des planar-quadratischen Tellurfragments TeTe_4^{2-} mit Molekülen wie BrF_4 oder XeF_4 ist auffallend. Auf Zusammenhänge dieser Art ist schon bei der Diskussion der Strukturen von CsTe_4 und NaTe_3 hingewiesen worden (Abschnitt 3.2); dort waren die Baugruppen mit T-förmigen Molekülen wie BrF_3 vergleichbar. Außerdem erinnern die linearen dreiatomigen Einheiten, beispielsweise in TlTe und UTe_5 , an Moleküle wie XeF_2 . In den übersichtlichsten Fällen kann man den Baugruppen eindeutig eine negative Ladung zuordnen (TeTe_3^{2-} in CsTe_4 , TeTe_4^{2-} in Rb_2Te_5 und Cs_2Te_5). Dann ist es auch möglich, das Valenzelektronendefizit der Baugruppen gegenüber den Bezugsmolekülen ($28e^-$ - BrF_3 /25e⁻- TeTe_3^{2-} ; 36e⁻- XeF_4 /32e⁻- TeTe_4^{2-}) als Grund für den Aufbau der polymeren Anionenverbände heranzuziehen. Die Frag-

mente bilden so viele Tellurbrücken untereinander aus, wie ihnen Valenzelektronen zur Absättigung fehlen.

Abschließend sei der Vollständigkeit halber erwähnt, daß ebene Zick-Zack-Ketten mit zweibindigem Tellur in der monoklinen Form von AuTe_2 ^[93] (vgl. Abb. 1d; Te-Te: 3.18 Å) und geschraubte Ketten mit vier- und zweibindigem Tellur in Te_3Cl_2 mit teilweise sehr kurzen Te-Te-Abständen (2.67 Å) vorkommen^[94].

3.4. Isolierte Anionen

Die Hinweise auf die topologische und elektronische Ähnlichkeit der anionischen Tellurbaugruppen mit Interhalogen- und Edelgasverbindungen lassen vermuten, daß solche Tellurbaugruppen immer dann als quasi-molekulare Bausteine im Feststoff auftreten könnten, wenn sie isoster zu den Bezugsmolekülen werden. Dies setzt voraus, daß der ionische Ansatz im Sinne von Zintl und Klemm gilt und alle anderen Wechselwirkungen zunächst außer Betracht bleiben können.

3.4.1. Planar-quadratische Baugruppen

Ein Beispiel bietet die Struktur von Ga_2Te_5 ^[95], die man aus 36e⁻- TeTe_4^{2-} -Ionen aufbauen kann: $(\text{Ga}^{3+})_2\text{Te}_5^{2-}$ (Abb. 15). Die Bindungen sind 3.03 Å lang (Te1-Te2). Die Anio-

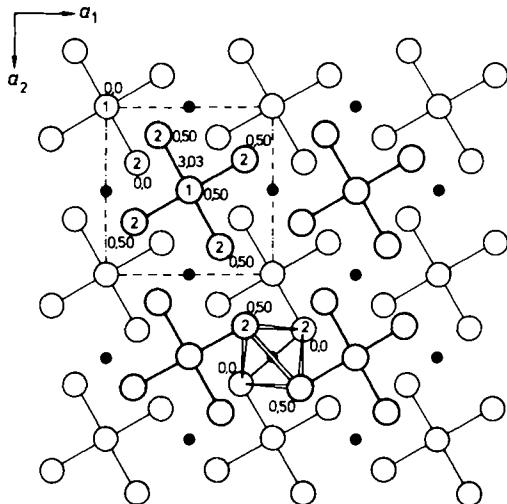


Abb. 15. Ausschnitt aus der Struktur von Ga_2Te_5 . Die tetraedrische Koordination der Kationen ist einmal deutlich gemacht.

nen sind so ausgerichtet, daß die Gallium-Ionen tetraedrisch koordiniert werden. Die Strukturen der beiden ternären Telluride M_2SnTe_5 ($\text{M} = \text{K}$, Rb) werden ebenfalls durch nahezu gleiche 36e⁻- TeTe_4^{2-} -Ionen charakterisiert^[96,97]: $(\text{M}^+)_2\text{Sn}^{4+}\text{Te}_5^{2-}$ (Abb. 16). Die Sn^{4+} -Ionen sind wie die Ga^{3+} -Ionen in Ga_2Te_5 tetraedrisch koordiniert. Diesmal entstehen aber nur eindimensional-unendliche Stränge $^1[\text{SnTe}_5^{2-}]$, weil die zusätzlich vorhandenen Alkalimetall-Kationen eingeschoben werden müssen. Die Te-Te-Abstände haben mit 3.02 Å (Te1-Te3) und 3.05 Å (Te3-Te2) sehr ähnliche Werte wie in Ga_2Te_5 .

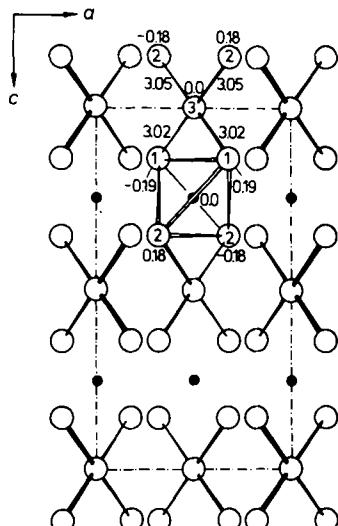


Abb. 16. Ausschnitt aus der Struktur der ternären Telluride M_2SnTe_5 ($M = K, Rb$). Die tetraedrische Koordination der Sn-Atome ist einmal deutlich gemacht; die Alkalimetallatome sind nicht dargestellt.

Das dritte Beispiel für planar-quadratische Strukturmotive $TeTe_4$ ist Re_2Te_5 ^[98]. Es sind keine zu XeF_4 isosteren Fragmente, sondern 32e- $TeTe_4$ -Abkömmlinge, die jedoch, anders als bei Rb_2Te_5 und Cs_2Te_5 , durch formal nullwertige, zweibindige Telluratome zu schmetterlingsförmigen, isolierten Te_7^{2-} -Ionen komplettiert werden (Abb. 17). Die

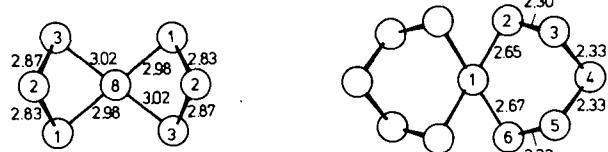


Abb. 17. Te_7^{2-} -Ion in Re_2Te_5 (links) und Se_7^{1-} -Ion in $(PPh_4)_2Se_{11}$ (rechts).

Elektronenbilanz ergibt sich wie folgt: Die Struktur enthält Re_6 -Oktaeder, die in bekannter Weise in erster Koordinationssphäre würfelförmig von acht Telluratomen umgeben sind, was zu Re_6Te_8 -Clustern führt. Von den 42 Elektronen der sechs Re-Atome werden 24 für Re-Re- und weitere 16 für Re-Te-Bindungen verbraucht, die zwei restlichen stehen dem anionischen Verband zur Verfügung: $Re_6Te_8^{2+}Te_7^{2-}$ ($\equiv Re_2Te_5$). Die Te-Te-Abstände im planar-quadratischen Fragment betragen 2.98 Å und 3.02 Å; die das Fragment komplettierenden zweibindigen Atome haben Te-Te-Abstände von 2.83 Å und 2.87 Å. In Abbildung 17 ist zum Vergleich das sehr bemerkenswerte Anion Se_7^{1-} ^[99] mit aufgeführt. Es ist das einzige Beispiel, in dem Selen Strukturmotive verwirklicht, die sonst nur die Strukturchemie tellurreicher Telluride charakterisieren. Auch dieses Anion besteht aus einem zentralen 32e- $SeSe_4$ -Fragment mit großen Abständen von 2.65 Å und 2.66 Å sowie zweibindigen, verbrückenden Atomen mit Abständen im Bereich der Se-Se-Einfachbindungsänge.

Schließlich enthält noch Tl_5Te_3 ^[100, 101] planar-quadratische $TeTe_4$ -Baugruppen (Abb. 18). Im anionischen Teilverband stehen sehr viel mehr Elektronen zur Verfügung, als zur Formulierung der 36e-Baugruppe $TeTe_4^{6-}$ nötig sind:

$Tl_{10}Te_6 \rightleftharpoons 10 Tl^+ + Te_5^6- + Te^{2-} + 2e^-$. Die sonst meist um 3.1 Å liegenden Te-Te-Abstände sind auf nahezu 3.3 Å vergrößert; zusätzliche, relativ kurze Kontakte ($Te1 \cdots Te2$: ca. 3.5 Å) deuten den Aufbau einer Schicht an.

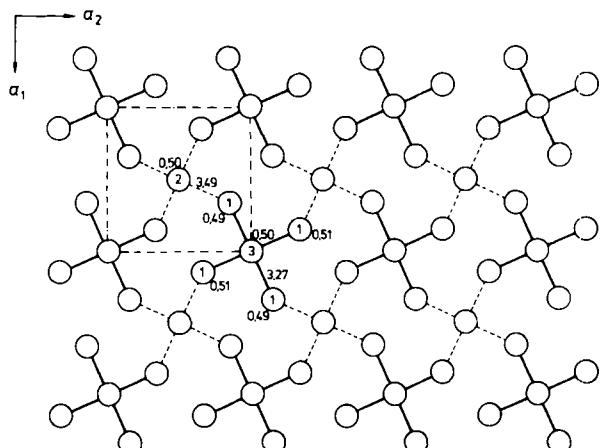


Abb. 18. Ausschnitt aus der Struktur von Tl_5Te_3 [100].

3.4.2. T-förmige Baugruppen

Obgleich T-förmige Fragmente in einigen der vorgestellten Strukturen vorgeprägt auftreten (25e- $TeTe_3^{3-}$ in $CsTe_4$, 78e- Te_{12}^6- -Cluster in $NaTe_3$), existiert keine Verbindung mit einem zu BrF_3 isosteren 28e- $TeTe_3^{4-}$ -Ion. Alkalimetalltelluride müßten 1:1-Zusammensetzung haben (M_4Te_4). Da die Strukturen von $NaTe$ (Abschnitt 3.4.3) und K_2Te_2 (Abschnitt 3.4.4) nach anderen Prinzipien aufgebaut sind, wird die Darstellung so einfacher Substanzen wie Rb_2Te_2 , Cs_2Te_2 , $CaTe_2$, $SrTe_2$ und $BaTe_2$ wieder interessant.

3.4.3. Lineare Baugruppen

Bislang ist keine Verbindung mit einem zum XeF_2 -Molekül isosteren 22e- $TeTe_2^{4-}$ -Ion bekannt. Man erwartet solche Spezies bevorzugt im alkalimetallreichen Gebiet; im System Caesium/Tellur gibt es Hinweise auf entsprechende Verbindungen Cs_mTe_n ($m > n$)^[102], deren Reindarstellung derzeit versucht wird.

$NaTe$ enthält isolierte Te_5^{4-} -Ionen^[24]. Sie bestehen aus linearen, dreiatomigen Mittelstücken, die durch zwei weitere, einbindige Te²⁻-Ionen zu den Z-förmigen Anionen

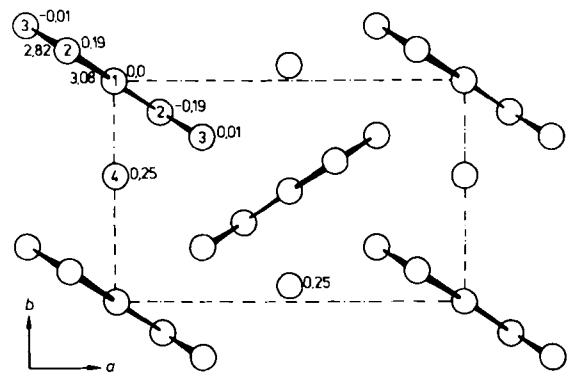


Abb. 19. Ausschnitt aus der Struktur von $NaTe$. Die Te_5^{4-} -Ionen sind wie die I_2 -Hanteln in elementarem Iod angeordnet.

vervollständigt werden. Erwartungsgemäß betragen die Te-Te-Abstände im linearen Teil 3.08 Å, die zu den terminalen Atomen nur 2.82 Å (Abb. 19). Unter Einbeziehung der zusätzlich vorhandenen Te4-Atome, die als Te^{2-} -Ionen zu formulieren sind, ergibt sich $(\text{Na}^+)_6\text{Te}_5^{2-}\text{Te}^{2-}$ ($\equiv \text{NaTe}$). Inzwischen sind derartige Te_n^{2-} -Polyanionen auch in Ba_2SnTe_5 [$(\text{Ba}^{2+})_6\text{Te}_5^{2-}(\text{Sn}_3\text{Te}_{10})^{8-}$] gefunden worden^[103]; sie sind isoelektronisch mit den Interhalogen-Kationen I_3Cl_2^+ ^[104] und I_5^+ ^[105], die ebenfalls Z-Form haben.

3.4.4. Pseudo-tetraedrische Baugruppen in kettenförmigen Te_n^{2-} -Ionen

Die Anionen dieser Polytelluride leiten sich von den endlosen Ketten der thermodynamisch stabilen Elementmodifikation ab. Ihre Strukturmerkmale sind weitgehend analog zu denen entsprechender Selenide und Sulfide mit dem schon von den Strukturen der Elemente her bekannten Unterschied, daß die Differenz zwischen inter- und intra-Ketten-Abständen in den anionischen Teilstrukturen der Telluride geringer ist als in Sulfiden und Seleniden.

Es sind zahlreiche Verbindungen mit hantelförmigen Te_n^{2-} -Ionen bekannt, von denen beispielhaft die Hauptgruppenmetalltelluride α - und β - K_2Te_2 (Na_2O_2 - bzw. Li_2O_2 -Typ^[25]) und MgTe_2 (Pyrit-Typ^[106]) sowie die Übergangsmetalltelluride CoTe_2 und FeTe_2 (Marcasit-Typ^[107]) genannt seien. Die Te-Te-Abstände streuen in einem relativ weiten Bereich (α - K_2Te_2 : 2.86 Å; β - K_2Te_2 : 2.79 Å; MgTe_2 : 2.70 Å; CoTe_2 : 2.91 Å; FeTe_2 : 2.93 Å). Die Zahl der Beispiele mit längeren Tellurketten Te_n^{2-} ($n = 3, 4, \dots$) ist dagegen klein (Tabelle 6). Der Te-Te-Abstand entspricht nur dann recht genau der Summe der Kovalenzradien, wenn die Anionen durch genügend große Kationen vollständig separiert werden.

Tabelle 6. Zick-Zack-Ketten Te_n^{2-} ($n > 2$).

	Te-Te-Abstände [Å] in den Ketten	Bindungswinkel [°] zwischen den Ketten	Lit.
K_2Te_3	2.80	3.58	[22]
Rb_2Te_3	2.80	3.72	[23]
Cs_2Te_3	2.77	3.73	[23]
BaTe_3	2.78	3.68	[108]
$\text{In}_2\text{Te}_3\text{-I}$	2.84	3.37	[109]
$\text{In}_2\text{Te}_3\text{-II}$	2.86	3.38	[110]
UTe_3	2.80	3.63	[92]
Mittelwert	2.81	3.58	101.0
$\text{K}_3^{2-}\text{Te}_3\text{-en}$ [a]	2.71	7.45	[111]
$[\text{Ba}(\text{en})_3]\text{Te}_3$	2.76	4.40	[112]
$[\text{Ba}(\text{en})_4\text{S}]^+\text{Te}_3^-$	2.73	4.48	[112]
$[\text{PPPh}_3]^+\text{Te}_4^-$ 2CH ₃ CN	2.74	6.20	[113]
Na_3^-Te_3 [a]	2.71	7.65	[114]
$[\text{NBu}_4]^+\text{Te}_3^-$	2.73	5.81	[115]
Mittelwert	2.73	109.2	

[a] $\text{M}^{2+} \equiv [\text{M}(\text{crypt}-2.2.2)]^+$.

4. Anmerkungen zur Bindung

Abbildung 20 illustriert nochmals, daß die TeTe_4 -Baugruppe in vielen Strukturen auftritt. Die Bindungsverhältnisse in Substanzen mit solchen AB_4 -Systemen sind kürzlich behandelt worden^[116, 118].

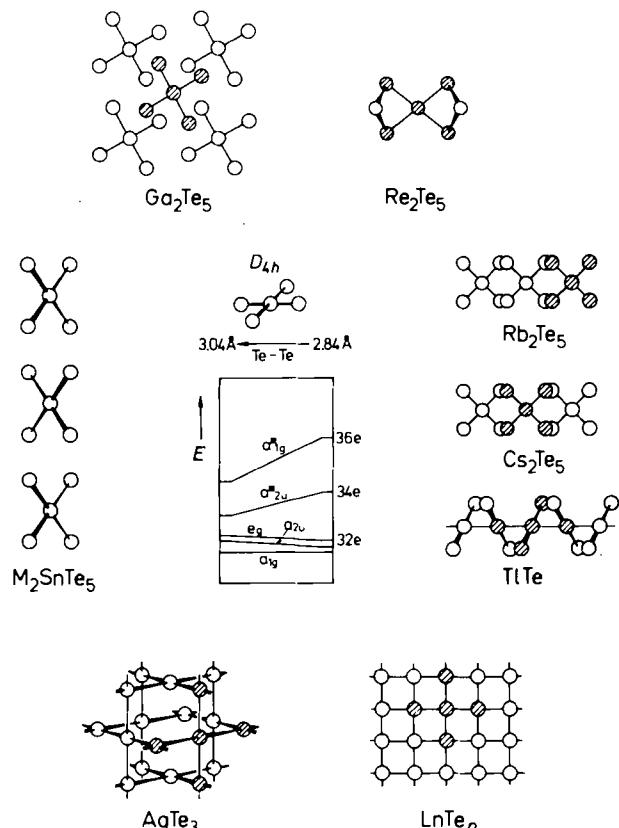


Abb. 20. Schematischer Verlauf der höchsten besetzten Zustände eines TeTe_4^{2-} -Fragments mit D_{4h} -Symmetrie bei Te-Te-Abständen von 2.84–3.05 Å [116].

Man weiß, daß ein AB_4 -System in Abhängigkeit von der Zahl der Elektronen entweder D_{4h} -, C_{4v} -, C_{2v} - oder T_d -Symmetrie aufweisen kann^[117]. Zum Beispiel haben 36e- AB_4 -Spezies (isoster zu XeF_4) D_{4h} -Symmetrie; eine Aufweitung der Abstände A-B über die Summe der Kovalenzradien wirkt generell stabilisierend, weil die beiden höchsten besetzten Niveaus A-B-antibindenden Charakter haben. Dementsprechend überrascht es nicht, daß in Telluriden, bei denen man unter Verwendung eines extrem ionischen Ansatzes und unter Vernachlässigung aller anderen Wechselwirkungen 36e- TeTe_4^{2-} -Baugruppen konstruieren kann, $\text{Te}_{\text{zentral}}\text{-Te}_{\text{apical}}$ -Abstände von 3.05 ± 0.5 Å beobachtet werden (Beispiele: Ga_2Te_5 , K_2SnTe_5 , Rb_2SnTe_5 ; Kovalenzradius Te: 1.37 Å, vgl. Tabelle 6). Der Energiegewinn beträgt 3 eV für das a_{1g} - und 0.5 eV für das a_{2u} -Niveau. Aufgrund der fehlenden Elektronegativitätsdifferenz ist die Stabilität solcher Ionen geringer als die entsprechender Interhalogenverbindungen wie beispielsweise ICl_4^- . Sie gewinnen Stabilität, wenn elektrophile Partner zusätzliche Bindungen ermöglichen. So können die TeTe_4^{2-} -Baugruppen in Ga_2Te_5 und in M_2SnTe_5 stabile kovalente Bindungen zu Ga bzw. Sb knüpfen.

Die Anwendung der Ionenschreibweise ist für die beiden Alkalimetallpentatelluride Rb_2Te_5 und Cs_2Te_5 sicherlich am wenigsten problematisch. Man erhält 32e- TeTe_4^{2-} -Fragment. Das gleiche Fragment erhält man aus dem Te_5^{2-} -Ion von Re_2Te_5 , wenn man die Bindungen zu den beiden verbrückenden Telluratomen (Te2; vgl. Abb. 17) homolytisch spaltet. Diese Fragmente haben ebenso wie die 36e- TeTe_4^{2-} -Ionen und die Fragmente aus

denen man sich die zwei- oder dreidimensional-unendlichen Verbände aufgebaut denken kann (Abb. 20), noch D_{4h} -Symmetrie. Sicher kann man die Bindungsverhältnisse in den höherdimensionalen Tellurnetzwerken so nicht mehr verstehen; auf Bandstruktur-Rechnungen für 4⁴-Netze ist in den vorhergehenden Abschnitten hingewiesen worden. Für 36e-Baugruppen ist die D_{4h} -Symmetrie nicht überraschend. Dagegen ist die Frage, warum in Rb_2Te_5 und Cs_2Te_5 die 32e- TeTe_4^{2-} -Fragmente nicht T_d -Symmetrie einnehmen, unbeantwortet. Für 32e-AB₄-Systeme ist T_d -Symmetrie charakteristisch (Tabelle 7).

Tabelle 7. Ausgewählte Beispiele tetraedrisch koordinierter 32e-AB₄-Molekülanionen.

Verbindung	Anion	$\Delta\chi$ [a]	r_K/r_A [119]	Lit.
Fluoroberyllate	BeF_4^2-	2.6 (2.50)	0.35	[122]
Silicate	SiO_4^{4-}	1.8 (1.66)	0.32	[123]
Thioantimonate	SbS_4^{3-}	0.6 (0.57)	0.43	[124]
$\text{Ba}_4(\text{GaS}_4)_2$	GaS_4^2-	0.6 (0.26)	—	[125]
M_2SiAs_4	SiAs_4^2-	0.5 (0.16)	—	[126]
$\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$	AlSb_4^2-	0.3 (0.31)	—	[127]
$\text{Ca}_{11}\text{InSb}_9$	InSb_4^2-	0.3 (0.35)	—	[128]
Ba_2SiTe_4	SiTe_4^2-	0.3 (0.20)	0.19	[129]
Na_2SnTe_4	SnTe_4^2-	0.3 (0.39)	0.33	[130]
$\text{K}_2\text{PS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	PS_4^{2-}	0.3 (0.29)	0.18	[131]
M_4GeAs_4	GeAs_4^{3-}	0.2 (0.20)	—	[132]
Thioarsenate	AsS_4^{2-}	0.2 (0.42)	0.28	[133]

[a] Elektronegativitätsdifferenz nach Allred und Rochow [120] sowie Bloch und Schatterman [121] (in Klammern).

Die fehlende Elektronegativitätsdifferenz $\chi_A - \chi_B$ und das Radienverhältnis $r_A/r_B = 1.0$ in den Tellurfragmenten TeTe_4^{2-} müssen dabei in Betracht gezogen werden; das Radienverhältnis kann die entscheidende Rolle spielen (vgl. sterische und elektronische Gründe bei der Diskussion C_{2v}/C_{4h} für 34e-AB₄-Systeme^[117]).

Die Bandstrukturen von Rb_2Te_5 und Cs_2Te_5 sind bis auf die aus Symmetriegründen notwendige Faltung für Cs_2Te_5 einander sehr ähnlich und weisen beide Substanzen als Halbleiter mit einer Bandlücke von ca. 1 eV aus^[116]. Der Wert stimmt qualitativ mit den Ergebnissen der Valenzband-Photoelektronenspektroskopie an Rb_2Te_5 überein, wo ein Abstand vom obersten besetzten Niveau bis zur Fermi-Kante der Apparatur von etwa 1 eV ermittelt worden ist^[134]. Die Werte liegen im Vergleich zu dem des elementaren Tellurs recht hoch (0.35 eV^[135]) und deuten an, daß die Betonung der quasi-molekularen Natur der strukturaufbauenden Fragmente nicht unbegründet ist.

Die Zustandsdichteverteilung für K_2SnTe_5 zeigt die geringen Beiträge des Zinns in der Nähe der Fermi-Grenze. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der großen positiven Ladung, die für Zinn berechnet wird^[116]. Die Formulierung des Zinns als Sn^{4+} in den ionischen Grenzformeln wird dadurch gestützt.

Auch an NaTe_3 und NaTe sind Photoelektronenspektren der Valenzbandregion aufgenommen worden^[134]; die Ergebnisse weisen NaTe_3 als Metall und NaTe als Halbleiter aus. Die Werte spiegeln den Grad der Verknüpfung in den anionischen Teilstrukturen wider und decken sich mit dem Befund, daß erstarrte Schmelzkuchen von NaTe_3 silberglänzend (Schmelze: goldfarben), Kristalle von Rb_2Te_5 und NaTe aber eher mattschwarz sind. Sie bestätigen

nochmals die strukturelle und elektronische Verwandtschaft von NaTe_3 mit dem ebenfalls metallischen AgTe_3 . Auch die Bindungsenergien der Gerüstelektronen sind gemessen worden (Tabelle 8). Auf chemische Verschiebungen (PES) als Folge unterschiedlicher Bindungsverhältnisse der Telluratome in den Fragmenten (Pseudoedelgase, Pseudohalogene) kann nicht geschlossen werden.

Tabelle 8. Bindungsenergien [eV] einiger Alkalimetalltelluride.

		NaTe	Rb_2Te_5	NaTe_3	Lit. [139]
Tellur	3p (1/2)	871.2	—	—	873
	3p (3/2)	820.2	—	—	822
	3d (3/2)	583.6	584.0	582.6	585
	3d (5/2)	573.2	573.7	572.2	575
	4s	169.1	—	—	171
	4d	40.6	41.6	40.4	43.5
Natrium	1s	1073.1	—	1071.3	1072
Rubidium	3d	—	110.6	—	110.5
	4s	—	32.5	—	29
	4p (3/2)	—	14.6	—	14

Die für AB₄-Systeme diskutierte Abhängigkeit der lokalen Symmetrie von der Zahl der Valenzelektronen gilt analog für AB₃-Systeme (25e- TeTe_3^- von CsTe_4). AB₃-Systeme haben allgemein als 24e-Spezies D_{3h} -Symmetrie (Beispiel: BX_3 , X=Halogen), als 26e-Spezies dagegen C_{3v} -Symmetrie (Beispiel: PCl_3) und als 28e-Spezies schließlich C_{2v} -Symmetrie (Beispiel: BrF_3). Allerdings kennt man gerade für AB₃-Systeme eine Reihe von Ausnahmen (beispielsweise ist 26e-NCl₃ pyramidal und 26e-N(SiH₃)₃ planar). Zur Erklärung müssen wiederum elektronische und sterische Argumente diskutiert werden^[117]. Ebenso bemerkenswert wie die C_{2v} -Symmetrie des 25e-Fragments TeTe_3^- in CsTe_4 ist die D_{3h} -Symmetrie des 28e- SiSi_3^{12-} -Fragments, das in festem $\text{Li}_{12}\text{Si}_4$ auftritt^[136-138]. In Analogie zu den elektronenreicherer Spezies TeTe_4^{2-} (Ga_2Te_5 , M_2SnTe_5) werden die das SiSi_3^{12-} -Fragment destabilisierenden, höchsten besetzten antibindenden Zustände durch Li-Si-Wechselwirkungen neutralisiert. In diesem Sinn entsprechen die $[\text{SnTe}_5^{2-}]$ -Stränge den polymeren $\text{Li}_{12}\text{Si}_4^0$ -Verbänden.

5. Schlußbemerkungen

Die tellurreichen Telluride sind unter besonderer Bedeutung der Verwandtschaften ihrer Tellurteilstrukturen behandelt worden. Details, die insbesondere die physikalischen Eigenschaften bestimmen, wurden weniger hervorgehoben. Man muß sich stets bewußt sein, daß mit solchen Betrachtungen und ähnlichen stark generalisierenden Argumenten (Zintl-Klemm-Konzept) nur ein Beitrag zur Kenntnis der strukturchemischen Verwandtschaften geleistet werden kann. Über die elektronischen Verhältnisse kann nur wenig ausgesagt werden, weil lediglich die Zahl, nicht aber der Zustand der auf die anionischen Teilstrukturen übertragenen Elektronen berücksichtigt wird. Darüber hinaus ist selbst vor der unkritischen Anwendung der strukturchemischen Vorhersagemöglichkeiten zu warnen. Von Fall zu Fall kann schon der Ersatz eines Elektronendonors durch einen anderen zu gravierenden Änderungen im Anionen-Gerüst führen, wie beispielsweise die

jeweils unterschiedlichen Strukturen der beiden Paare $\text{NaSbF}_4/\text{KSbF}_4$ ^[140] und M_4TeO_5 ($\text{M}=\text{Na, K}$)/ $\text{M}'_4\text{TeO}_5$ ($\text{M}'=\text{Li}$)^[141, 142] belegen.

Es sollte gezeigt werden, daß die tellureichen Telluride trotz ihrer Vielfalt als geschlossene Gruppe behandelt werden können und daß sie den gleitenden Übergang zwischen den Zintl-Phasen und den Molekülverbindungen der Nichtmetalle sowohl bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften als auch ihrer Strukturen illustrieren. Daß sie aber nicht nur theoretisches Interesse beanspruchen, belegen sowohl die Übergangsmetallverbindungen MTe_4 ($\text{M}=\text{Nb, Ta}$) und MTe_5 ($\text{M}=\text{Zr, Hf}$), deren niederdimensionale Transporteigenschaften erwähnt worden sind, als auch etwa die Verbindungen MTe ($\text{M}=\text{Pb, Cd, Hg ...}$) aus der Gruppe der II-VI-Halbleiter. Ternäre Telluride vom Typ M_2SnTe_4 ($\text{M}=\text{Cr, Mn, Fe, Co}$), zu deren Darstellung von Hauptgruppenmetalltelluriden wie K_4SnTe_4 ausgegangen wird, zeigen in amorpher Form Spinglas-Eigenschaften^[143-146]. Ein tiefergehendes Verständnis der Strukturen der Telluride, das bei der gezielten Synthese neuer Verbindungen hilfreich sein kann, ist daher wichtig.

Meinen Mitarbeitern U. Kretschmann und R. Keller danke ich herzlich. Die Unterstützung durch den Fonds der Chemischen Industrie und die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat wesentlich zum Erfolg der Arbeiten beigetragen und sei dankbar anerkannt. Mein Dank gilt schließlich Herrn K. Kruse für die Anfertigung der Zeichnungen.

Eingegangen am 14. November 1986,
veränderte Fassung am 11. Februar 1988 [A 674]

- [1] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* 85 (1973) 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 694.
- [2] H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 33.
- [3] H. Schäfer, B. Eisenmann, *Rev. Inorg. Chem.* 3 (1981) 29.
- [4] H. Schäfer, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 15 (1985) 1.
- [5] H. Schäfer, *J. Solid State Chem.* 57 (1985) 97.
- [6] R. J. Desando, R. C. Lange, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28 (1966) 1837.
- [7] J. Donohue: *The Structures of the Elements*, Wiley, New York 1974, S. 336-392.
- [8] A. von Hippel, *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 372.
- [9] K. Aoki, O. Shimomura, S. Mimomura, *J. Phys. Soc. Jpn.* 48 (1980) 551.
- [10] F. Hulliger, *Phys. Chem. Mater. Layered Struct.* 5 (1976) 77.
- [11] P. Cherin, P. Unger, *Acta Crystallogr.* 23 (1967) 670.
- [12] K. P. Huber, G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. IV: Constants of Diatomic Molecules*, van Nostrand-Reinhold, New York 1979.
- [13] J. K. Burdett, T. J. McLaman, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 5764; J. K. Burdett, P. Haaland, T. J. McLaman, *ibid.* 75 (1981) 5774.
- [14] J. K. Burdett, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 34.
- [15] J. K. Burdett, *Prog. Solid State Chem.* 15 (1984) 173.
- [16] Siehe [7], S. 295 und 307.
- [17] P. Böttcher, U. Kretschmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 523 (1985) 145.
- [18] F. Y. Valentine, O. B. Cavin, H. L. Yakel, *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 1189.
- [19] P. Böttcher, R. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 542 (1986) 144.
- [20] P. Böttcher, U. Kretschmann, *J. Less-Common Met.* 95 (1983) 81.
- [21] P. Böttcher, U. Kretschmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 491 (1982) 39.
- [22] B. Eisenmann, H. Schäfer, *Angew. Chem.* 90 (1978) 731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 684.
- [23] P. Böttcher, *J. Less-Common Met.* 70 (1980) 263.
- [24] P. Böttcher, R. Keller, *J. Less-Common Met.* 109 (1985) 311.
- [25] R. Keller, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen 1986.
- [26] F. Zintl, A. Harder, B. Dauth, *Z. Elektrochem.* 40 (1934) 588.
- [27] H. Sommer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 429 (1977) 118.
- [28] K.-J. Range, M. Zabel, F. von Krizanek, R. Marx, B. Panzer, *Angew. Chem.* 94 (1982) 717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 706.
- [29] A. L. Bowman, T. C. Wallace, J. L. Yarnell, R. G. Wenzel, *Acta Crystallogr. B* 21 (1966) 843; G. Brauer, *Z. Anorg. Chem.* 248 (1941) 1.
- [30] H. G. von Schnering, W. Dahlmann, *Naturwissenschaften* 58 (1971) 623.
- [31] R. Kniep, H. J. Beister, *Angew. Chem.* 97 (1985) 399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 393.
- [32] W. Tremel, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 118.
- [33] W. B. Pearson, *Z. Kristallogr.* 171 (1985) 23.
- [34] Siehe [10], S. 245.
- [35] B. K. Norling, H. Steinink, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1488.
- [36] R. Wang, H. Steinink, W. F. Bradley, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 142.
- [37] W. Lin, H. Steinink, E. J. Weiss, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 877.
- [38] R. Wang, H. Steinink, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 1685.
- [39] A. A. Eliseew, V. G. Kusnetzow, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mater.* 1 (1965) 692.
- [40] A. A. Eliseew, K. A. Zinchenko, N. Ch. Abrikosow, *Zh. Neorg. Khim.* 22 (1977) 238.
- [41] E. I. Jarembasch, A. A. Eliseew, E. S. Wigilewa, L. I. Antonowa, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mater.* 3 (1967) 2184.
- [42] K. A. Agajew, R. S. Gamidow, K. S. Mamedow, *Issled. Obl. Neorg. Fiz. Khim.* 1970, 199.
- [43] J. F. Cannon, H. T. Hall, *Inorg. Chem.* 9 (1979) 1639.
- [44] K. Niihara, T. Shishido, S. Yajima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 1239.
- [45] M. P. Pardo, J. Flahaut, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1967, 3658; M. P. Pardo, O. Gorochow, J. Flahaut, L. Domange, *C. R. Acad. Sci.* 260 (1965) 1666.
- [46] A. A. Eliseew, K. A. Zinchenko, V. M. Semlyanuchina, Nguyen Chin Tam, *Zh. Neorg. Khim.* 21 (1976) 2603.
- [47] V. I. Chukalin, E. I. Jarembasch, A. I. Willenskij, *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)* 3 (1967) 1341.
- [48] E. I. Jarembasch, E. S. Wigilewa, *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)* 7 (1971) 1388.
- [49] E. I. Jarembasch, *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)* 10 (1974) 1212.
- [50] D. Damien, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 36 (1974) 307; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 8 (1972) 501; 9 (1973) 453.
- [51] D. Damien, A. Wojakowski, W. Müller, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 12 (1976) 441.
- [52] D. J. Haase, H. Steinink, E. J. Weiss, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 541.
- [53] T. H. Ramsey, H. Steinink, E. J. Weiss, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 1154.
- [54] J. Dugué, D. Carré, M. Guittard, *Acta Crystallogr. B* 24 (1978) 403.
- [55] A. W. Webb, H. T. Hall, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1084.
- [56] A. A. Eliseew, S. I. Uspenskaja, T. A. Kalganowa, *Russ. J. Inorg. Chem.* 17 (1972) 1222.
- [57] S. I. Uspenskaja, A. A. Eliseew, *Russ. J. Inorg. Chem.* 17 (1972) 1344.
- [58] G. M. Kusmichewa, A. A. Eliseew, I. G. Orlowa, B. V. Muchin, *Russ. J. Inorg. Chem.* 28 (1983) 755.
- [59] Y. Yanagisawa, S. Kume, *Mater. Res. Bull.* 21 (1986) 379.
- [60] C. L. Teske, *Z. Naturforsch.* B29 (1974) 16.
- [61] A. B. Webb, H. T. Hall, *Inorg. Chem.* 9 (1979) 843.
- [62] S. Bénazeth, D. Carré, P. Laruelle, *Acta Crystallogr. B* 38 (1982) 33, 37.
- [63] J.-P. Marcon, R. Pascard, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* 266 (1968) 270.
- [64] A. A. Eliseev, V. G. Kusnetzow, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mater.* 2 (1966) 1157.
- [65] A. A. Eliseev, J. Laurier, G. Kela, E. I. Jarembasch, M. K. Suleimanow, *J. Struct. Chem.* 9 (1968) 464.
- [66] S. Benazeth, J. Dugué, D. Carré, M. Guittard, J. Flahaut, *Rare Earths Mod. Sci. Technol.* 2 (1980) 223.
- [67] A. A. Eliseev, Z. Lorje, G. Kela, E. I. Jarembasch, M. K. Suleimanow, *Zh. Strukt. Khim.* 9 (1968) 538.
- [68] A. A. Eliseev, S. I. Uspenskaja, A. A. Fedorow, *Russ. J. Inorg. Chem.* 16 (1971) 786.
- [69] P. Plambeck-Fischer, W. Urland, W. Abriel, *Z. Kristallogr.* 178 (1987) 182.
- [70] W. Tremel, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 124.
- [71] G. Trinquier, R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 6696.
- [72] Ch. Zheng, R. Hoffmann, *Z. Naturforsch.* B41 (1986) 292.
- [73] T. H. Ramsey, H. Steinink, E. J. Weiss, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 2917.
- [74] K. Seltze, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* 18 (1964) 690.
- [75] E. Bjerkelund, A. Kjekshus, *J. Less-Common Met.* 7 (1964) 231; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 328 (1964) 235.
- [76] H. Böhm, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* 171 (1985) 41.
- [77] S. van Smaalen, K. D. Bronsema, *Acta Crystallogr. B* 42 (1986) 43.
- [78] D. Samu, M. B. Walker, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 32 (1985) 1643.
- [79] a) J. Rouxel (Hrsg.): *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-One-Dimensional Structures*, Reidel, Dordrecht, Holland 1986;
b) M.-H. Whangbo: *Orbital Interaction Analysis for the Electronic Structures of Low-Dimensional Solids*, in [79a], S. 27.
- [80] A. Meerschaert, J. Rouxel: *Pseudo-One-Dimensional MX_3 and MX_4 Transition Metal Chalcogenides*, in [79a], S. 205.
- [81] T. Sambongi: *Pentachalcogenides of Transition Metals*, in [79a], S. 281.
- [82] S. Furuseth, I. Brattas, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* 27 (1973) 2367.
- [83] H. Fjellvag, A. Kjekshus, *Solid State Commun.* 60 (1986) 91.
- [84] W. Biltz: *Raumchemie der Festen Stoffe*, Verlag L. Voß, Leipzig 1934.

- [85] A. J. K. Haneveld, F. Jellinek, *J. Less-Common Met.* 21 (1970) 45.
- [86] S. Furuseth, L. Brattas, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* A29 (1975) 623.
- [87] H. Noël, *J. Less-Common Met.* 121 (1986) 265.
- [88] A. Ben Salem, A. Meerschaut, J. Rouxel, *C. R. Acad. Sci.* 299 (1984) 617.
- [89] Siehe [10], S. 134, zit. Lit.
- [90] V. K. Slowianskik, N. T. Kusnetzow, N. V. Gratschewa, *Russ. J. Inorg. Chem.* 30 (1985) 314.
- [91] J. Weis, H. Schäfer, B. Eisenmann, G. Schön, *Z. Naturforsch.* B29 (1974) 585.
- [92] H. Noël, *Inorg. Chim. Acta* 109 (1985) 205.
- [93] G. Tunelli, *J. Wash. Acad. Sci.* 25 (1935) 32 (siehe auch [10], S. 228).
- [94] R. Kniep, D. Mootz, A. Rabenau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 422 (1976) 17.
- [95] M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, F. Alapini, *Acta Crystallogr.* B33 (1977) 2270.
- [96] B. Eisenmann, H. Schwerer, H. Schäfer, *Mater. Res. Bull.* 18 (1983) 383.
- [97] C. Brinkmann, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Mater. Res. Bull.* 20 (1985) 299.
- [98] F. Klaiber, W. Petter, F. Hulliger, *J. Solid State Chem.* 46 (1983) 112.
- [99] B. Krebs, Münster, persönliche Mitteilung 1986.
- [100] I. I. Man, R. M. Imamow, Z. G. Pinsker, *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)* 16 (1971) 94.
- [101] S. Bhan, K. Schubert, *J. Less-Common Met.* 20 (1970) 229.
- [102] G. Prins, E. H. P. Cordfunke, *J. Less-Common Met.* 104 (1984) 11.
- [103] C. Brinkmann, B. Eisenmann, H. Schäfer, *IIIrd Eur. Conf. Solid State Chem., Regensburg 1986, Book of Abstracts, Vol. I*, S. 61.
- [104] T. Birchall, R. D. Myers, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 213.
- [105] J. Passmore, P. Taylor, T. Whidden, P. S. White, *Cand. J. Chem.* 57 (1979) 968.
- [106] S. Yanagisawa, M. Tashiro, S. Anzai, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31 (1969) 943.
- [107] G. Brostigen, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* 24 (1970) 1925.
- [108] G. Cordier, C. Schwidetzky, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* B39 (1984) 833.
- [109] H. H. Sutherland, J. H. C. Hogg, P. D. Walton, *Acta Crystallogr.* B32 (1976) 2539.
- [110] P. D. Walton, H. H. Sutherland, J. H. C. Hogg, *Acta Crystallogr.* B34 (1978) 41.
- [111] A. Cisar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 632.
- [112] R. Zagler, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* B42 (1987) 151.
- [113] J. C. Huffman, R. C. Haushalter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 518 (1984) 203.
- [114] L. A. Devereux, G. J. Schrobilgen, *Acta Crystallogr. C41* (1985) 1730.
- [115] R. G. Teller, L. J. Krause, R. C. Haushalter, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1809.
- [116] J. Bernstein, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4100.
- [117] J. K. Burdett: *Molecular Shapes*, Wiley, New York 1980, S. 28.
- [118] D. W. Bullet, *Solid State Chem.* 51 (1984) 51.
- [119] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A32* (1976) 751.
- [120] A. L. Allred, E. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 5 (1981) 264.
- [121] A. N. Bloch, G. C. Schatteman in M. O'Keeffe, A. Navrotsky (Hrsg.): *Structure and Bonding in Crystals, Vol. I*, Academic Press, New York 1981, S. 49ff.
- [122] N. M. Mustafaev, V. V. Iljuschin, N. V. Below, *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)* 10 (1965) 676.
- [123] F. Liebau: *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin 1985.
- [124] H. A. Graf, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 425 (1976) 67.
- [125] B. Eisenmann, M. Jakowski, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* B39 (1984) 27.
- [126] B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schäfer, *Angew. Chem.* 93 (1981) 211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 197.
- [127] G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 519 (1984) 183.
- [128] G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, *Z. Naturforsch.* B40 (1985) 868.
- [129] C. Brinkmann, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 524 (1985) 83.
- [130] B. Eisenmann, H. Schäfer, H. Schröd, *Z. Naturforsch.* B38 (1983) 921.
- [131] K. Volk, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* B34 (1979) 1337.
- [132] B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 473 (1981) 74.
- [133] G. Cordier, C. Schwidetzky, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* B40 (1985) 1.
- [134] P. Böttcher, unveröffentlichte Ergebnisse 1986.
- [135] C. Gessert, E. Sirtl: *Elektronische Halbleitermaterialien* in H. Harnisch, R. Steiner, K. Winnacker (Hrsg.): *Chenische Technologie, Bd. 3*, Hanser, München 1983, S. 408ff.
- [136] H. G. von Schnerring, R. Nesper, J. Curda, K.-F. Tebbe, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1033.
- [137] R. Ramirez, R. Nesper, H. G. von Schnerring, M. C. Böhm, *Chem. Phys.* 95 (1985) 17.
- [138] M. C. Böhm, R. Ramirez, R. Nesper, H. G. von Schnerring, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 89 (1985) 465.
- [139] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg (Hrsg.): *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, USA 1978, S. 182ff.
- [140] N. Habibi, *J. Fluorine Chem.* 12 (1978) 63, 237.
- [141] R. Hoppe, U. Untenecker, *IIIrd Eur. Conf. Solid State Chem., Regensburg 1986, Book of Abstracts, Vol. I*, S. 94.
- [142] J. Moret, F. Daniel, W. Locksmanto, M. Maurin, E. Philipott, *Acta Crystallogr. B34* (1978) 3156.
- [143] R. C. Haushalter, L. J. Krause, *Thin Solid Films* 102 (1983) 161.
- [144] R. C. Haushalter, *Angew. Chem.* 95 (1983) 560; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 558; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 766.
- [145] R. C. Haushalter, C. J. O'Connor, A. M. Umarji, G. K. Shenoy, C. K. Saw, *Solid State Commun.* 49 (1984) 929.
- [146] R. C. Haushalter, C. M. O'Connor, J. P. Haushalter, A. M. Umarji, G. K. Shenoy, *Angew. Chem.* 96 (1984) 147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 169.