

# Synthese und Kristallstruktur von $\text{Te}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ , einer Verbindung mit fünffach koordiniertem Tellur(IV)

Helmut Mayer und Matthias Weil\*

Wien / Österreich, Technische Universität, Institut für Chemische Technologien und Analytik, Abteilung Strukturchemie

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Dezember 2002.

**Inhaltsübersicht.** Polykristallines  $\text{Te}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$  bildet sich bei der Entwässerung von  $(\text{Te}_2\text{O}_3)(\text{HPO}_4)$  über die Zwischenstufe  $(\text{Te}_8\text{O}_{10})(\text{PO}_4)_4$ . Farblose Einkristalle der Titelverbindung können gezielt durch Tempern stöchiometrischer Mengen der binären Oxide  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{TeO}_2$  im geschlossenen Kieselglasrohr bei  $590^\circ\text{C}$  für 8 Stunden erhalten werden. Die Kristallstruktur ( $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 12.375(2)$ ,  $b = 7.317(1)$ ,  $c = 9.834(1)$  Å,  $\beta = 98.04(1)^\circ$ , 1939 Strukturparameter, 146 Parameter,  $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0187$ ,  $wR2(F^2 \text{ alle}) = 0.0367$ ) wurde aus Vierkreisdiffraktometerdaten bestimmt und besteht aus  $[\text{TeO}_5]$ -Polyedern und  $\text{PO}_4$ -Tetraedern als

einfachste Baueinheiten. In der Netzwerkstruktur sind zwei Telluratome über sehr kurze Bindungen zu Oxidsauerstoffen zu  $[\text{Te}_2\text{O}_3]^{2+}$ -Zickzackketten verbunden, die sich entlang [001] erstrecken. Das dritte Te-Atom ist mit einer kurzen Te-O-Bindung seitlich an dieser Kette verankert und mit den Ecken von  $\text{PO}_4$ -Tetraedern zu den anionischen  $[\text{Te}(\text{PO}_4)_2]^{2-}$ -Einheiten verknüpft. Dadurch bilden sich Schichten der Zusammensetzung  $[\text{Te}_2\text{O}_3][\text{Te}(\text{PO}_4)_2]$  parallel zur  $bc$ -Ebene aus, die über schwache Te-O-Bindungen dreidimensional verknüpft werden.

## Synthesis and Crystal Structure of $\text{Te}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ , a Compound with 5-fold Coordinate Tellurium(IV)

**Abstract.** Polycrystalline  $\text{Te}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$  is formed during controlled dehydration of  $(\text{Te}_2\text{O}_3)(\text{HPO}_4)$  with  $(\text{Te}_8\text{O}_{10})(\text{PO}_4)_4$  as an intermediate product. Colourless single crystals were prepared by heating stoichiometric amounts of the binary oxides  $\text{P}_2\text{O}_5$  and  $\text{TeO}_2$  in closed silica glass ampoules at  $590^\circ\text{C}$  for 8 hours. The crystal structure ( $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 12.375(2)$ ,  $b = 7.317(1)$ ,  $c = 9.834(1)$  Å,  $\beta = 98.04(1)^\circ$ , 1939 structure factors, 146 parameters,  $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0187$ ,  $wR2(F^2 \text{ all}) = 0.0367$ ) was determined from four-circle diffractometer data and consists of  $[\text{TeO}_5]$  polyhedra and  $\text{PO}_4$  tetra-

hedra as the main building units. The framework structure is made up of cationic zigzag-chains of composition  $[\text{Te}_2\text{O}_3]^{2+}$  which extend parallel to [001] and anionic  $[\text{Te}(\text{PO}_4)_2]^{2-}$  units linked laterally to these chains. This leads to the formation of  $[\text{Te}_2\text{O}_3][\text{Te}(\text{PO}_4)_2]$  layers parallel to the  $bc$  plane which are interconnected *via* weak Te-O bonds.

**Keywords:** Selenium; Tellurium; System  $\text{P}_2\text{O}_5$ – $\text{TeO}_2$ ; Crystal structure

### Einleitung

Tellur(IV)-oxid ist amphoter und daher sowohl in Basen als auch in Säuren löslich bzw. kann mit den entsprechenden Metall- und Nichtmetalloxiden zur Reaktion gebracht werden. Im ersten Fall bilden sich Tellurite, deren Synthesen für eine Vielzahl von Metallen beschrieben wurden [1], und die zum Großteil sowohl kristallographisch als auch kristallchemisch eingehend untersucht worden sind [2, 3]. Im Unterschied zu den Telluriten, bei denen das Tellur(IV) im anionischen Teilgerüst vorliegt, bilden sich im zweiten Fall Verbindungen mit Tellur(IV) im kationischen Teilgerüst, von denen es aber nur wenige gut charakterisierte Vertreter gibt. Röntgenstrukturanalysen liegen unserer Kenntnis

nach bislang nur für die Verbindungen  $(\text{Te}_2\text{O}_4\text{H})(\text{NO}_3)$  [4, 5],  $(\text{Te}_2\text{O}_3)(\text{SO}_4)$  [6, 7],  $\text{Te}(\text{S}_2\text{O}_7)_2$  [8],  $(\text{Te}_2\text{O}_2)(\text{SeO}_3)_2$  [9],  $(\text{Te}_3\text{O}_5)(\text{SeO}_3)$  [10],  $(\text{TeO})(\text{SeO}_3)$  [11] und für die Phosphate  $(\text{Te}_8\text{O}_{10})(\text{PO}_4)_4$  [12] sowie  $(\text{Te}_2\text{O}_3)(\text{HPO}_4)$  [13] vor. Die letzte Verbindungsklasse ist durch die Tendenz zur Glasbildung von besonderem Interesse, da die  $\text{TeO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ -Gläser hohe Brechungsindizes und hohe Durchlässigkeiten im IR- und UV-Bereich aufweisen, was diese Materialien auch technologisch sehr interessant macht [14]. Bei Untersuchungen zum Dehydratationsmechanismus von  $(\text{Te}_2\text{O}_3)(\text{HPO}_4)$  wurde eine bislang unbekannte kristalline Phase im System  $\text{TeO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  mit der Zusammensetzung  $(\text{Te}_3\text{O}_3)(\text{PO}_4)_2$  erhalten, deren gezielte Synthese und Strukturanalyse Gegenstand dieser Veröffentlichung ist.

### Experimentelles

Durch Tempern eines stöchiometrischen Gemenges der binären Oxide  $\text{TeO}_2$  (Merck, 99.999 %) und  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  (Merck, p.A.) im Verhältnis 3 : 1 in einer evakuierten und geschlossenen Kieselglasampulle wurden nach ca. 8 Stunden im Rohrofen bei  $590^\circ\text{C}$  farblose, bis 0.5 mm große, wasser- und luftunempfindliche Einkristalle von  $\text{Te}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$  mit stäbchenförmigen Habitus erhalten.

\* Dr. M. Weil

Institut für Chemische Technologien und Analytik  
Abtlg. Strukturchemie  
TU Wien  
Getreidemarkt 9 / 164-SC  
A-1060 Wien / Österreich  
E-mail: mweil@mail.zserv.tuwien.ac.at

**Tabelle 1** Details zur Datensammlung und Strukturverfeinerung

Meßtemperatur / °C	22(2)
Formelgewicht / g·mol <sup>-1</sup>	620.74
Diffraktometer	PW1100 (Philips)
Wellenlänge; $\lambda$ / Å; Monochromator	MoK $\alpha$ ; 0.71073; Graphit
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/c$ (# 14)
Formeleinheiten Z	4
Kristallabmessungen / mm	0.04·0.12·0.17
Kristallbeschreibung	farbloses Plättchen
Gitterkonstanten	$\pm\theta$ -scans von 26 Reflexen im Bereich $\theta = 10$ –27°
$a$ / Å	12.375(2)
$b$ / Å	7.317(1)
$c$ / Å	9.834(1)
$\beta$ / °	98.04(1)
$V$ / Å <sup>3</sup>	881.7(2)
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	10.279
Röntgengichte / g·cm <sup>-3</sup>	4.676
Meßbereich $\theta_{\min}$ – $\theta_{\max}$ / °	3.24 – 27
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15, -9 \leq k \leq 9, 0 \leq l \leq 12$
Strukturlösung	SHELX-S86 [16]
Strukturverfeinerung	SHELX-L93 [17]
Gemessene Reflexe	3878
Unabhängige Reflexe	1939
Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1633
$R_i$	0.031
Absorptionskorrektur	SHELX-76 [15]
Transmissionsfaktoren $T_{\min}$ ; $T_{\max}$	0.48; 0.72
Parameter	146
Extinktionskoeffizient. (SHELX-L93)	0.00141(5)
Restelektronendichte / e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	
(Abstand / Å, Atom)	0.78 (0.86, Te1); -0.83 (1.28, O1)
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0187
$wR_2(F^2 \text{ alle})$	0.0367
Goof [ $F^2$ ]	0.934
CSD-Nummer	412807

**Tabelle 2** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter / Å<sup>2</sup>.

Atom	Wyckoff Position	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Te1	4e	0.23652(2)	0.30010(4)	0.47765(3)	0.00859(8)
Te2	4e	0.14882(2)	0.74999(4)	0.56324(3)	0.00891(8)
Te3	4e	0.35957(2)	0.77627(4)	0.37823(3)	0.00960(8)
P1	4e	0.06944(9)	0.18577(15)	0.68148(12)	0.0087(2)
P2	4e	0.41489(9)	0.19508(16)	0.27396(11)	0.0093(2)
O1	4e	0.2300(3)	0.5552(4)	0.4590(3)	0.0103(7)
O2	4e	0.2570(3)	0.8892(4)	0.4917(3)	0.0107(7)
O3	4e	0.2552(3)	0.8001(4)	0.2279(3)	0.0159(7)
O4	4e	0.1285(3)	0.3461(4)	0.6182(3)	0.0148(7)
O5	4e	0.1183(3)	0.0118(5)	0.6340(4)	0.0231(9)
O6	4e	0.0910(3)	0.2034(4)	0.8385(3)	0.0147(7)
O7	4e	-0.0533(3)	0.1960(5)	0.6389(3)	0.0200(8)
O8	4e	0.3388(3)	0.3438(4)	0.3192(3)	0.0167(7)
O9	4e	0.4066(3)	0.0314(4)	0.3763(3)	0.0141(7)
O10	4e	0.3764(3)	0.1398(5)	0.1255(3)	0.0165(7)
O11	4e	0.5322(3)	0.2549(5)	0.2923(3)	0.0171(7)

Die Beugungsintensitäten wurden mit einem Philips PW1100 Vierkreisdiffraktometer im  $\theta / 2\theta$ -Modus mit einer Scanbreite von  $(0,9 + 0,35 \tan \theta)$  und einer Geschwindigkeit von  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$  aufgenommen. Für die Intensitätskontrolle wurden alle zwei Stunden drei Referenzreflexe gemessen, deren Abweichung über die Gesamtmesung bei 0,4 % lag. Eine Absorptionskorrektur wurde mit Hilfe des SHELX-76 Programms [15] über indizierte Flächen durchgeführt. Die Kristallstruktur wurde über direkte Methoden mit dem Programm SHELX-86 [16] gelöst und mit SHELX-93 [17] verfeinert. Weitere Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung finden sich in Tabelle 1. Darüber hinausgehende Informationen

**Tabelle 3** Anisotrope Auslenkungsparameter / Å<sup>2</sup>.

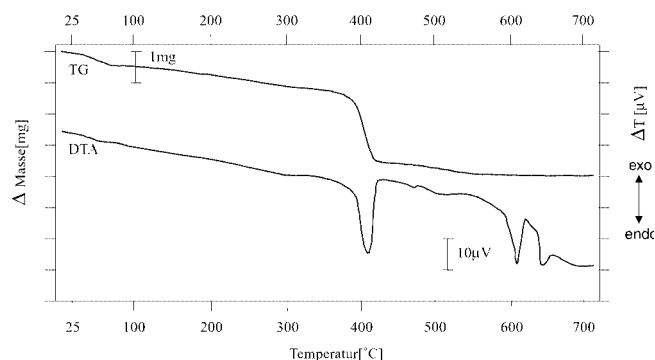
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Te1	0.01025(15)	0.00629(14)	0.00935(14)	0.00000(11)	0.00183(11)	0.00019(11)
Te2	0.00825(13)	0.00858(14)	0.00980(14)	0.00061(11)	0.00087(10)	-0.00019(11)
Te3	0.00942(14)	0.00943(14)	0.00952(15)	-0.00007(11)	-0.00012(11)	0.00141(11)
P1	0.0075(5)	0.0100(5)	0.0086(5)	0.0000(4)	0.0009(4)	0.0010(5)
P2	0.0087(6)	0.0109(5)	0.0086(6)	0.0004(4)	0.0019(4)	-0.0002(4)
O1	0.0140(17)	0.0052(15)	0.0131(17)	-0.0006(12)	0.0069(14)	0.0004(12)
O2	0.0124(17)	0.0062(14)	0.0151(18)	-0.0011(12)	0.0079(14)	-0.0005(12)
O3	0.0123(16)	0.0226(18)	0.0119(16)	0.0001(14)	-0.0019(13)	-0.0026(15)
O4	0.0189(18)	0.0114(16)	0.0147(17)	0.0006(13)	0.0052(14)	-0.0018(14)
O5	0.027(2)	0.0111(17)	0.033(2)	-0.0074(15)	0.0136(18)	0.0021(15)
O6	0.0122(16)	0.0234(18)	0.0085(16)	0.0003(13)	0.0016(13)	0.0023(14)
O7	0.0109(17)	0.037(2)	0.0124(17)	0.0035(15)	0.0012(13)	0.0020(16)
O8	0.0233(19)	0.0142(16)	0.0146(17)	0.0030(13)	0.0102(15)	0.0064(15)
O9	0.0190(18)	0.0091(16)	0.0155(18)	0.0004(13)	0.0073(15)	-0.0034(13)
O10	0.0174(18)	0.0203(18)	0.0106(17)	-0.0023(14)	-0.0017(14)	0.0026(14)
O11	0.0129(16)	0.0221(18)	0.0171(17)	-0.0008(14)	0.0046(13)	-0.0055(15)

sind unter der CSD-Nummer 412807, der Angabe der Autoren und des Literaturzitates beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de, erhältlich. Verfeinerte Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter finden sich in Tabelle 2, anisotrope Auslenkungsparameter und ausgesuchte Abstände und Winkel sind in den Tabellen 3 bzw. 4 ersichtlich. Alle Strukturzeichnungen wurden mit dem Programm ATOMS V5.1 [18] durchgeführt.

Messungen zur Thermischen Analyse wurden auf einem METTLER TA1 System mit 120 mg Ausgangsmaterial von  $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{HPO}_4)$  im Bereich von 25 – 725 °C und einer Aufheizrate von  $4^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  unter Luftzufuhr ( $6 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ ) in Platintiegeln durchgeführt. Als Referenzsubstanz diente  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .  $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{HPO}_4)$  wurde entsprechend [13] ausgehend von  $\text{TeO}_2$  und überschüssiger 85 %iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  unter hydrothermalen Bedingungen synthetisiert.

## Ergebnisse und Diskussion

Die thermische Analyse (Abb. 1) der Zersetzung von  $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{HPO}_4)$  zeigt im Bereich von 390–425 °C einen endothermen Effekt, der der vollständigen Dehydratisierung der Verbindung unter Ausbildung der Phase  $\text{Te}_8\text{O}_{10}(\text{PO}_4)_4$  entspricht. Der ermittelte Massenverlust von ca. 2.4 mg (2 % der ursprünglichen Masse) entspricht dem theoretisch erwarteten Wert von 2.7 mg (2.27 %) (Gleichung (1)).  $\text{Te}_8\text{O}_{10}(\text{PO}_4)_4$  konnte röntgenographisch durch Pulverdiffraktion einer auf 500 °C aufgeheizten Probe nachgewiesen werden. Bei weiterer Temperaturerhöhung bildet sich ab ca. 600 °C in einer endothermen Reaktion die Titelverbindung

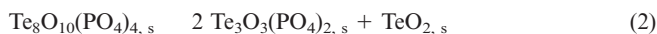
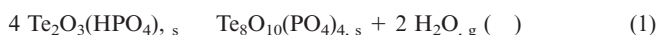
**Abb. 1** Thermische Analyse von  $(\text{Te}_2\text{O}_3)(\text{HPO}_4)$ .

**Tabelle 4** Ausgewählte Abstände / Å, Winkel / ° sowie Bindungswertparameter (BVP) / v.u.

Te1-		Te2-		Te3-		P1-		P2-	
O1	1.876(3)	O2	1.894(3)	O3	1.830(3)	O5	1.511(3)	O11	1.503(3)
O4	2.080(3)	O3	1.973(3)	O9	1.956(3)	O7	1.519(3)	O10	1.526(3)
O6	2.104(3)	O5	2.090(3)	O2	1.984(3)	O6	1.535(3)	O8	1.545(3)
O10	2.144(3)	O1	2.093(3)	O11	2.293(3)	O4	1.557(3)	O9	1.577(3)
O8	2.164(3)	O7	2.202(3)	O1	2.484(3)				
O1-Te1-O4	83.20(13)	O2-Te2-O3	88.84(14)	O3-Te3-O9	94.51(14)	O5-P1-O7	112.6(2)		
O1-Te1-O6	85.83(14)	O2-Te2-O5	78.50(13)	O3-Te3-O2	88.84(14)	O5-P1-O6	111.2(2)		
O4-Te1-O6	82.12(13)	O3-Te2-O5	91.59(14)	O9-Te3-O2	79.79(13)	O7-P1-O6	107.42(18)		
O1-Te1-O10	83.22(13)	O2-Te2-O1	76.78(12)	O3-Te3-O11	80.46(13)	O5-P1-O4	106.26(19)		
O4-Te1-O10	92.81(13)	O3-Te2-O1	87.99(13)	O9-Te3-O11	81.54(13)	O7-P1-O4	111.1(2)		
O6-Te1-O10	168.41(13)	O5-Te2-O1	155.28(13)	O2-Te3-O11	157.64(12)				
O1-Te1-O8	78.68(12)	O2-Te2-O7	83.48(13)	O3-Te3-O1	84.60(12)	O6-P1-O4	108.29(18)		
O4-Te1-O8	161.68(12)	O3-Te2-O7	170.64(13)	O9-Te3-O1	146.16(12)	O11-P2-O10	111.05(19)		
O6-Te1-O8	93.84(12)	O5-Te2-O7	92.10(14)	O2-Te3-O1	66.37(11)	O11-P2-O8	112.2(2)		
O10-Te1-O8	87.72(13)	O1-Te2-O7	85.07(12)	O11-Te3-O1	131.16(11)	O10-P2-O8	109.92(19)		
						O11-P2-O9	107.01(19)		
						O10-P2-O9	111.72(19)		
						O8-P2-O9	104.76(18)		

**BVP:** Te1: 4.074, Te2: 4.436, Te3: 4.207, P1: 5.059, P2: 4.969, O1: 2.299, O2: 2.395, O3: 2.499, O4: 1.933, O5: 2.069, O6: 1.958, O7: 1.848, O8: 1.818, O9: 2.173, O10: 1.969, O11: 1.787

(Gleichung (2)), deren inkongruenter Schmelzpunkt bei ca. 640 °C festgestellt werden kann.



Von den bislang im System  $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-(H}_2\text{O)}$  eindeutig charakterisierten Phasen,  $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{HPO}_4)$  ( $= 1/2 \cdot [4\text{TeO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ),  $\text{Te}_8\text{O}_{10}(\text{PO}_4)_4$  ( $= 4\text{TeO}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ ) und  $\text{Te}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $= 3\text{TeO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ), ist die erstmals beschriebene Titelverbindung diejenige mit dem höchsten  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt. Neben diesen aus Einkristalldaten abgesicherten Verbindungen sind noch Phasen mit der Zusammensetzung  $\text{Te}_4\text{P}_2\text{O}_{13}$  ( $= 4\text{TeO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ),  $\text{Te}_2\text{P}_2\text{O}_9$  ( $= 2\text{TeO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ) und  $\text{TeP}_2\text{O}_7$  ( $= \text{TeO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ) publiziert worden, die über Pulverdiffraktion und Differenzthermoanalyse charakterisiert worden sind [19]. Die gute Übereinstimmung der  $d$ -Werte und Reflexintensitäten der Titelverbindung mit den Pulverdaten von  $\text{Te}_4\text{P}_2\text{O}_{13}$  (ICDD: PDF #311375), sowie ähnliche Synthesebedingungen in geschlossenen Kieselglasampullen ausgehend von  $\text{TeO}_2$  und  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , machen es sehr wahrscheinlich, dass die als  $\text{Te}_4\text{P}_2\text{O}_{13}$  beschriebene Verbindung<sup>1)</sup> der Titelverbindung  $\text{Te}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$  entspricht und daher  $\text{TeO}_2$ -ärmer ist.

$\text{Te}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$  kristallisiert monoklin in einem neuen Strukturtyp. Die beiden Telluratome Te2 und Te3 bauen das kationische Teilgerüst auf und sind über sehr kurze Abstände zu den Oxidsauerstoffatome O2 und O3 zu unendlichen  $[\text{Te}_2\text{O}_3]^{2+}$ -Ketten verbunden, die sich entlang [001] er-

strecken. An beiden Seiten dieser Ketten sind über das dritte Oxidsauerstoffatom O1 die  $[\text{Te}_1\text{O}_5]$ -Polyeder verankert (Abb. 2). Die vier basalen O Atome dieses Polyeders sind mit den Ecken von vier unterschiedlichen  $\text{PO}_4$ -Tetra-

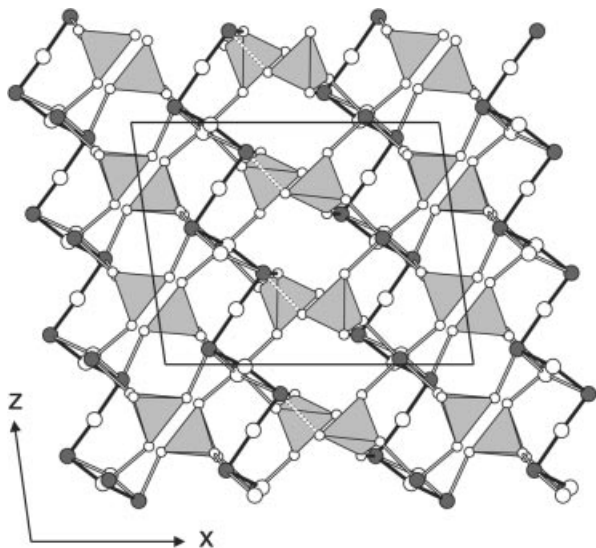
**Abb. 2** Die Verknüpfung der drei  $[\text{TeO}_5]$ -Polyeder entlang [001] in einer ORTEP-Darstellung mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 74 %. Die kurzen Bindungen zu den oxidischen Sauerstoffatomen sind schwarz gezeichnet.

**Abb. 3** Das  $[\text{Te}_1\text{O}_5]$ -Polyeder mit verknüpften  $\text{PO}_4$ -Gruppen gezeichnet mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den Schwingungsellipsoiden von 74 %.

<sup>1)</sup> Von den Autoren wird für diese Verbindung ebenfalls eine monokline Symmetrie angenommen [19].

**Tabelle 5** Tellur(IV)-verbindungen mit 5er-Koordination gegenüber Sauerstoff / Å, °. Die Sauerstoffliganden sind nach steigender Bindungslänge alphabetisch angeordnet.

Verbindung	Te–O <sub>a</sub>	Te–O <sub>b</sub>	Te–O <sub>c</sub>	Te–O <sub>d</sub>	Te–O <sub>e</sub>	Te–O <sub>f</sub>	<Te–O> <sub>a–c</sub>	O <sub>c</sub> –Te–O <sub>d</sub>	O <sub>b</sub> –Te–O <sub>c</sub>	<O–Te–O <sub>cis</sub> >	Literatur
$\text{NH}_4\text{Te}^{\text{IV}}\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_5\text{OH}$	1.920	2.088	2.088	2.091	2.091	3.216	2.055	161.5	161.5	84.6	[22]
$\text{K}_2\text{Te}^{\text{IV}}\text{Te}^{\text{VI}}_3\text{O}_6$	1.920	2.017	2.017	2.275	2.275	2.963	2.101	160.1	160.1	86.3	[23]
$\text{BaTe}^{\text{IV}}\text{Te}^{\text{VI}}_3\text{O}_6$	1.830	2.126	2.126	2.126	2.126	3.259	2.067	166.8	166.8	86.3	[24]
$\text{NiTe}_2\text{O}_5$	1.886	1.996	1.996	2.247	2.247	3.249	2.074	166.7	166.7	86.3	[25]
$\text{Te}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$	1.876	2.080	2.104	2.144	2.164	3.011	2.074	168.4	161.7	85.9	} diese Arbeit
	1.894	1.973	2.090	2.093	2.202	3.016	2.050	155.3	170.6	85.5	
	1.830	1.956	1.984	2.293	2.484	3.336	1.923	157.6	146.2	88.4	

**Abb. 4** Projektion der Kristallstruktur entlang [010]. Die schwachen Bindungen zwischen den Schichten sind gestrichelt gezeichnet.

edern verknüpft (Abb. 3). Formal ergeben sich damit  $[\text{Te}(\text{PO}_4)_2]^{2-}$ -Gruppen, die gleichfalls das anionische Teilgerüst bilden. Beide Teilgruppen spannen zweidimensionale  $[\text{Te}_2\text{O}_3][\text{Te}(\text{PO}_4)_2]$ -Schichten parallel zur *bc*-Ebene auf. Die dreidimensionale Verknüpfung dieser Schichten entlang [100] erfolgt über die schwache Bindung (Te3–O11) = 2.293(3) Å (Abb. 4).

$\text{Te}^{\text{IV}}$  weist ein einsames, formal nichtbindendes Elektronenpaar auf, dessen Raumbeanspruchung und die damit einhergehende stereochemische Aktivität schon früher diskutiert wurde [20, 21]. Die Sauerstoffkoordination um  $\text{Te}^{\text{IV}}$  variiert dabei von 3 bis 5 und zeigt mit z.T. sehr unterschiedlichen Abständen von ca. 1.8 – 2.35 Å einen großen Spielraum [2], wobei für die Berücksichtigung einer abgestättigten Bindungswert oft noch Abstände über 2.35 Å herangezogen werden müssen. Alle in der Titelverbindung auftretenden  $\text{Te}^{\text{IV}}\text{–O}$  Polyeder zeigen eine bemerkenswerte Tendenz zur 5-Koordination, was bisher relativ selten beobachtet wurde. Die Koordinationsfiguren können dann als z.T. stark verzerrte Oktaeder mit einer nicht besetzten Ecke, die den bevorzugten Aufenthaltsraum der lone-pair-Elektronen darstellt, beschrieben werden. Es finden sich  $[\text{TeO}_5]$ -

Polyeder mit einer [3+2]-Koordination für Te2, einer [4+1]-Koordination für Te3 und einer [5]-Koordination für Te1. Abbildung 2 und 3 sowie Tabelle 5 zeigen, dass für Te1 die bislang eindeutigste, nicht symmetriebedingte 5-Koordination gegenüber Sauerstoff in  $\text{Te}^{\text{IV}}\text{–O}$ -Verbindungen gefunden wird. Die Koordination um Te3 weicht schon deutlich von der der aufgeführten anderen  $\text{Te}^{\text{IV}}$ -Atome ab, liegt aber durchaus noch im Rahmen dieser Beschreibung.

Die zwei unabhängigen Phosphoratom sind tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben und bilden leicht verzerrte Orthophosphatgruppen mit der Symmetrie 1 aus. Die P1–O-Abstände variieren von 1.511(3)–1.557(3) Å ( $\bar{d}$  = 1.531 Å) und die P2–O Abstände von 1.503(3)–1.577(3) Å ( $\bar{d}$  = 1.538 Å), was dem üblichen Mittelwert in Orthophosphatgruppen von 1.54 Å [26] entspricht.

Bis auf O1 mit CN = 3 haben alle Sauerstoffatome CN = 2. Die oxidischen Sauerstoffatome O1–O3 sind dabei nur an Telluratome koordiniert, wohingegen alle übrigen O Atome ein Te- und ein P-Atom als Koordinationspartner haben. Die Sauerstoffatome mit den kürzesten P–O Abständen zeigen gleichfalls die längsten Te–O-Abstände.

Eine Bindungswertanalyse (Tabelle 4) mit den Parametern von *Brese* und *O'Keeffe* [27] bestätigte die erwarteten Werte für alle in der Struktur enthaltenen Atome.

Wir danken Herrn *Prof. Kurt Mereiter* für die Datensammlung am PW1100 Diffraktometer.

## Literatur

- [1] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie: Tellur*. Ergänzungsband Teil B1, System-Nr. 11, 8. Auflage, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1976.
- [2] J. Zemann, *Monatsh. Chem.* **1971**, 102, 1209.
- [3] V. A. Dolgikh, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1991**, 36, 1117.
- [4] L. N. Twink, G. B. Carpenter, *Acta Crystallogr.* **1966**, 21, 578.
- [5] J. B. Anderson, M. H. Rapposch, C. P. Anderson, E. Kostiner, *Monatsh. Chem.* **1980**, 111, 789.
- [6] H. Mayer, H., G. Pupp, *Monatsh. Chem.* **1976**, 107, 721.
- [7] M. A. K. Ahmed, H. Fjellvag, A. Kjekshus, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4542.
- [8] F. W. B. Einstein, A. C. Wilis, *Acta Crystallogr.* **1981**, B37, 218.
- [9] C. Delage, A. Carpy, M. Goursolle, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **1982**, 295, 981.
- [10] C. Pico, A. Castro, M. L. Veiga, E. Gutierrez-Puebla, M. A. Monge, C. Ruiz-Valero, *J. Solid State Chem.* **1986**, 63, 172.

- [11] Y. Porter, N. S. P. Bhuvanesh, P. Shiv Halasyamani, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1172.
- [12] H. Mayer, G. Pupp, *Z. Kristallogr.* **1977**, *145*, 321.
- [13] H. Mayer, *Z. Kristallogr.* **1975**, *141*, 354.
- [14] M. M. Elkholy, L. M. Sharaf El-Deen, *Mater. Chem. Phys.* **2000**, *65*, 192.
- [15] G. M. Sheldrick, SHELX-76. University of Cambridge, Cambridge 1976.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELX-S86. Universität Göttingen, 1986.
- [17] G. M. Sheldrick, SHELX-L93. Universität Göttingen, 1993.
- [18] E. Dowty, ATOMS for Windows. Version 5.1. Shape Software, 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663, USA (2000).
- [19] V. S. Kozhukharov, M. R. Marinov, J. N. Pavlova, *J. Mater. Sci.* **1978**, *13*, 997.
- [20] I. D. Brown, *J. Solid State Chem.* **1974**, *11*, 214.
- [21] J. Galy, G. Meunier, S. Andersson, A. Åström, *J. Solid State Chem.* **1975**, *13*, 142.
- [22] E. Philippot, L. Benmiloud, M. Maurin, J. Moret, *Acta Crystallogr.* **1979**, *B35*, 1986.
- [23] F. Daniel, J. Moret, M. Maurin, E. Philippot, *Acta Crystallogr.* **1979**, *B35*, 1782.
- [24] M. Koçak, C. Platte, M. Trömel, *Acta Crystallogr.* **1979**, *B35*, 1439.
- [25] C. Platte, M. Trömel, *Acta Crystallogr.* **1981**, *B37*, 1276.
- [26] A. Kálmán, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1857.
- [27] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.* **1991**, *B47*, 192.