

- [1] C. J. Fritch, Jr., *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1328–1334.  
 [2] H. Kobayashi, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, 30, 1010–1017.  
 [3] P. C. Dwivedi, K. Gurudath Rao, S. N. Bhat, C. N. R. Rao, *Spectrochim. Acta* **1975**, 31a, 129–135; S. N. Bath, *Indian J. Chem.* **1976**, 14A, 791–792.  
 [4] R. Anthonj, N. Karl, B. E. Robertson, J. Stezowski, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 1244–1255.  
 [5] Y. Kawanishi, N. Kitamura, S. Tazuke, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 2469–2475; *ibid.* 6034–6037.  
 [6] H. Yonemura, H. Nakamura, T. Matsuo, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 155, 157–161.  
 [7] H. Yonemura, H. Saito, S. Matsushima, H. Nakamura, T. Matsuo, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 3143–3146.  
 [8] H. Yonemura, H. Nakamura, T. Matsuo, *Chem. Phys.* **1992**, 162, 69–78.  
 [9] G. Cauquil, A. Casadevall, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1955**, 1061–1075.  
 [10] G. Cauquil, A. Casadevall, *C. R. Acad. Sci.* **1954**, 238, 908–911.  
 [11] A. K. Saha, P. Schultz, H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4856–4859.  
 [12] H. Kourai, H. Takechi, M. Kume, K. Takeichi, I. Shibasaki, *Bokin Bobai [Antibacterial and Antifungal Agents]* **1986**, 14, 55–63.  
 [13] H. A. Staab, H. Bauer: Structures of Metal-Complexes of Oligo-oxa[3n.3]Paracyclophane Quinhydrone, unveröffentlicht; siehe auch: H. Bauer, J. Briare, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 330–331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 334–335; *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 6175–6178.

## Tetraedrisch koordiniertes Palladium in $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$ , einer Verbindung mit „aufgefüllter“ $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$ -Struktur\*\*

Von Wolfgang Tremel\*

Chalkogenide der frühen Übergangsmetalle sind unter chemischen und physikalischen Aspekten äußerst attraktive Feststoffe. Aus chemischer Sicht sind hier in erster Linie Verbindungen vom Typ  $\text{MQ}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) zu nennen, die eine Schichtstruktur haben und die im Zusammenhang mit Einlagerungsreaktionen oder photovoltaischen Zellen untersucht wurden<sup>[1, 2]</sup>. Chevrel-Phasen wie  $\text{AMo}_6\text{Q}_8$  ( $\text{A} = \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Ba}, \text{Au}, \text{Cu}, \text{Li}$  etc.;  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) und die darin auftretenden Metallcluster sind mittlerweile „lehrbuchreif“<sup>[3]</sup>. Unter materialwissenschaftlichen Gesichtspunkten sind vermutlich die supraleitenden Eigenschaften vieler Chevrel-Phasen<sup>[4]</sup> oder die Ladungsdichten in Verbindungen vom Typ  $\text{MQ}_2$  oder  $\text{MQ}_3$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ )<sup>[5]</sup> besonders interessant.

Sulfide und Selenide sind außerordentlich gut untersucht; Telluride dagegen blieben lange Zeit unbeachtet, da man annahm, ihre Strukturen und Eigenschaften seien analog zu denen der leichteren Gruppenhomologen. Diese Annahme ist – wie jüngste Untersuchungsergebnisse zeigen – nicht gerechtfertigt.  $\text{CsTe}_4$ <sup>[6]</sup>,  $\text{NbTe}_{10}^{3-}$ <sup>[7]</sup>,  $\text{Al}_7\text{Te}_{10}$ <sup>[8]</sup>,  $\text{Ta}_4\text{SiTe}_4$ <sup>[9]</sup>,  $\text{M}_3\text{ATe}_6$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{A} = \text{Si}, \text{Ge}$ )<sup>[10a–c]</sup>,  $\text{Ta}_{13}\text{Ga}_3\text{Te}_{24}$ <sup>[10d]</sup> oder  $\text{TaNi}_2\text{Te}_2$ <sup>[11]</sup> sind nur einige besonders auffällige Beispiele, die das nichtkonforme Verhalten der Telluride belegen. Keine dieser Verbindungen hat auch nur ein formelmäßiges Pendant bei den Sulfiden und Seleniden, jede dieser Verbindungen zeigt ungewöhnliche chemische Eigenschaften und Strukturmerkmale. So findet man in den Strukturen von  $\text{CsTe}_4$ <sup>[6]</sup> und  $\text{NbTe}_{10}^{3-}$ <sup>[7]</sup> Te-Te-Abstände, die gebrochenen Te-Te-Bindungsordnungen entsprechen; Aluminium tritt in  $\text{Al}_7\text{Te}_{10}$ <sup>[8]</sup> in der Oxidationsstufe II auf. Die Siliciumatome in

der Struktur von  $\text{Ta}_4\text{SiTe}_4$ <sup>[9]</sup> sind quadratisch-antiprismatisch von acht Metallatomen umgeben; in den Strukturen von  $\text{M}_3\text{ATe}_6$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{A} = \text{Si}, \text{Ge}$ )<sup>[10a–c]</sup> und  $\text{Ta}_{13}\text{Ga}_3\text{Te}_{24}$ <sup>[10d]</sup> ist das Hauptgruppenelement quadratisch-planar von vier Telluratomen koordiniert. Eine naheliegende Frage ist daher: Lassen sich auch außergewöhnliche Koordinationsgeometrien von Übergangsmetallen in Chalkogeniden – insbesondere in Telluriden – von Niob oder Tantal stabilisieren? Unsere Untersuchungen führten zur Synthese der Titelverbindung  $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$ , in deren Struktur Palladium nicht quadratisch-planar, sondern *tetraedrisch* vom Chalkogen koordiniert wird.

$\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$  wird durch chemischen Transport aus den Elementen erhalten<sup>[12, 13]</sup>. Die Verbindung hat eine Schichtstruktur. Abbildung 1 oben zeigt die Projektion einer Schicht entlang [100], Abbildung 1 unten zeigt die Struktur in einer Projektion längs [010]. Die Wechselwirkungen zwischen den Schichten beruhen auf van-der-Waals-Kräften; der kürzeste Te-Te-Abstand zwischen benachbarten Schichten beträgt 3.787(2) Å.

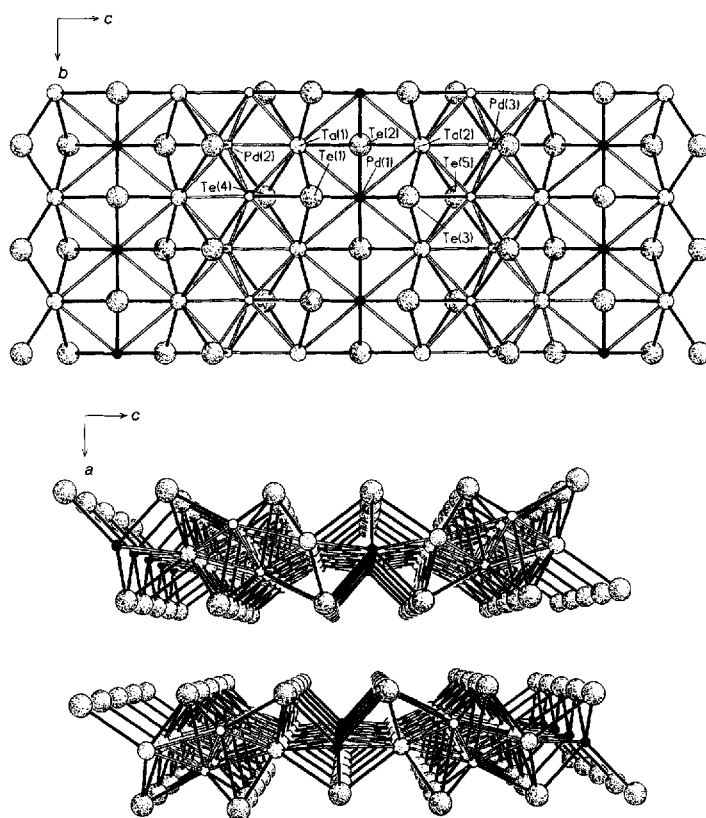


Abb. 1. Oben: Struktur von  $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$  (Kugel-Stab-Darstellung): Parallelprojektion einer Schicht längs [100]. Unten: Parallelprojektion der Struktur längs [010] (große stark punktierte Kreise: Te, mittlere schwach punktierte Kreise: Ta, kleine schwarze Kreise: Pd(1), kleine offene Kreise: Pd(2) und Pd(3)). Ausgewählte Atomabstände [Å]: Ta-Te 2.820(2)–2.854(2), Pd(1)-Te 2.623(2)–2.665(2), Pd(2)-Te 2.653(2), 2.716(2) ( $2 \times$ ), 3.059(2), Pd(3)-Te 2.639(2), 2.716(2) ( $2 \times$ ), 3.059(2), Ta-Pd(1) 2.990(2) ( $2 \times$ ) und 2.990(2) ( $2 \times$ ), Ta-Pd(2) 2.845(2) und 2.888(2) ( $2 \times$ ), Ta-Pd(3) 2.853(2) ( $2 \times$ ) und 2.813(2), Pd(2)-Pd(3) 2.701(2) ( $2 \times$ ).

Jede Schicht besteht aus drei Atomlagen: Telluratome bilden die Ober- und Unterseiten (keine dichteste Packung), die mittlere Lage enthält Tantal- und Palladiumatome. Alle Pd-Atome sind verzerrt tetraedrisch von Te-Atomen umgeben, die Ta-Atome mit fünf Te-Nachbarn im Abstand zwischen 2.7 und 2.8 Å sind in erster Näherung quadratisch-pyramidal von Te-Atomen koordiniert. Darüber hinaus tritt ein

\* Prof. Dr. W. Tremel

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität J.-J.-Becher-Weg 24, D-55128 Mainz  
 Telefax: Int. + 6131/39-5380

\*\* Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie unter dem Förderkennzeichen 05 SUMGAB und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Den Firmen Heraeus Quarzschmelze (Dr. Höfer) und H. C. Starck (Dr. Peters) sei für Sachspenden gedankt.

sechstes Te-Atom bei einem nichtbindenden Ta-Te-Abstand von 4.137 Å auf. Die Beschreibung der Ta-Koordination als verzerrt oktaedrisch ist zwar chemisch nicht gerechtfertigt, vereinfacht aber die Diskussion und zeigt die strukturelle Verwandtschaft von  $\text{Ta}_2\text{NiQ}_5$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ )<sup>[14]</sup> und  $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$ . Abbildung 2 zeigt die idealisierte Polyederdarstellung einer Schicht der  $\text{Pd}_3\text{Ta}_2\text{Te}_5$ -Struktur. Demnach

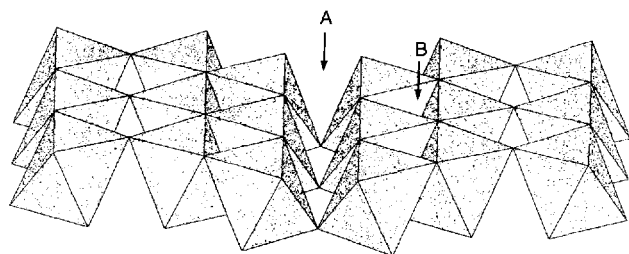
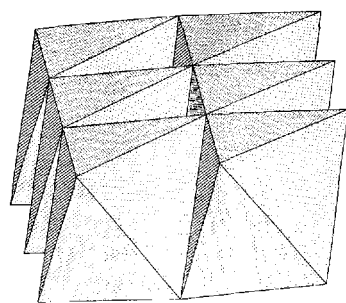


Abb. 2. Polyederdarstellung einer Schicht von  $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$ .

läßt sich jede  $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$ -Schicht auf der Basis von Doppelketten kantenverknüpfter  $\text{Ta}_2\text{Te}_6$ -Oktaeder beschreiben, die über apicale Te-Atome zu  $\text{Ta}_2\text{Te}_5$ -Schichten kondensiert sind. Die Elementarzelle enthält pro Schicht zwei Doppelketten, die jeweils um  $a/2$  gegeneinander versetzt sind.



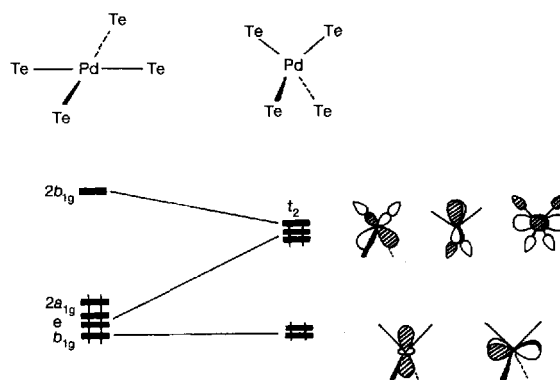
Schema 1. Polyederdarstellung von Doppelketten kantenverknüpfter  $\text{Ta}_2\text{Te}_6$ -Oktaeder.

Besonders ungewöhnlich ist die Umgebung der Palladiumatome. Während aufgrund der starken Ligandenfeldaufspaltung in nahezu allen bekannten Palladium- und Platincomplexen mit Koordinationszahl 4 die Metallatome quadratisch-planar koordiniert sind, ist das Palladiumatom in der Titelverbindung tetraedrisch von Te-Atomen koordiniert. Jede der in den Abbildungen 1 und 2 dargestellten Schichten enthält zwei Arten von Tetraederlücken, die zur Aufnahme von Pd-Atomen geeignet sind: Tetraederlücken A, die von jeweils vier ecken- und kantenverknüpften Oktaedern gebildet werden, sowie Tetraederlücken B, an deren Bildung drei kantenverknüpfte Oktaeder beteiligt sind. A- und B-Lücken treten im Verhältnis 1:2 auf. Die ausschließliche Besetzung der A-Lücken führt zur  $\text{Ta}_2\text{NiQ}_5$ -Struktur ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ )<sup>[14]</sup>. In der  $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$ -Struktur sind A- und B-Lücken besetzt. Ein Strukturtyp, bei dem lediglich die B-Lücken besetzt sind, ist nicht bekannt. Die  $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$ -Struktur läßt sich daher als „aufgefüllter“  $\text{Ta}_2\text{NiQ}_5$ -Typ auffassen. Pd(1) besetzt die A-Lücken, Pd(2) und Pd(3) besetzen die B-Lücken. Die wichtigsten Unterschiede zwischen Stamm- und abgeleiteter Struktur lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: 1) Während die Ta-Atome in der  $\text{Ta}_2\text{NiQ}_5$ -Struktur oktaedrisch von Q-Atomen umgeben sind, findet man in der  $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$ -Struktur lediglich fünf Te-Nachbarn (der sechste Ta-Te-Abstand beträgt, wie zuvor erwähnt, 4.137(2) Å und ist damit als nichtbindend anzuse-

hen). 2) Umgekehrt haben die Ta-Atome in der Struktur von  $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$  fünf Pd-Nachbarn, in der  $\text{Ta}_2\text{NiQ}_5$ -Struktur dagegen lediglich zwei Ni-Nachbarn. Die Verringerung der Zahl der Te-Nachbarn wird demnach formal durch eine Erhöhung der Zahl benachbarter Metallatome kompensiert.

Unerklärlich ist zunächst die Pd-Koordination. Während Nickel z.B. im Ni-analogen  $\text{Ta}_2\text{Ni}_3\text{Te}_5$ <sup>[15]</sup>,  $\text{Ta}_2\text{NiQ}_5$ <sup>[14, 16]</sup> oder auch in zahlreichen Komplexverbindungen<sup>[17]</sup> tetraedrisch von Chalkogen-Liganden koordiniert ist, blieb diese Koordinationsgeometrie im Falle von Palladium auf wenige instabile Phosphankomplexe wie  $[\text{Pd}(\text{PF}_3)_4]$ <sup>[18]</sup> und Cluster des Typs  $[\text{Pd}_9\text{E}_6(\text{PPh}_3)_8]$  ( $\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$ )<sup>[19]</sup> beschränkt. Palladium- und Platinchalkogenide und -halogenide mit tetraedrisch koordiniertem Zentralmetall sind nicht bekannt. Auch in verwandten Festkörperverbindungen wie  $\text{TiPd}_2\text{Te}_3$ <sup>[20]</sup> oder  $\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$ <sup>[21]</sup> ist das Palladiumatom quadratisch-planar oder oktaedrisch umgeben.

Die quadratisch-planare Koordination des Palladiums ist – wie in Schema 2 dargestellt – durch Ligandenfeldeinflüsse energetisch bevorzugt. Das Auftreten der Tetraederkoordi-



Schema 2. Molekülorbitale einer  $\text{PdTe}_4$ -Einheit mit quadratisch-planar (links) und tetraedrisch umgebenen Zentralatom (rechts).

nation muß daher im vorliegenden Fall auf andere Faktoren zurückzuführen sein. In der Tat hat jede  $\text{PdTe}_4$ -Einheit mehrere metallzentrierte Orbitale, die so ausgerichtet sind, daß eine Überlappung mit 5d-Orbitalen benachbarter Tantalatome über gemeinsame Flächen angrenzender  $\text{PdTe}_4$ -Tetraeder und  $\text{TaTe}_6$ -Oktaeder sowie mit 4d-Orbitalen benachbarter Pd-Atome über gemeinsame Tetraederkanten möglich wird. Die resultierenden Metall-Metall-Wechselwirkungen sind stark.

Abbildung 3 zeigt die berechnete<sup>[22]</sup> Zustandsdichte (DOS: Density of States) für  $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$  mit den Teildichten für Tantal, Palladium und Tellur; die gemittelten Ta-Ta, Ta-Pd- und Pd-Pd-Überlappungspopulationen als Funktion der Energie sind in Abbildung 4 wiedergegeben. Das Fermi-Niveau ist durch einen horizontalen Balken angedeutet. Die Lage der 4d-Niveaus eines isolierten Palladiumatoms ist in Abbildung 3b ebenfalls zum Vergleich dargestellt, so daß die Stabilisierung der Pd-Zustände als Folge der Metall-Metall-Wechselwirkungen deutlich wird. Metall-Metall-Bindungen sind auch ein Grund für die Tetraederkoordination des Palladiums in den zuvor erwähnten Clustern  $[\text{Pd}_9\text{E}_6(\text{PPh}_3)_8]$ <sup>[23]</sup>. Da sich das Fermi-Niveau in einem Bereich endlicher Zustandsdichte befindet, sind für  $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$  metallische Eigenschaften zu erwarten. Photoemissionsspektroskopische Untersuchungen belegen den metallischen Charakter der korrespondierenden Ni-Verbindung  $\text{Ta}_2\text{Ni}_3\text{Te}_5$ <sup>[24]</sup>.

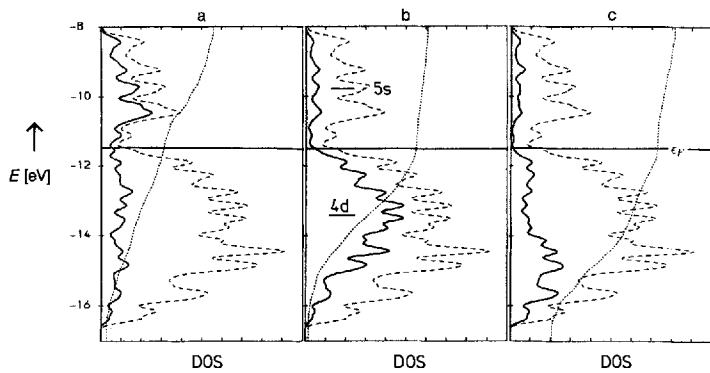


Abb. 3. Zustandsdichte (DOS) für  $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$ . Gestrichelte Linien: Gesamtdichte; durchgezogene Linien: a) Ta-Teildichte, b) Pd-Teildichte, c) Te-Teildichte; punktierte Linien: Integrationskurven der jeweiligen Teildichte. Das Fermi-Niveau ist durch eine horizontale Linie markiert.

Die COOP-Diagramme (COOP: Crystal Orbital Overlap Population) in Abbildung 4 verdeutlichen darüber hinaus die Bedeutung von Metall-Metall-Wechselwirkungen für die Stabilität der Struktur. Auffällig sind zunächst die stark bin-

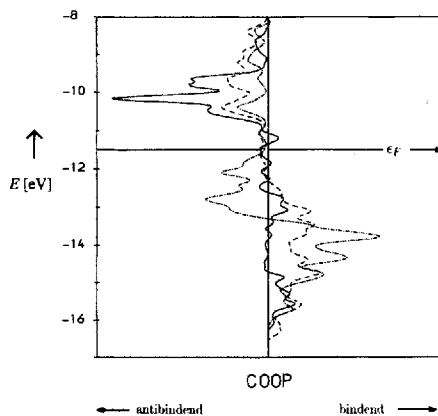


Abb. 4. COOP-Diagramm für  $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$ ; durchgezogene Linie: Ta-Ta, gestrichelte Linie: Pd-Ta (gemittelt), strichpunktierte Linie: Pd-Pd.

denden Wechselwirkungen zwischen Tantal und Palladium<sup>[25]</sup>; Wechselwirkungen zwischen dem elektronenarmen und elektronenreichen Übergangsmetall sind ein wichtiger Faktor für die elektronische Stabilität der Struktur. Bemerkenswert ist weiterhin, daß ein Großteil der Pd-Pd-antibindenden Zustände besetzt ist. Die Pd-Pd-Wechselwirkung sollte daher (trotz des kurzen Pd-Pd-Abstands) nur schwach bindend sein. Die berechnete Pd-Pd-Überlappungspopulation<sup>[25]</sup> ist in Einklang mit dieser Formulierung klein. Als ein strukturelles Indiz für die Existenz bindender Pd-Pd-Wechselwirkungen ist die Tatsache zu werten, daß die Atome Pd(2) und Pd(3) nicht auf den Tetraederlücken B der  $\text{Ta}_2\text{NiS}_5$ -Stammstruktur zentriert sind, sondern von den Zentren dieser Tetraederlücken in Richtung der beiden jeweils benachbarten Pd-Atome verschoben sind. Ta-Ta-Wechselwirkungen sind – wie aufgrund des großen Ta-Ta-Abstands ( $d_{\text{Ta-Ta}}$ : 3.713 Å) zu erwarten – schwach.

Die Gründe für das bevorzugte Auftreten des „aufgefüllten“  $\text{Ta}_2\text{NiQ}_5$ -Strukturtyps bei den Telluriden sind noch nicht klar. Geometrische Umstände können nicht die alleinige Ursache sein, da die jeweiligen Radienverhältnisse auch bei den Sulfiden eine Besetzung der Tetraederlücken innerhalb der Schichten zulassen. Ein mögliches Argument für

das Auftreten der mit dem Einbau der interstitiellen Atome verbundenen Gitterverzerrungen und für die hohe Bildungstendenz der „aufgefüllten“ Struktur bei den Telluriden ist die hohe Polarisierbarkeit der  $\text{Te}^{2-}$ -Anionen; Gitterverzerrungen sollten in „weichen“ Gittern bevorzugt auftreten.

Eingegangen am 21. April 1993 [Z 6025]

- [1] a) R. H. Friend, A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* **1987**, 36, 1; b) J. Rouxel, R. Brec, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1986**, 16, 137; c) F. Hulliger, *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures*, Vol. 5: *Structural Chemistry of Layer-Type Phases* (Hrsg.: F. Lévy), Reidel, Dordrecht, **1976**.
- [2] G. Betz, H. Tributsch, *Prog. Solid State Chem.* **1985**, 16, 195.
- [3] R. Chevrel, P. Gougeon, M. Potel, M. Sergent, *J. Solid State Chem.* **1985**, 57, 25.
- [4] K. Yvon, *Curr. Top. Mater. Sci.* **1979**, 3, 53.
- [5] a) J. A. Wilson, F. J. DiSalvo, S. Mahajan, *Adv. Phys.* **1975**, 24, 117; b) *Electronic Properties of Inorganic Quasi One-Dimensional Compounds, Part 1 and 2* (Hrsg.: P. Monceau), Reidel, Dordrecht, **1985**; c) *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi One-Dimensional Structures* (Hrsg.: J. Rouxel), Reidel, Dordrecht **1986**.
- [6] P. Böttcher, U. Kretschmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 528, 145.
- [7] a) W. A. Flomer, J. W. Kolis, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3682; b) W. Tremel, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1030.
- [8] R. Nesper, J. Curda, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 52, 557.
- [9] M. E. Badding, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3952.
- [10] a)  $\text{Nb}_3\text{Ge}_{0.9}\text{Te}_6$ : L. Monconduit, M. Evain, F. Boucher, R. Brec, J. Rouxel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 616, 177; b)  $\text{Nb}_3\text{SiTe}_6$ : J. Li, P. J. Carroll, *Mater. Res. Bull.* **1992**, 27, 1073; c)  $\text{Ta}_3\text{ATe}_6$  (A = Si, Ge): H. Kleinke, V. Evstafeyev, W. Tremel, unveröffentlichte Ergebnisse; d) H. Kleinke, W. Tremel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] W. Tremel, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 217.
- [12]  $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$ : Phasenreine Präparate in Form dünner nadelförmiger, metallisch glänzender Kristalle (Länge ca. 0.1 mm) lassen sich durch Reaktion der Elemente im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis und unter Zugabe von Iod als Transportmittel (Quarzglasampullen, Transport  $850 \pm 800^\circ\text{C}$ ,  $1-3 \text{ mg cm}^{-3}$ ,  $V = 7-10 \text{ cm}^3$ ) herstellen. Zur Synthese von  $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$  wird eine ausgeheizte Quarzglasampulle (Durchmesser ca. 12 mm) mit Tantalpulver (0.181 g, 1 mmol), Palladiumpulver (0.160 g, 1.5 mmol) und Tellurpulver (0.319 g, 2.5 mmol) gefüllt, eine entsprechende Menge Iod zugesetzt (ca.  $2 \text{ mg cm}^{-3}$  Ampullenvolumen) und abgeschmolzen. Die Ampulle wird in einem Zweizonenofen zunächst langsam auf  $500^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Anschließend wird die Temperatur der beiden Heizzonen auf  $800$  sowie  $850^\circ\text{C}$  erhöht. Nach einer Woche wird die Temperatur der beiden Heizzonen auf  $800$  sowie  $850^\circ\text{C}$  erhöht. Nach einer Woche wird der Temperaturgradient umgepolt. Nach weiteren zwei Wochen bilden sich auf der kälteren Seite der Ampulle lange, flache, metallisch glänzende Nadeln. Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDAX): Ta/Pd/Te = 2.13/2.88/4.92.
- [13] Röntgenstrukturanalyse: Raumgruppe  $Pnma$  (Nr. 62),  $Z = 2$ ,  $a = 13.989(3)$ ,  $b = 3.713(1)$ ,  $c = 18.630(4)$  Å, Siemens P3,  $\text{MoK}_\alpha$ ,  $\mu = 42.44 \text{ mm}^{-1}$ , Kristalldimensionen  $0.002 \times 0.006 \times 0.08 \text{ mm}$ ,  $\theta - 2\theta$ -Scan,  $2\theta_{\text{max}} = 65^\circ$ , 1992 Reflexe, empirische Absorptionskorrektur (XEMP), 1446 symmetrieunabhängige Reflexe,  $R(R_w) = 0.038(0.038)$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mhH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57345, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] S. A. Sunshine, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3611.
- [15] W. Tremel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 840.
- [16] Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{Nb}_2\text{Pd}_{0.71}\text{Se}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{Pd}_{0.89}\text{Se}_5$  oder  $\text{Nb}_2\text{Pd}_{0.74}\text{Cu}_{0.22}\text{Se}_5$  wurden zwar beschrieben, doch liegt auch hier das Palladium oktaedrisch oder quadratisch-planar koordiniert vor. a) D. A. Keszler, J. A. Ibers, M. Shang, J. Lu, *J. Solid State Chem.* **1985**, 57, 68. b) P. J. Squattrito, S. A. Sunshine, J. A. Ibers, *ibid.* **1986**, 64, 261; c) P. J. Squattrito, S. A. Sunshine, J. A. Ibers, *J. Solid State Ionics* **1986**, 22, 53.
- [17] B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 769.
- [18] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
- [19] a) D. Fenske, H. Fleischer, C. Persau, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1740; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1665; b) D. Fenske, C. Persau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 593, 61.
- [20] H. Kleinke, W. Tremel, *J. Solid State Chem.*, eingereicht.
- [21] A. Mar, J. A. Ibers, *J. Chem. Soc.* **1991**, 639.
- [22] Extended-Hückel(EH)-Näherung: R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1397.  $H_{ij}$ -Matrixelemente: J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3686. Tight-binding-Ansatz: M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6093; M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, R. B. Woodward, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*

1979, 366, 23. Parameter für Ta: J. Li, R. Hoffmann, M. E. Badding, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 3943; Parameter für Ni und Te: J.-F. Halet, R. Hoffmann, W. Tremel, E. Liimatta, J. A. Ibers, *Chem. Mater.* 1989, 1, 351. Spez. k-Punkte: R. Ramirez, M. C. Böhm, *Int. J. Quantum Chem.* 1986, 30, 391; *ibid.* 1988, 34, 571.

- [23] Wheeler konnte auf der Basis von EH-Rechnungen zeigen, daß das der Struktur des  $[\text{Pd}_6\text{E}_6(\text{PPh}_3)_6]$ -Clusters (E = As, Sb) zugrundeliegende  $\text{M}_6\text{E}_6$ -Gerüst durch die Bindung eines weiteren „interstitiellen“ (Metall)-Atoms stabilisiert wird: R. Wheeler, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 8737.
- [24] J. Neuhausen, R. Schlögl, R. K. Kremer, W. Tremel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [25] Berechnete Ta-Te- und Pd-Te-Überlappungspopulationen (Tight-Binding Rechnungen, EH-Näherung, Parameter aus Lit. [23]): Ta-Te (4.137 Å) = -0.017; Pd-Te (2.716 Å) = 0.137; Pd-Te (3.000 Å) = 0.067; Pd-Te (3.059 Å) = 0.063. Weitere Werte für Ta-Ta-, Ta-Pd- und Pd-Pd-Überlappungspopulationen: Ta-Ta = 0.051; Ta-Pd(1) = 0.095; Ta-Pd(2,3) = 0.136; Pd(2,3)-Pd(2,3) = 0.072.

## $[(\text{I}_6\text{Te}_2)\text{Nb}(\text{Te}_2)_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{I}_6)]$ , ein Metallkomplex mit Halogenochalkogenat-Liganden\*\*

Von Astrid Leist und Wolfgang Tremel\*

Polykationen von Hauptgruppenelementen sind seit nahezu 30 Jahren bekannt<sup>[1]</sup>, und in einigen Fällen konnten diese auch in Form ihrer  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ ,<sup>[2]</sup>  $\text{AlCl}_4^-$ - oder  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ -Salze<sup>[3]</sup> aus superaciden Medien oder Schmelzen isoliert werden. Darüber hinaus zeigen neuere Untersuchungen, daß Halogenide der elektronenarmen Übergangsmetalle wie  $\text{WCl}_6$  oder  $\text{ZrCl}_4$  geeignete Oxidationsmittel zur Darstellung von Polykationen des Tellurs sind<sup>[4, 5]</sup>. Während über diskrete Polykationen der Hauptgruppenelemente – wie auch die korrespondierenden Zintl-Polyanionen<sup>[6]</sup> – viele Informationen vorliegen, weiß man nur wenig über Polykationen, die an Übergangsmetallkomplexfragmenten gebunden sind. So sind mit  $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^3\text{-Te}_3)][\text{SbF}_6]$  (M = Mo, W)<sup>[7, 8]</sup> und  $[(\text{Te}_4)\text{Nb}_3\text{O}(\text{Te}_2)_2\text{I}_7]$ <sup>[9]</sup> lediglich drei Verbindungen bekannt, in denen Polykationen des Tellurs an Metalle gebunden sind. Auch die Bindung von Übergangsmetallkomplexfragmenten an Zintl-Polyanionen ist – von wenigen Ausnahmen wie  $[\text{Pb}_9\text{Cr}(\text{CO})_3]^{4-}$ <sup>[10]</sup>,  $[\text{Sn}_6(\text{Cr}(\text{CO})_5)_6]^{2-}$ <sup>[11]</sup> oder  $[\text{Sb}_7\text{Mo}(\text{CO})_3]^{3-}$ <sup>[12]</sup> abgesehen – eher eine Rarität. Die Synthese von  $[(\text{Te}_4)\text{Nb}_3\text{O}(\text{Te}_2)_2\text{I}_7]$ <sup>[9]</sup> deutete jedoch bereits an, daß die Bildung von Übergangsmetallkomplexen mit ungewöhnlichen Liganden über Hochtemperaturreaktionen durchaus möglich ist. Wir berichten hier über ein weiteres Beispiel. In der Titelverbindung  $\text{Nb}_2\text{Te}_8\text{I}_{12}$  sind zwei  $\text{Te}_2\text{I}_6^{2-}$ -Liganden an ein  $\text{Nb}_2\text{Te}_4^{4+}$ -Zentrum koordiniert.

Die Titelverbindung  $\text{Nb}_2\text{Te}_8\text{I}_{12}$ <sup>[13]</sup> bildet sich bei der Umsetzung der Elemente bei 620 °C. Die Kristallstruktur<sup>[14]</sup> baut sich aus diskreten  $\text{Nb}_2\text{Te}_8\text{I}_{12}$ -Molekülen (Abb. 1) auf. Jedes Molekül mit idealisierter  $D_{2h}$ - und kristallographischer  $C_2$ -Symmetrie enthält ein  $\text{Nb}_2(\text{Te}_2)_2$ -Zentrum, dessen Nb-Atome durch zwei  $\text{Te}_2$ -Gruppen verbrückt sind. Der Te-Te-Abstand innerhalb der  $\text{Te}_2$ -Gruppen beträgt 2.682(1) Å. Dieser Wert entspricht dem doppelten Kovalenzradius des Tellurs von 2.74 Å<sup>[15]</sup> und ähnelt entsprechenden Werten von Verbindungen mit typischen Te-Te-Einfachbindungen wie Diphenylditellurid<sup>[16]</sup> und  $[\text{Ta}(\text{Te}_2)_2]_4[\text{PtI}_6]\text{I}_2$ <sup>[17]</sup>, deren Te-Te-Bindungen 2.712 bzw. 2.781 Å lang sind. Auch die

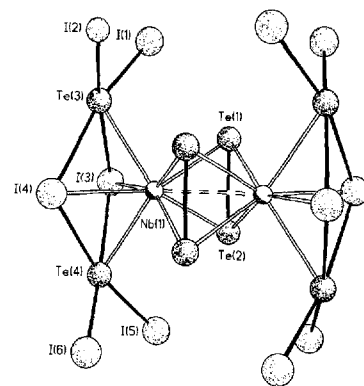


Abb. 1. Struktur von  $\text{Nb}_2\text{Te}_8\text{I}_{12}$  im Kristall. Ausgewählte Atomabstände: Nb(1)-Te(1) 2.817(2), Nb(1)-Te(2) 2.814(1), Nb(1)-Te(3) 2.920(2), Nb(1)-Te(4) 2.934(1), Nb(1)-I(3) 2.960(1), Nb(1)-I(4) 2.951(2), Nb-Te(1A) 2.814(1), Nb(1)-Te(2A) 2.811(1), Te(1)-Te(2) 2.682(1), Te(1)···Te(2A) 3.871(1), Te(3)-I(1) 2.760(2), Te(3)-I(2) 2.789(1), Te(3)-I(3) 3.167(1), Te(3)-I(4) 3.210(1), Te(4)-I(3) 3.211(2), Te(4)-I(4) 3.217(1), Te(4)-I(5) 2.769(1), Te(4)-I(6) 2.755(2), I(1)···Te(1) 3.705(1), I(2)···Te(2A) 3.738(1), I(5)···Te(2) 3.646(1), I(6)···Te(1A) 3.803(1). Kürzeste intermolekulare Abstände: I(2)···I(2B), 3.674(1); I(2)···I(5C), 3.718(1).

Nb-Te-Abstände im Bereich von 2.814(2)–2.934(1) Å innerhalb des  $\text{Nb}_2\text{Te}_4$ -Zentrums entsprechen den in  $\text{Nb}_2\text{Te}_6\text{I}_6$ <sup>[18]</sup>,  $\text{NbTe}_4\text{I}^{[19]}$  und  $\text{Nb}_2\text{Te}_6\text{I}^{[20]}$  gefundenen Werten.

Der Nb-Nb-Abstand ist jedoch mit 3.083(2) Å um ca. 0.1 Å größer als entsprechende Metallabstände in verwandten Verbindungen wie  $\text{Nb}_2\text{Te}_6\text{I}$  ( $d_{\text{Nb-Nb}}$ : 2.834(2) Å)<sup>[20]</sup>,  $\text{Nb}_2\text{Te}_2\text{I}_6$  ( $d_{\text{Nb-Nb}}$ : 2.932(2) Å)<sup>[18]</sup> und  $\text{Nb}_2\text{Cl}_4\text{S}_2 \cdot 4 \text{ tht}$  (tht = Tetrahydrothiophen,  $d_{\text{Nb-Nb}}$ : 2.888(2) Å)<sup>[21]</sup>, in denen formale Nb-Nb-Einfachbindungen auftreten. Eine naheliegende Frage ist daher, ob der Nb-Nb-Abstand von 3.083(2) Å einer formalen Nb-Nb-Einfachbindung entspricht. Extended-Hückel-Rechnungen<sup>[22]</sup> zeigen, daß die HOMO-LUMO Energielücke für  $\text{Nb}_2\text{Te}_8\text{I}_{12}$  durch eine Variation der Nb-Nb-Abstände im Bereich zwischen 2.9 Å und 3.1 Å nur wenig beeinflusst wird. Größere Änderungen des Metallabstands führen dagegen entweder zu starker van-der-Waals-Abstoßung der Liganden oder zum Bindungsbruch innerhalb der  $\text{Te}_2$ -Gruppen des  $\text{Nb}_2\text{Te}_4$ -Zentrums<sup>[23]</sup>. Die Summe der Restriktionen, die den Verbindungen dieser Gruppe durch Ligand-Ligand, Ligand-Metall- und Metall-Metall-Bindungen aufgeprägt werden, läßt Veränderungen der Molekülgeometrie unter Erhaltung des Strukturtyps innerhalb enger Grenzen zu<sup>[24]</sup>. Auch die Struktur der Titelverbindung enthält demnach ein Dimetallzentrum mit formaler Nb-Nb-Einfachbindung.

Die tetragonal-antiprismatische Umgebung der Nb-Atome wird durch zwei schwach gewinkelte  $\text{Te}_2\text{I}_6$ -Gruppen, die jeweils über ihre Te-Zentral- und I-Brückenatome an das Metall gebunden sind, vervollständigt. Die Abstände zwischen den Nb- und Te-Atomen der  $\text{Te}_2\text{I}_6$ -Gruppierung sind mit 2.920(2) Å und 2.934(1) Å ebenso wie die Nb-I-Abstände von 2.951(2) – 2.960(1) Å gegenüber der Summe der jeweiligen Kovalenzradien aufgeweitet. Eine formale Beschreibung der Bindung ist gemäß  $[(\text{Nb}^{4+})_2(\text{Te}_2^{2-})_2](\text{Te}^{2+})_2(\text{I}^-)_6]$  möglich. Die zweikernigen  $\text{Te}_2\text{I}_6^{2-}$ -Gruppen sind demnach isoelektronisch zu  $\text{I}_2\text{Cl}_6$  und isostrukturell zu  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ .

Die Bindungslängen und -winkel der an das Metallzentrum koordinierten  $\text{Te}_2\text{I}_6$ -Gruppen unterscheiden sich jedoch signifikant von denen im freien  $\text{Te}_2\text{I}_6^{2-}$ -Anion<sup>[25]</sup> ( $\text{Te}_2\text{I}_6^{2-}$ :  $\bar{d}_{\text{Te-I}}$  (terminal) 2.827 Å,  $\text{Nb}_2\text{Te}_8\text{I}_{12}$ :  $\bar{d}_{\text{Te-I}}$  (terminal) 2.768 Å,  $\text{Te}_2\text{I}_6^{2-}$ :  $\bar{d}_{\text{Te-I}}$  (verbrückend) 3.138 Å,  $\text{Nb}_2\text{Te}_8\text{I}_{12}$ :  $\bar{d}_{\text{Te-I}}$  (verbrückend) 3.201 Å). Auffällig ist zunächst, daß die starke Asymmetrie, die im viergliedrigen  $\text{Te}_2\text{I}_2$ -Ring des freien  $\text{Te}_2\text{I}_6^{2-}$ -Anions<sup>[25]</sup> auftritt, im Kom-

[\*] Prof. Dr. W. Tremel, Dipl.-Chem. A. Leist

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität J.-J.-Becher-Weg 24, D-55128 Mainz  
Telefax: Int. + 6131/39-5380

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie unter dem Förderkennzeichen 05 SUMGAB und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Firmen Heraeus Quarzschmelze (Dr. Höfer) und H. C. Starck (Dr. Peters) für Sachspenden.