

## Die Kristallstruktur von $\text{Te}_2\text{O}_3$ ( $\text{HPO}_4$ )

Von HELMUT MAYER

Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie der Technischen  
Hochschule Wien\*

(Eingegangen am 4. Oktober 1974)

### Abstract

Single crystals of ditellurium(IV)-trioxid-hydrogenphosphate  $\text{Te}_2\text{O}_3$  ( $\text{HPO}_4$ ) were prepared by hydrothermal synthesis and the crystal structure has been determined from three-dimensional x-ray data (Weissenberg photographs,  $\text{CuK}\alpha$  radiation). The crystals are orthorhombic, space group  $Pca2_1-C_{2v}^5$ , with  $a = 10.23_2$ ,  $b = 7.01_2$ ,  $c = 7.92_8$  Å and  $Z = 4$ . The atomic positions were obtained from Patterson and Fourier maps and refined to an  $R$  value of 9.95% using 513 independent reflections.

The crystal structure comprises puckered tellurium(IV)-oxygen layers in which the tellurium atoms are linked together by three oxygen bridges respectively. The  $\text{HPO}_4$  groups are arranged between these layers whereby two oxygen atoms of each group are bonded to two adjacent tellurium atoms of one layer and a third oxygen atom is in a weak interaction with one of the two independent tellurium atoms of the next layer. The tellurium atoms show a one-side coordination to four oxygen atoms which is typical for tellurium(IV). The average axial Te–O distances are 2.07 and 2.06 Å; the average equatorial Te–O distances are 1.89 and 1.85 Å.

### Auszug

Kristalle des Ditellur(IV)trioxid-hydrogenphosphats,  $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{HPO}_4)$ , wurden durch Hydrothermalsynthese hergestellt und die Kristallstruktur aus dreidimensionalen Röntgendaten (Weissenberg-Aufnahmen,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) bestimmt. Die Kristalle sind rhombisch, Raumgruppe  $Pca2_1-C_{2v}^5$ , mit  $a = 10,23_2$ ,  $b = 7,01_2$ ,  $c = 7,92_8$  Å und  $Z = 4$ . Die Atomparameter wurden aus Patterson- und Fourier-Synthesen erhalten und unter Verwendung von 513 unabhängigen Reflexen nach der Methode der kleinsten Quadrate bis zu einem  $R$  Wert von 9,95% verfeinert.

Die Kristallstruktur besteht aus gewellten Tellur(IV)-Sauerstoff-Schichten, bei der die Telluratome jeweils über drei Sauerstoffbrücken miteinander verbunden sind. Zwischen diesen Schichten sind die ( $\text{HPO}_4$ )-Gruppen angeordnet, die jeweils über zwei Sauerstoffatome mit zwei benachbarten Telluratomen

\* Getreidemarkt 9, A-1060 Wien.

einer Schicht verbunden sind, während über ein drittes Sauerstoffatom eine schwache Wechselwirkung zu einem der beiden unabhängigen Telluratome der nächsten Schicht besteht. Die Telluratome zeigen die, für 4wertiges Tellur typische, einseitige Koordination zu 4 Sauerstoffatomen. Die mittleren axialen (Te—O)-Abstände betragen 2,07 und 2,06 Å; die mittleren äquatorialen (Te—O)-Abstände 1,89 und 1,85 Å.

### Einleitung

Von den Elementen Selen, Tellur und Polonium ist eine Reihe von Salzen anorganischer Säuren bekannt, über deren Zusammensetzung und Herstellung in der Literatur berichtet wird<sup>1,2</sup>. Angaben über die Struktur dieser Verbindungen fehlen jedoch in den meisten Fällen. Es ist nur die Kristallstruktur des Ditellur(IV)dioxid-hydrogen-nitrats,  $\text{Te}_2\text{O}_4 \cdot \text{HNO}_3$ <sup>3</sup> vollständig bestimmt worden, während in der Arbeit über das Ditellur(IV)trioxid-sulfat,  $\text{Te}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_4$ <sup>4</sup>, sowohl der Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Strukturparametern als auch die Angabe des *R*-Wertes fehlen. Eine Strukturbestimmung ist derzeit in Arbeit. Von den Phosphaten ist in der Literatur nur die Herstellung einer Verbindung mit vierwertigem Polonium der Zusammensetzung  $2\text{PoO}_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$  beschrieben<sup>1</sup>.

Nummehr konnte auch ein Phosphat mit vierwertigem Tellur hergestellt werden, dessen Synthese und strukturelle Untersuchung Gegenstand vorliegender Arbeit ist.

### Experimentelles

Kristalle des Ditellur(IV)trioxid-hydrogenphosphats konnten durch Hydrothermalsynthese dargestellt werden. Tellur(IV)oxid ( $\text{TeO}_2$ , 99,999%) wurde mit dem 2- bis 4fachen Überschuß an Orthophosphorsäure (mindestens 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) in einem vollständig mit Teflon ausgekleideten Autoklaven 18 Stunden bei 220°C zur Reaktion gebracht. Das kristalline Reaktionsprodukt wurde mit Aceton gewaschen und danach getrocknet. Die quantitative Bestimmung der bei verschiedenen Versuchen im Überschuß eingesetzten Orthophosphorsäure zeigt, daß die Umsetzung von  $\text{TeO}_2$  mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  immer im

<sup>1</sup> K. W. BAGNAL, The chemistry of selenium, tellurium and polonium. Elsevier Publ. Co., 1966.

<sup>2</sup> K. W. BAGNAL, Selenium, tellurium and polonium, in Comprehensive inorganic chemistry, Vol. 2. Pergamon Press, 1973.

<sup>3</sup> L. N. SWINK and G. B. CARPENTER, The crystal structure of basic tellurium nitrate,  $\text{Te}_2\text{O}_4 \cdot \text{HNO}_3$ . Acta Crystallogr. **21** (1966) 578—583.

<sup>4</sup> H. HUBKOVÁ, J. LOUB und V. SYNEČEK, Kristallstruktur von Ditellurylsulfat. Collect. Czechoslov. Chem. Commun. **31** (1966) 4353—4361.

molaren Verhältnis von 2:1 erfolgt. Die thermische Analyse der Verbindung ergibt im Temperaturbereich von 395°–420°C ein endothermes DTA-Peak mit einer gleichzeitigen Gewichtsabnahme von ca. 2%, was der Abgabe von etwa  $\frac{1}{2}$  Mol H<sub>2</sub>O entspricht, wenn man für die Verbindung die Zusammensetzung Te<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(HPO<sub>4</sub>) annimmt, was in der Folge auch durch das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse bestätigt wurde. Die durch Hydrothermalsynthese dargestellten, bis zu 1 mm großen, glasklaren farblosen Kristalle zeigten rhombisch-langprismatische Ausbildung nach [001] (indiziert auf Grund der röntgenographischen Ergebnisse) und hatten durch das Vorherrschen der (010)-Fläche zumeist plättchenförmiges Aussehen.

Die Kristalle waren optisch zweiachsig mit negativem Charakter der Doppelbrechung ( $n_{\alpha} \parallel Z$ ,  $n_{\beta} \parallel Y$ ,  $n_{\gamma} \parallel X$ ). Einkristall- und Guinier-Aufnahmen ergaben eine rhombische Elementarzelle mit den Gitterparametern:

$$a = 10,23_2, \quad b = 7,01_2 \quad \text{und} \quad c = 7,92_8 \text{ \AA}.$$

Mit Hilfe der experimentellen Dichte ( $\rho_{\text{exp}} = 4,59 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) lassen sich 4 Formeleinheiten Te<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(HPO<sub>4</sub>) pro Elementarzelle errechnen. Die auf Präzessions-Aufnahmen um [100], [010] sowie Weissenberg-Aufnahmen um [001] beobachteten, systematischen Auslöschungsbedingungen:  $h0l$  nur mit  $h = 2n$  und  $0kl$  nur mit  $l = 2n$  vorhanden, führen auf die beiden Raumgruppen  $Pca2_1-C_{2v}^5$  und  $Pcam-D_{2h}^{11}$ .

Zur Ermittlung der Intensitäten wurden von einem prismatischen Kristall (0,06 × 0,07 × 0,18 mm) integrierte Weissenberg-Aufnahmen um [001] (CuK $\alpha$ -Strahlung, nullte bis 7. Schichtebene) angefertigt. Die integrierten Reflexintensitäten wurden mit einem Mikrodensitometer photometriert und gemäß einer für den verwendeten Film ermittelten Schwärzungskurve korrigiert. Insgesamt wurden 513 Reflexintensitäten der asymmetrischen Einheit des reziproken Gitters erfaßt. Die Umrechnung der Intensitätswerte in Strukturformfaktoren  $F_o$  erfolgte unter Berücksichtigung der Lorentz-, Polarisations- und Absorptionsfaktoren<sup>5</sup> für zylindrische Kristalle ( $\mu R = 3,4$ ).

### Bestimmung der Kristallstruktur

Die Kristallstrukturanalyse erfolgte mit Hilfe einer dreidimensionalen zugespitzten Patterson-Synthese, aus der die Positionen der Tellur-

<sup>5</sup> International tables for x-ray crystallography, Vol. II. The Kynoch Press, Birmingham, 1959.

Tabelle 1. *Atomparameter und isotrope Temperaturkoeffizienten für Te<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HPO<sub>4</sub>); Raumgruppe Pca2<sub>1</sub>-C<sub>2v</sub><sup>5</sup>; Standardabweichungen der letzten Stellen in Klammern*

Atom	Punktlage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
Te(1)	4 <i>a</i>	0.1790(4)	0.2001(5)	0.2500	1.53(7) Å <sup>2</sup>
Te(2)	4 <i>a</i>	0.3628(4)	0.8352(5)	0.4439(9)	1.56(7)
P	4 <i>a</i>	0.573(2)	0.473(2)	0.648(3)	1.4(3)
O(1)	4 <i>a</i>	0.389(5)	0.336(7)	0.086(8)	2.2(9)
O(2)	4 <i>a</i>	0.070(5)	0.444(7)	0.173(7)	1.8(9)
O(3)	4 <i>a</i>	0.602(5)	0.331(6)	0.505(6)	1.6(8)
O(4)	4 <i>a</i>	0.848(4)	0.419(6)	0.307(6)	1.7(8)
O(5)	4 <i>a</i>	0.014(4)	0.082(6)	0.332(7)	1.2(7)
O(6)	4 <i>a</i>	0.154(6)	0.104(9)	0.044(9)	4.0(1)
O(7)	4 <i>a</i>	0.750(4)	0.067(5)	0.288(6)	1.4(7)

atome bestimmt wurden. Die 8 Telluratome besetzen in der Raumgruppe *Pca2*<sub>1</sub> zwei allgemeine 4zählige Punktlagen. Eine mit den Phasen der Telluratome gerechnete dreidimensionale Fourier-Synthese ergab die Lagen der 4 Phosphor- und in der weiteren Folge die aller 28 Sauerstoff-Atome. Eine Verfeinerung des Strukturmodells erfolgte in der Raumgruppe *Pca2*<sub>1</sub> nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Berücksichtigung isotroper Temperaturfaktoren für jede Atomlage und getrennter Skalierungsfaktoren für die einzelnen Schichtebenen. Die Ausgleichsrechnung führte unter Zugrundelegung der Atomformfaktoren für neutrale Atome<sup>6</sup> auf einen *R* Wert von 9,95<sup>0</sup>%. Als Ergebnis sind in Tab. 1 die Atomparameter und Temperaturkoeffizienten angeführt; Tab. 2 enthält eine Gegenüberstellung der beobachteten und berechneten Strukturamplituden.

### Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur

In dieser Kristallstruktur haben die Telluratome Te(1) und Te(2) gegenüber den Sauerstoffatomen die Koordinationszahl 4 (für Te—O ≤ 2,12 Å). Als Koordinationspolyeder ergibt sich die für das vierwertige Tellur typische, deformierte, trigonal-bipyramidale Anordnung, bei der eine äquatoriale Position unbesetzt ist.

<sup>6</sup> International tables for x-ray crystallography, Vol. III. The Kynoch Press, Birmingham, 1962.

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden für  $\text{Te}_2\text{O}_3$  ( $\text{HPO}_4$ )

h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
2 0 0	113	105	2 2 1	105	106	0 3 2	88	76	11 3 3	27	31	7 5 4	21	21	3 2 6	62	55
4	217	226	3	133	132	1	113	108	1 4 3	76	72	8	55	64	4	55	51
6	138	135	4	96	101	2	42	44	3	37	42	9	45	52	5	56	55
10	50	40	5	75	75	3	24	31	4	29	29	0 6 4	94	95	6	59	59
0 1 0	82	98	6	76	68	4	84	92	5	86	109	1	1	55	7	54	58
1	45	32	7	88	80	5	50	51	6	46	50	4	54	59	8	50	51
2	106	102	8	43	29	6	48	53	7	51	53	5	39	47	9	66	68
3	97	102	9	29	22	7	47	49	8	57	22	6	36	42	0 3 6	161	132
6	113	106	10	79	81	8	123	134	9	52	55	7	51	55	1	64	51
7	142	141	11	50	59	9	62	24	10	128	47	8	40	44	2	64	61
8	52	51	12	36	42	0 4 2	158	123	1 5 3	89	41	0 7 4	47	61	4	71	86
9	124	125	2 3 1	146	163	1	179	173	2	103	103	1	48	49	6	67	81
0 2 0	142	140	3	78	79	4	63	69	3	67	70	2	30	37	7	29	40
2	112	117	4	104	107	5	102	121	4	94	102	3	27	33	8	30	34
3	60	63	5	55	57	6	35	33	7	65	77	4	15	22	9	15	16
4	100	106	6	113	126	7	60	61	8	87	83	5	31	39	10 4 6	39	27
6	129	131	8	54	46	9	43	44	9	35	8	6	28	34	1	70	61
7	103	105	9	36	28	10	22	19	1 6 3	49	47	0 8 4	48	51	3	59	60
9	97	104	10	78	82	11	16	17	2	109	111	1	42	45	4	29	34
0 3 0	235	280	11	31	32	0 5 2	100	80	3	74	58	2	28	29	5	39	48
1	97	103	12	61	61	1	90	81	4	60	60	4 0 5	81	67	6	23	29
2	73	77	1 4 1	127	112	2	66	62	5	44	49	6	131	124	7	67	72
3	39	34	2	87	83	3	53	58	6	50	53	10	110	118	8	29	32
4	124	137	3	157	182	4	51	46	8	35	36	1 1 5	121	105	0 5 6	102	102
5	32	41	4	45	39	5	61	64	1 7 3	40	38	2	54	46	1	36	36
6	107	121	5	43	51	6	41	66	4	61	66	3	192	192	2	38	35
7	49	42	6	45	39	8	69	79	5	43	45	4	50	37	3	23	25
9	23	27	7	72	77	9	47	49	6	44	46	5	67	49	4	38	38
10	45	45	8	31	34	10	27	29	7	30	33	6	49	41	5	45	56
0 4 0	52	44	9	60	62	0 6 2	65	68	1 8 3	35	40	7	79	69	6	46	56
3	100	104	10	20	13	1	77	70	2	52	34	9	41	45	0 6 6	44	73
4	49	58	11	58	56	4	66	70	3	62	68	10	30	30	1	44	51
7	78	86	1 5 1	70	68	5	47	46	4	45	46	1 2 5	104	104	2	17	13
8	77	79	2	98	90	6	31	23	2 0 4	129	125	3	160	153	3	17	22
9	96	102	3	71	75	7	62	65	4	142	122	4	84	79	4	42	55
10	24	25	4	69	72	8	66	66	6	133	111	6	67	67	5	30	37
0 5 0	130	118	5	37	39	9	36	38	8	56	57	7	60	58	6	36	38
1	55	54	6	55	60	0 7 2	96	93	10	36	43	9	30	34	0 7 6	34	32
2	98	89	7	54	59	1	87	78	0 1 4	85	91	10	49	51	1	27	33
3	72	47	10	58	70	2	46	43	1	122	125	1 3 5	49	47	2	25	29
4	66	65	2 6 1	64	59	3	24	17	2	41	38	3	39	37	2 0 7	165	147
5	68	79	3	81	79	4	45	43	3	85	83	4	39	31	4	127	98
6	101	106	4	47	45	5	76	73	4	90	81	5	31	38	6	49	45
8	43	39	5	42	37	6	45	50	5	123	104	6	72	102	8	39	49
9	59	55	6	60	56	7	23	24	6	50	42	8	23	24	1 1 7	62	50
0 6 0	139	114	8	36	39	0 8 2	43	41	7	108	103	9	24	29	2	58	43
1	88	82	9	35	32	1	28	30	8	54	53	10	86	89	3	74	63
4	102	102	1 7 1	62	48	2	31	30	9	74	83	1 4 5	87	74	4	40	36
5	46	43	2	76	75	3	35	39	10	16	20	2	76	79	5	83	79
6	39	30	3	81	73	4	14	16	11	19	16	3	126	136	6	31	29
7	67	62	4	65	67	2 0 3	246	271	0 2 4	151	152	5	39	48	7	47	52
8	24	23	6	33	30	4	152	137	1	106	109	7	54	68	8	13	22
9	42	40	1 8 1	46	44	6	45	47	2	57	47	8	16	18	9	35	42
0 7 0	33	33	2	37	37	8	77	71	3	76	66	9	23	24	2 2 7	92	73
1	22	16	3	46	45	10	34	32	4	55	51	1 5 5	73	68	3	58	43
2	34	27	4	37	34	12	27	25	5	111	105	3	55	52	4	67	67
3	61	54	5	27	37	2 1 3	106	97	6	78	70	4	59	69	5	40	38
4	40	34	2 0 2	109	102	3	62	59	7	52	48	5	26	31	6	29	29
5	22	14	4	143	128	4	90	76	8	77	84	6	42	51	7	43	57
6	25	20	6	109	102	5	129	129	9	78	76	7	35	41	8	35	32
7	45	45	8	163	173	6	60	43	10	26	27	1 6 5	39	39	9	24	28
8	47	54	10	59	55	7	81	76	0 3 4	194	169	2	42	49	1 3 7	45	39
0 8 0	98	90	12	66	75	8	48	51	1	75	65	3	47	52	2	116	118
1	77	73	0 1 2	112	140	9	56	58	2	75	74	5	30	36	3	42	43
2	42	34	1	213	238	10	29	27	4	100	107	6	52	65	4	52	67
3	14	10	2	66	54	11	89	107	5	34	32	1 7 5	31	34	5	39	33
4	21	29	3	70	65	1 2 3	50	57	6	84	94	2	53	70	6	46	40
5	70	76	4	95	82	2	144	152	7	41	46	3	54	68	8	41	40
2 0 1	154	145	5	172	165	3	80	80	8	52	63	4	31	45	1 4 7	42	38
4	185	166	7	91	84	4	120	130	10	38	38	2 0 6	110	101	3	41	43
6	161	150	8	36	36	5	100	98	1 4 4	129	111	4	109	94	4	19	22
8	85	85	9	52	50	6	41	30	2	33	29	6	105	102	5	62	64
10	96	96	10	33	36	7	90	93	3	41	29	8	43	49	6	32	36
12	84	89	12	20	22	8	55	57	4	38	39	10	37	39	7	32	35
1 1 1	164	165	0 2 2	73	39	9	39	41	5	50	58	0 1 6	84	88	1 5 7	26	27
2	147	143	1	135	155	10	29	32	6	34	39	1	101	93	2	59	69
3	187	217	2	85	79	11	71	85	7	54	65	2	37	25	3	36	48
4	35	32	3	41	42	1 3 3	46	38	8	28	33	3	54	47	4	59	67
5	105	101	4	39	58	2	168	198	9	63	66	4	51	47	5	16	17
6	77	72	5	130	141	3	68	73	0 5 4	119	115	5	71	62	6	22	21
7	105	99	6	80	83	4	103	113	1	79	72	7	69	68	1 6 7	24	32
9	71	68	7	63	58	5	38	52	2	42	44	8	34	42	2	41	63
10	44	42	8	91	96	6	52	51	3	45	45	9	77	80	3	28	50
11	67	70	9	49	46	8	62	66	4	31	33	0 2 6	147	134			
12	28	30	10	37	38	9	34	34	5	55	64	1	62	60			
1 2 1	111	124	12	27	31	10	22	21	6	54	64	2	42	34			

Die in Tab. 3 angeführten, interatomaren Abstände und Winkel, die mit den aus der Literatur<sup>7,8</sup> bekannten Werten sehr gut überein-

<sup>7</sup> J. ZEMANN, Zur Stereochemie des Te(IV) gegenüber Sauerstoff. Monatsh. Chem. 102 (1971) 1209–1216.

Tabelle 3. *Interatomare Abstände* ( $\leq 3 \text{ \AA}$ ) *und Winkel* für Te<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HPO<sub>4</sub>); die mittleren Standardabweichungen betragen  $\pm 0,04 \text{ \AA}$  bzw.  $\pm 2^\circ$ 

Te(1)—O(6)	1,79 Å	O(2)—Te(1)—O(5)	89 °
Te(1)—O(5)	1,99	O(2)—Te(1)—O(6)	88
Te(1)—O(7)	2,02	O(5)—Te(1)—O(7)	83
Te(1)—O(2)	2,12	O(6)—Te(1)—O(7)	81
		O(5)—Te(1)—O(6)	91
Te(1)—O(1)	2,68	O(2)—Te(1)—O(7)	166
Te(1)—O(1)	2,91		
Te(1)—O(6)	2,97		
		O(4)—Te(2)—O(5)	95
Te(2)—O(7)	1,83	O(4)—Te(2)—O(7)	85
Te(2)—O(5)	1,87	O(5)—Te(2)—O(6)	88
Te(2)—O(6)	2,04	O(6)—Te(2)—O(7)	82
Te(2)—O(4)	2,09	O(5)—Te(2)—O(7)	95
		O(4)—Te(2)—O(6)	168
Te(2)—O(3)	2,95		
		O(1)—P—O(2)	115
P—O(1)	1,48	O(1)—P—O(3)	107
P—O(2)	1,49	O(1)—P—O(4)	111
P—O(3)	1,54	O(2)—P—O(3)	102
P—O(4)	1,54	O(2)—P—O(4)	112
Mittelwert	1,51 Å	O(3)—P—O(4)	110
		Mittelwert	109,5 °
Te(1)—Te(2)	3,52	Te(1)—O(5)—Te(2)	137
Te(1)—Te(2)	3,54	Te(1)—O(6)—Te(2)	136
Te(1)—Te(2)	3,59	Te(1)—O(7)—Te(2)	132
Te(1)—P	3,51	Te(1)—O(2)—P	132
Te(1)—P	3,30	Te(2)—O(4)—P	126
Te(2)—P	3,69		
Te(2)—P	3,25		

stimmen, zeigen, daß sich die beiden TeO<sub>4</sub>-Polyeder nur geringfügig voneinander unterscheiden. Die beiden mittleren axialen Te—O-Abstände betragen 2,07 und 2,06 Å und sind um ca. 10% größer als die mittleren äquatorialen Te—O-Abstände mit 1,89 und 1,85 Å; die mittleren Valenzwinkel sind mit 85°, 91° und 166° bzw. 88°, 95° und 168° kleiner als die Idealwerte der trigonalen Bipyramide mit 90°, 120° und 180°.

<sup>8</sup> O. LINDQUIST, The oxygen coordination of tellurium(IV) and tellurium(VI). Dissertation, Universität Göteborg, 1973.

Das vierfach koordinierte Te(1)-Atom weist zusätzlich zum Sauerstoffatom O(1) einen Abstand von 2,68 Å auf. Ähnliche Abstände eines Te(IV)-Atoms zu einem fünften Sauerstoffatom wurden auch für rhombisches TeO<sub>2</sub> (Tellurit)<sup>9</sup> und Te-Catecholat<sup>10</sup> mit 2,64 Å sowie Te<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>11</sup> mit 2,706 Å gefunden.

Diese, für das vierwertige Tellur typische, einseitige Koordination wurde z.B. auch bei Oxiden, Fluoriden und Oxifluoriden des Sb<sup>3+</sup>, Te<sup>4+</sup> und Pb<sup>2+</sup> festgestellt<sup>12-15</sup> und tritt, von einigen Ausnahmen abgesehen, in AX<sub>4</sub>-Polyedern auf, wenn das Zentralatom fünf Elektronenpaare in der Valenzschale aufweist. Die Struktur dieser Polyeder wird vielfach als trigonale Bipyramide mit *sp*<sup>3</sup>*d*<sub>2</sub>-Orbitalen beschrieben, wobei es durch den Einfluß des freien Elektronenpaares in der äquatorialen Position zu dieser einseitig koordinierten Anordnung kommt<sup>16</sup>.

Das Phosphoratom ist tetraedrisch von den vier Sauerstoffatomen O(1), O(2), O(3) und O(4) umgeben. Abstände und Winkel (Tab. 3) entsprechen den für Orthophosphatgruppen gefundenen Werten<sup>17</sup>. Das P-Atom ist über die Sauerstoffatome O(2) und O(4) mit den Telluratomen Te(1) bzw. Te(2) verbunden. Die (P—O—Te)-Bindungswinkel betragen 126° bzw. 132°. Auf Grund des P—O(3)-Abstandes von 1,54 Å kann das Wasserstoffatom der (HPO<sub>4</sub>)-Gruppe am Sauerstoffatom O(3) angenommen werden. Der P—O(1)-Abstand mit 1,48 Å müßte demnach einer relativ langen Doppelbindung entsprechen<sup>17</sup>. Zusätzlich kann zwischen dem O(1)- und dem Te(1)-Atom, die einen

<sup>9</sup> H. BEYER, Verfeinerung der Kristallstruktur von Tellurit, dem rhombischen TeO<sub>2</sub>. Z. Kristallogr. **124** (1967) 228—237.

<sup>10</sup> O. LINDQUIST, The crystal structure of tellurium(IV)-catecholate Te(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Acta Chem. Scand. **21** (1967) 1473—1483.

<sup>11</sup> O. LINDQUIST and J. MORET, The crystal structure of ditellurium pentoxide, Te<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Acta Crystallogr. B **29** (1973) 643—650.

<sup>12</sup> ST. ANDERSSON, A. ÅSTRÖM, J. GALY and G. MEUNIER, Simple calculations of bond lengths and bond angles in certain oxides, fluorides of oxide fluorides of Sb<sup>3+</sup>, Te<sup>4+</sup> and Pb<sup>2+</sup>. J. Solid State Chem. **6** (1973) 187—190.

<sup>13</sup> A. ÅSTRÖM and ST. ANDERSSON, The crystal structure of L-SbOF. J. Solid State Chem. **6** (1973) 191—194.

<sup>14</sup> J.-O. BOVIN, The crystal structure of Sb<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Acta Chem. Scand. A **28** (1974) 267—274.

<sup>15</sup> CH. SÄRNSTRAND, The crystal structure of the antimony phosphate, SbO(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) · H<sub>2</sub>O. Acta Chem. Scand. A **28** (1974) 275—283.

<sup>16</sup> R. J. GILLESPIE, Elektronenpaar-Abstoßung und Molekülgestalt. Angew. Chem. **79** (1967) 885—896.

<sup>17</sup> D. E. C. CORBRIDGE, The structural chemistry of phosphates. Bull. Soc. franç. Minéral. Cristallogr. **94** (1971) 271—299.

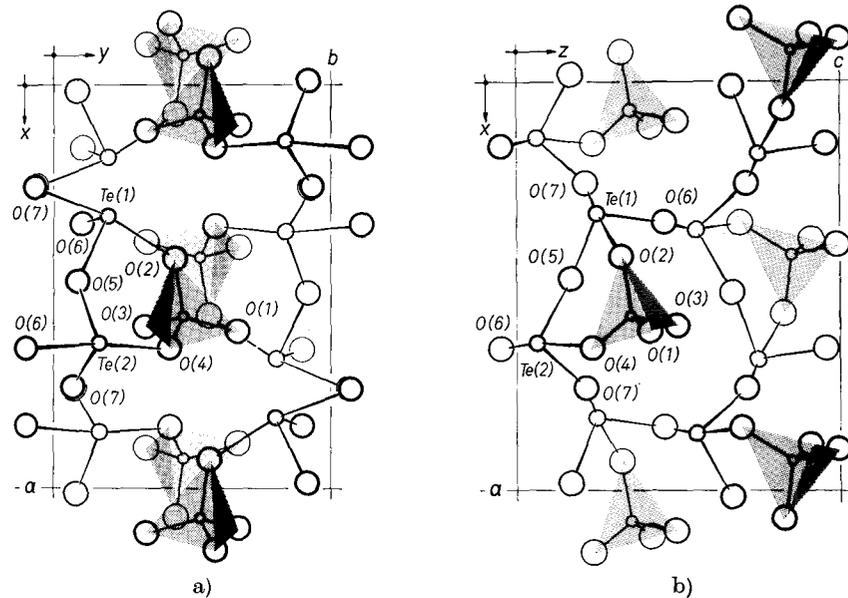


Fig. 1. Die Kristallstruktur von  $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{HPO}_4)$  mit eingezeichneten  $(\text{HPO}_4)$ -Tetraedern: a) Projektion in Richtung  $[001]$ . b) Projektion in Richtung  $[010]$  von  $+b/2$  bis  $-b/2$

Abstand von  $2,68 \text{ \AA}$  aufweisen, eine schwache Wechselwirkung angenommen werden.

Der Aufbau der Kristallstruktur ist in Fig. 1a und 1b dargestellt. Die Telluratome  $\text{Te}(1)$  und  $\text{Te}(2)$  bilden, für sich gesehen, Schichten aus Sechser-Ringen, wobei jedes Telluratom über die drei Sauerstoffatome,  $\text{O}(5)$ ,  $\text{O}(6)$  und  $\text{O}(7)$ , mit den drei nächsten Telluratomen verbunden ist. Dadurch kommt es zur Ausbildung von gewellten  $\text{Te}_2\text{O}_3$ -Schichten parallel  $(010)$  mit einem mittleren  $(\text{Te}-\text{O}-\text{Te})$ -Bindungswinkel von  $135^\circ$ . Jeweils zwei benachbarte  $\text{Te}(1)$ - und  $\text{Te}(2)$ -Atome einer Schicht sind zusätzlich mit den beiden Sauerstoffatomen  $\text{O}(2)$  bzw.  $\text{O}(4)$  der Hydrogenphosphatgruppen, die schichtweise zwischen den Tellur(IV)-Sauerstoff-Schichten angeordnet sind, verbunden. Die beiden axialen  $[\text{Te}-\text{O}(\rightarrow\text{P})]$ - und  $[\text{Te}-\text{O}(\rightarrow\text{Te})]$ -Abstände zeigen keine signifikanten Unterschiede, was auf Grund der gleichgroßen Elektronegativität der Phosphor- und Telluratome ( $\chi_{\text{P}} = 2,1$ ,  $\chi_{\text{Te}} = 2,1$ )<sup>18</sup> verständlich ist.

<sup>18</sup> L. PAULING, Die Natur der chemischen Bindung. 3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1968.

Das Ditellur(IV)trioxid-hydrogenphosphat kann als kovalente Schichtstruktur aufgefaßt werden, wobei zwischen den gewellten Schichten im wesentlichen nur eine schwache Wechselwirkung zwischen den Sauerstoffatomen O(1) der (HPO<sub>4</sub>)-Gruppen und den Te(1)-Atomen der nächsten Schicht besteht [Te(1)···O(1) = 2,68 Å].

Die Rechenarbeiten wurden an der Rechenanlage IBM 7040 des Rechenzentrums der Technischen Hochschule in Wien durchgeführt. Für die Überlassung der Rechenprogramme danke ich Herrn Dr. H. VÖLLENKLE.

Weiters danke ich der Österreichischen Nationalbank und der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien, durch deren finanzielle Unterstützung die bei dieser Arbeit verwendeten wissenschaftlichen Geräte angeschafft werden konnten.