

Über hexakoordinierte gemischte Halogeno-Anionen des Te(IV): Kristallographische und Raman-spektroskopische Untersuchungen an $\text{Rb}_2\text{TeBr}_{3,5}\text{Cl}_{2,5}$

On Hexacoordinated Mixed Halogeno Anions of Te(IV):
Crystallographic and Raman Spectroscopic Investigation of $\text{Rb}_2\text{TeBr}_{3,5}\text{Cl}_{2,5}$

Walter Abriel* und Hartmut Ehrhardt

Institut für Anorganische Chemie und SFB 173 der Universität Hannover,
Callinstraße 9, D-3000 Hannover 1

Z. Naturforsch. **43b**, 557–560 (1988); eingegangen am 7. Januar 1988

Tellurates, Crystal Structure, Raman Spectra

The title compound contains the anions $[\text{TeBr}_3\text{Cl}_3]^{2-}$ and $[\text{TeBr}_4\text{Cl}_2]^{2-}$ in a 1:1 ratio. The corresponding point symmetries, detected by Raman spectroscopic methods, are 3m and 4/mmm, respectively. The crystal structure analysis exhibits a random distribution of these anions: K_2PtCl_6 -type, space group $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ with $a = 10.4602(5)$ Å and $Z = 4$, final $R = 0.036$ from 178 F_0 ($\text{MoK}\alpha$).

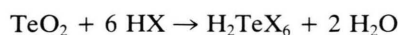
Einführung

Die Anionen des Typs TeX_6^{2-} ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) wurden wegen ihrer als Ausnahme der VEPA-Regeln [1] klassifizierten Stereochemie eingehend untersucht [2–4]. Im Gegensatz dazu sind Anionen $[\text{TeX}_{6-n}\text{Y}_n]^{2-}$ mit unterschiedlichen Halogen-Liganden bisher kaum beschrieben worden: Die von Ozin und Vander Voet [5] dargestellten Alkylammoniumsalze konnten nur in mikrokristalliner Form erhalten werden; die ausschließlich schwingungs-spektroskopische Untersuchung gestaltete sich schwierig (breite Banden, Zersetzung der Proben).

In dieser Arbeit gelang nun die Charakterisierung der Anionen $[\text{TeBr}_3\text{Cl}_3]^{2-}$ und $[\text{TeBr}_4\text{Cl}_2]^{2-}$ durch Anwendung der Raman-Spektroskopie und von Röntgen-Beugungsmethoden.

Präparatives

Die bequemste Darstellung der Hexahalogenotellurate(IV) erfolgt über das Auflösen von TeO_2 in konzentrierter, wäßriger Lösung von HX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) unter Bildung der stark dissoziierten Hexahalogenotellur(IV)-Säure:

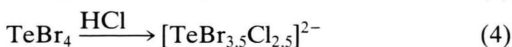
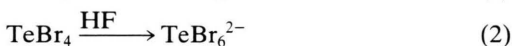


Bei Zugabe der entsprechenden Kationen lassen sich die meist schwerlöslichen Hexahalogenotellurate(IV) fällen. Bei Verfügbarkeit der Tetrahaloge-

nide TeCl_4 , TeBr_4 und TeI_4 (Darstellung aus den Elementen nach Brauer [6]) läßt sich der Reaktionsweg modifizieren:



Durch Auflösen von TeX_4 in der Säure HY sollten sich Hexahalogenotellurate(IV) mit unterschiedlichen Halogenatomen darstellen lassen. Folgende Ergebnisse wurden erzielt:



Wie aus den Reaktionsschemata (1)–(4) ersichtlich, führte nur die Reaktion (4) zum gemischten Hexahalogenokomplex. Die gefällten und umkristallisierten Rubidiums Salze wurden röntgenographisch identifiziert: (1)–(3) mit Pulvertechnik, HUBER-Guiniersystem 600, $\text{CuK}\alpha$ -1-Strahlung [7], die Phase $\text{Rb}_2\text{TeBr}_{3,5}\text{Cl}_{2,5}$ zusätzlich über Röntgen-Einkristallmethoden und Raman-Spektroskopie. Für letztere Verbindung wurde mit chemischen Analysemethoden bei insgesamt acht Bestimmungen der Cl-Gehalt zu 12,5(3)% und der Br-Gehalt zu 41,6(9)% ermittelt (Zusammensetzung demnach $\text{Rb}_2\text{TeBr}_{3,6}\text{Cl}_{2,4}$).

Kristallstrukturanalyse

Ein kuboktaedrischer Einkristall der gelborangen Substanz wurde für die Strukturaufklärung ausge-

* Sonderdruckerfordernungen an Priv.-Doz. Dr. W. Abriel.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932-0776/88/0500-0557/\$ 01.00/0

wählt. Nach Präzessionsaufnahmen (MoK α) kristallisiert die Verbindung F-zentriert in der Laue-Gruppe $m\bar{3}m$. Die Gitterkonstante wurde aus dem Guinier-Pulverdiagramm bei 296 K zu $a = 10,4602(5)$ Å ermittelt (Verfeinerung mit 30 Reflexen). Bei einem anschließenden Abkühlversuch auf 8 K (modifizierte Kühl/Heizvorrichtung mit Closed-cycle-He-Kryostat nach Ihringer [9]) war keine Symmetrieänderung des Pulverdiagramms zu erkennen.

Intensitätsmessungen mit einem rechnergesteuerten Zweikreisdiffraktometer (HUBER RHD-402) lieferten 1590 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ aus den Schichten $hk0-hk6$ (MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -scan mit $\theta_{\max} = 45^\circ$). Nach jedem 15. Reflex wurde ein Referenzreflex angefahren, dessen Abweichungen mit dem LP-Faktor in die Korrektur der Intensitäten einging. Für die Absorptionskorrektur wurde die Gestalt des Kristalls sphärisch approximiert ($\mu R = 1,99$); die Rechnung erfolgte mit den Korrekturfaktoren aus den Internationalen Tabellen [10]. Die Datenreduktion ergab 178 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 9,7\%$) als Grundlage für die Verfeinerung von zwei alternativen Strukturmodellen (SHELX 76 [11]). Die Ergebnisse dieser Strukturverfeinerungen werden in Tab. I vorgestellt*.

Zu Modell I: Bei einem R -Wert von 0,036 errechnen sich die Abstände zu Rb–Hal 3,698(2) Å, Te–Hal 2,615(2) Å und Hal–Hal 3,698(2) Å. Mit der Kenntnis der Abstände Te–Cl bzw. Te–Br (siehe [3]) kann die hier gefundene Te–Hal-Bindungslänge nur über eine Fehlordnung der Orientierung von $\text{TeBr}_{6-n}\text{Cl}_n$ -Oktaedern erklärt werden. Diese Fehlordnung manifestiert sich auch in den unterschiedlichen Werten für den Temperaturfaktor U_{11} bei Te und Hal, die bei Annahme eines starren oktaedrischen Anions gleich groß sein müßten (vgl. [4]). Aus dem Lagenbesetzungsfaktor für Hal errechnet sich die Zusammensetzung zu $\text{Rb}_2\text{TeBr}_{3,78}\text{Cl}_{2,22}$. Daraus folgt notwendigerweise die Entwicklung eines Splitmodells.

Zu Modell II: Mit einem R -Wert von 0,034 errechnet sich die Zusammensetzung zu $\text{Rb}_2\text{TeBr}_{3,5}\text{Cl}_{2,5}$. Der in Modell I gefundene Abstand Te–Hal, der als

Tab. I. Verfeinerte Parameter für zwei Strukturmodelle für $\text{Rb}_2\text{TeBr}_{3,5}\text{Cl}_{2,5}$ (Archetyp: K_2PtCl_6 -Struktur).

Modell I	Raumgruppe $Fm\bar{3}m$
Te in 4a (0, 0, 0)	$U_{11} = 0,025(1)$
Hal in 24e (x, 0, 0)	$x = 0,2500(2)$, $U_{11} = 0,027(1)$, $U_{22} = 0,071(1)$. Lagenbesetzungsfaktor = 0,1012(9) \triangleq 81% bei Verfeinerung mit Atomformfaktor für Br
Rbin8c(1/4, 1/4, 1/4)	$U_{11} = 0,053(1)$
Modell II	Raumgruppe $Fm\bar{3}m$
Te in 4a (0, 0, 0)	$U_{11} = 0,0258(5)$
Br in 24e (x, 0, 0)	$x = 0,258$, nicht verfeinert, entsprechend Abstand Te–Br von 2,70 Å. $U_{11} = 0,024(1)$, $U_{22} = 0,069(3)$, Besetzungsfaktor = 0,073(1) \triangleq 58,32%
Cl in 24e (x, 0, 0)	$x = 0,2418$, nicht verfeinert, entsprechend Abstand Te–Cl von 2,53 Å. $U_{11} = 0,005(3)$, $U_{22} = 0,056(8)$, Besetzungsfaktor = 0,052(1) \triangleq 41,68%
Rbin8c(1/4, 1/4, 1/4)	$U_{11} = 0,0551(9)$

gemittelter Wert für alle Te–Hal-Abstände anzusehen ist, kann über die Beziehung

$$(3,5 \cdot b + 2,5 \cdot c)/6 = 2,63 \text{ [Å]}$$

$$b = 2,7 \text{ Å (Abstand Te–Br);}$$

$$c = 2,53 \text{ Å (Abstand Te–Cl)}$$

somit gut erklärt werden. Unter Berücksichtigung der chemischen Analysenwerte resultiert für die Stöchiometrie der Verbindung $\text{Rb}_2\text{TeBr}_{6-x}\text{Cl}_x$ der Parameter $x = 2,5(1)$.

Raman-Spektroskopie

Allgemein liefern die Hexabromo- bzw. Hexachloro-Tellurat(IV)-Komplexe sehr gute Raman-spektren: Die entsprechenden Banden sind teilweise so intensiv und scharf, daß wir sie zum bequemen Eichen des Spektrometers mittels der Stokes- und Anti-Stokes-Banden verwenden konnten (Raman-Spektrometer CODERG LRT 800, Krypton-Laser Spectra Physics 2000, 4 W).

Das Rb_2TeBr_6 und das Rb_2TeCl_6 kristallisiert (bei Raumtemperatur) in der Struktur des K_2PtCl_6 [4]. Entsprechend bedingen die TeX_6^{2-} -Oktaeder ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) jeweils drei scharfe Raman-Banden der Rassen A_{1g} , E_g und F_{2g} (Abb. 1, Tab. II). Die Frage, ob die Verbindung $\text{Rb}_2\text{TeBr}_{3,5}\text{Cl}_{2,5}$ die komplexen Anionen TeBr_6^{2-} und TeCl_6^{2-} im Verhältnis 7:5 enthält oder die komplexen Anionen $[\text{TeBr}_3\text{Cl}_3]^{2-}$ und

* Beobachtete und berechnete Strukturparameter sind an anderer Stelle dokumentiert: W. Abriel, Habilitationsschrift, Universität Marburg (1983).

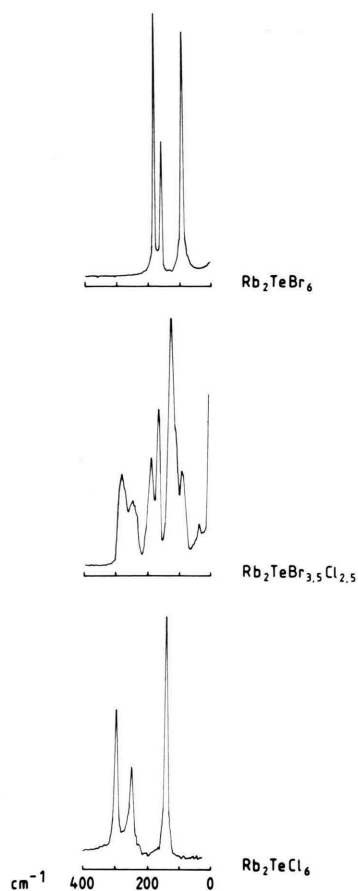


Abb. 1. Ramanspektren (s. Text).

Tab. II. Zuordnung der Raman-aktiven Banden (in cm^{-1}).

TeBr_6^{2-} $m\bar{3}m$	$[\text{TeBr}_4\text{Cl}_2]^{2-}$ $4/mmm$	$[\text{TeBr}_3\text{Cl}_3]^{2-}$ $3m$	TeCl_6^{2-} $m\bar{3}m$
$\nu_1(A_{1g})$ 180	$\nu_1(A_{1g})$ 236	$\nu(A_1)$ 286	$\nu_1(A_{1g})$ 300
$\nu_2(E_g)$ 154	$\nu_{2a,b}(A_{1g}+B_{1g})$ 169	$\nu_2(E)$ 190	$\nu_2(E_g)$ 251
$\nu_3(F_{1u})$ —	$\nu_{3a,b}(A_{2u}+E_u)$ —	$\nu_{3a,b}(A_1+E)$ (251)	$\nu_3(F_{1u})$ —
$\nu_4(F_{1u})$ —	$\nu_{4a,b}(A_{2u}+E_u)$ —	$\nu_{4a,b}(A_1+E)$ 120 (Schulter)	$\nu_4(F_{1u})$ —
$\nu_5(F_{2g})$ 90	$\nu_{5a,b}(B_{2g}+E_g)$ 96	$\nu_{5a,b}(A_1+E)$ 133	$\nu_5(F_{2g})$ 141
$\nu_6(F_{2u})$ —	$\nu_{6a,b}(B_{2u}+E_u)$ —	$\nu_{6a,b}(A_2+E)$ 35	$\nu_6(F_{2u})$ —

$[\text{TeBr}_4\text{Cl}_2]^{2-}$ im Verhältnis 1:1, ist röntgenographisch nicht lösbar. Das Raman-Spektrum zeigt jedoch, daß (ein) Anion(en) mit erniedrigter Symmetrie enthalten ist (sind).

Beim Übergang von einem regulären AX_6 -Oktaeder der Punktgruppe $m\bar{3}m$ zu einem AX_4Y_2 -Polyeder kann entweder die Punktgruppe $4/mmm$ (*trans*-Anordnung) oder die Punktgruppe $mm2$ (*cis*-Anordnung) in Frage kommen. Entsprechend erniedrigt sich die Oktaeder-Symmetrie beim Übergang zu einem AX_3Y_3 -Polyeder entweder bis zur Punktgruppe $3m$ oder zur Punktgruppe $mm2$. Da in bezug auf die Raman-Aktivität für $mm2$ sämtliche Entartungen und Aktivitätsverbote aufgehoben sind, müßten pro AX_4Y_2 - und AX_3Y_3 -Polyeder jeweils bis zu 15 Banden sichtbar werden. Dem Spektrum zufolge (Abb. 1) scheidet somit die Punktgruppe $mm2$ aus.

Bei einem AX_3Y_3 -Polyeder der Punktgruppe $3m$ sollten die dem regulären Oktaeder ($m\bar{3}m$) zuzuordnenden Banden $\nu_1(A_{1g})$ und $\nu_2(E_g)$ als Banden der Rassen A_1 und E wieder erscheinen. Die im regulären Oktaeder inaktive Bande $\nu_6(F_{2u})$ kann unter der Punktgruppe $3m$ in die Rassen A_2 und E aufspalten, wobei aber nur die Schwingung der Rasse E Raman-aktiv ist.

Bei einem AX_4Y_2 -Polyeder der Punktgruppe $4/mmm$ kann die dem regulären Oktaeder zuzuordnende Bande $\nu_2(E_g)$ aufspalten in Schwingungen der Rassen A_{1g} und B_{1g} , wobei hier beide Banden Raman-aktiv sind. Die Oktaeder-Frequenz $\nu_6(F_{2u})$ kann in Schwingungen der Rassen B_{2u} und E_u aufspalten, jedoch bleiben beide Raman-inaktiv.

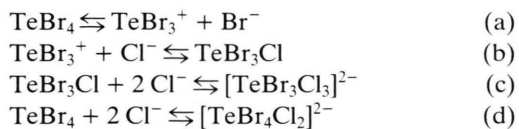
Die im $m\bar{3}m$ -Oktaeder Raman-inaktiven Banden ν_3 und ν_4 (beide F_{1u}) vermögen im AX_3Y_3 -Komplex der Punktgruppe $3m$ in Raman-aktive Schwingungen der Rassen A_1 und E aufzuspalten. Im AX_4Y_2 -Komplex der Punktgruppe $4/mmm$ kann Aufspaltung in Schwingungen der Rassen A_{2u} und E_u auftreten, jedoch bleiben beide Banden Raman-inaktiv.

Da insgesamt die Verzerrungen der AX_3Y_3 - bzw. AX_4Y_2 -Komplexe nur gering sind, kommt es im Raman-Spektrum zu keinen eigentlichen Bandenaufspaltungen. Wohl aber reichen die Erniedrigungen der Symmetrie zur Aufhebung der Aktivitätsverbote aus. Die Bandenzuordnungen sind Tab. II zu entnehmen.

Diskussion

Die im präparativen Teil aufgeführten Reaktionsschemata zeigen die wachsende Stabilität der $\text{Te}-\text{X}$ -

Bindung beim Übergang zu den schwereren Halogenen. In der sauren wäßrigen Lösung wird am TeX_6^{2-} -Anion Chlor durch Brom bzw. Brom durch Iod ersetzt. Zum Verständnis der Bildung der Phase $\text{Rb}_2\text{TeBr}_{3,5}\text{Cl}_{2,5}$ können folgende Gleichgewichte formuliert werden:



Die Existenz des TeBr_3^+ -Ions folgt einmal aus der polaren Grenzbeschreibung der TeX_4 -Struktur ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) als einer Anordnung von TeX_3^+ - und X^- -Ionen (vgl. [12]), zum anderen lassen sich TeX_3^+ -Ionen in Verbindungen wie $(\text{TeCl}_3)(\text{AlCl}_4)$ [13] oder $(\text{TeBr}_3)(\text{AsF}_6)$ [14] stabilisieren. Die mit (a) und (b) bezeichneten Gleichgewichtsreaktionen des TeBr_3^+ -Ions sind für das System bestimmend. Eine weitere Dissoziation des TeBr_3^+ bzw. vollständige Chlorierung des Te wird kaum zu erwarten sein, da bei einer Konkurrenz zwischen verschiedenen Halogenatomen stets das leichtere, also schwächer gebundene Atom abgespalten wird. Eine nennenswerte Konzentration einer Spezies TeBr_2Cl^+ wird wohl nicht realisiert werden. Bei einem Überschuß von Cl^- -Ionen werden die komplexen Anionen $\text{TeBr}_3\text{Cl}_3^{2-}$ und $\text{TeBr}_4\text{Cl}_2^{2-}$ gebildet (Gleichungen (c)

und (d)). Ausgehend vom Verhältnis $\text{Br}:\text{Cl} = 3,5:2,5$ im Kristall liegen diese Anionen im Verhältnis 1:1 in der Lösung vor. Über das spektroskopische Experiment konnte diesen Teilchen die Punktsymmetrie zugeordnet werden: $[\text{TeBr}_3\text{Cl}_3]^{2-}$ besitzt die Punktgruppe $3m$, $[\text{TeBr}_4\text{Cl}_2]^{2-}$ die Punktgruppe $4/mmm$. Die $\text{Te}-X$ -Abstände sind im Bereich um $2,53 \text{ \AA}$ (für $\text{Te}-\text{Cl}$) und $2,7 \text{ \AA}$ (für $\text{Te}-\text{Br}$) anzusiedeln, die Bindungswinkel im Komplex sind mit etwa 90° zu benennen. Bei beiden Komplexen wird das Isomere mit der höchsten Symmetrie realisiert. Die doch noch ungenauen Strukturdaten für die Anionen sind für quantitative Aussagen zur Stereochemie des freien Elektronenpaares ungeeignet.

Wie das Tieftemperatur-Beugungsexperiment zeigt, bleibt die kubische Struktur von $\text{Rb}_2\text{TeBr}_{3,5}\text{Cl}_{2,5}$ bis 8 K erhalten. Im Gegensatz zu Rb_2TeBr_6 , das bei 45 K eine Phasenumwandlung als Resultat des Ausfrierens einer Gitterschwingung zeigt [8], ist bei der Chlor-reicheren Spezies die Packung *a priori* optimiert. Letzteres wird durch die identischen Abstände $\text{Rb}-\text{Hal}$ und $\text{Hal}-\text{Hal}$ in der dichtest angeordneten $\text{Rb}(\text{Hal})_3$ -Packung unterstrichen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

-
- [1] R. J. Gillespie, Molekülgeometrie, Verlag Chemie, Weinheim (1975).
 [2] W. Abriel, Acta Crystallogr. **B 42**, 449 (1986).
 [3] W. Abriel, Z. Naturforsch. **42b**, 415 (1987).
 [4] W. Abriel und E.-J. Zehnder, Z. Naturforsch. **42b**, 1273 (1987).
 [5] G. A. Ozin und A. Vander Voet, J. Mol. Struct. **13**, 435 (1972).
 [6] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. I, 432–435, Enke-Verlag, Stuttgart (1975).
 [7] Röntgenographische Daten für Rb_2TeBr_6 siehe [8], für Rb_2TeI_6 in: W. Abriel, Mat. Res. Bull. **17**, 1341 (1982).
 [8] W. Abriel und J. Ihringer, J. Solid State Chem. **52**, 274 (1984).
 [9] J. Ihringer, J. Appl. Crystallogr. **15**, 1 (1982).
 [10] International Tables for X-ray Crystallography, Vol. II, Kynoch Press, Birmingham (1972).
 [11] G. M. Sheldrick in: Computing in Crystallography, S. 34, Delft University Press (1978).
 [12] B. Buss und B. Krebs, Inorg. Chem. **10**, 2795 (1971).
 [13] B. Krebs, B. Buss und D. Altena, Z. Anorg. Allg. Chem. **386**, 257 (1971).
 [14] J. Passmore, E. K. Richardson, T. K. Whidden und P. S. White, Can. J. Chem. **58**, 851 (1980).