

# Te(OH)<sub>6</sub>·NaF, eine Struktur mit kurzen OH···F-Wasserstoffbrücken

VON RUDOLF ALLMANN

FB Geowissenschaften der Universität, Lahnberge, D355 Marburg, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 2. Juli 1975; angenommen am 25. Juli 1975)

Te(OH)<sub>6</sub>·NaF crystallizes in the polar space group *R*3 with  $a=6.025$  (3),  $c=13.486$  (5) Å ( $a_R=5.684$  Å,  $\alpha_R=64.01^\circ$ ),  $Z=3$ ,  $V=424.0$  Å<sup>3</sup>,  $D_x=3.19$  g cm<sup>-3</sup>. With 231 independent reflexions (of unit weight) and anisotropic temperature factors for Te the structure was refined to  $R=3.0\%$ . Al(OH)<sub>3</sub>-like layers of [NaTe□(OH)<sub>6</sub>]<sup>+</sup> are connected by OH···O hydrogen bonds (O···O=2.76 Å). The other half of the OH groups are involved in short OH···F bonds (O···F=2.50 Å). The fourth neighbour of the F ion is Na<sup>+</sup> (Na–F=2.43 Å) increasing the coordination number of Na to 7 (Na–O=3×2.33 and 3×2.65 Å), whereas the Te(OH)<sub>6</sub> octahedra are only slightly distorted (Te–O=6×1.92 Å). Infrared and Raman spectra are reported.

## Einleitung

Tellursäure, Te(OH)<sub>6</sub>, bildet mit Alkalifluoriden Addukte wie Te(OH)<sub>6</sub>·NaF oder Te(OH)<sub>6</sub>·2KF (Kolditz & Fitz, 1967). Das gesamte Fluor lässt sich sofort mit Zirkonoxidchlorid titrieren, so dass in diesen Verbindungen keine Fluorotellursäuren TeF<sub>n</sub>(OH)<sub>6-n</sub> vorliegen können, jedoch wurde von Kolditz & Fitz eine Erhöhung der Koordinationszahl des Tellurs vermutet, etwa zu Te(OH)<sub>6</sub>F<sup>-</sup>. Nach Kolditz und Fitz zeigt das IR-Spektrum eine charakteristische Bande bei 888 cm<sup>-1</sup>. Die δ-TeOH-Banden wurden den Linien bei 1120 und 1250 cm<sup>-1</sup>, die γ-OH-Banden denen bei 3000–3270 cm<sup>-1</sup> zugeordnet.

Die vorliegende Strukturuntersuchung zeigt jedoch, dass keine Te–F-Bindungen vorhanden sind, sondern dass vielmehr die Te(OH)<sub>6</sub>-Gruppen denen der freien Tellursäure gleichen und dass die F-Ionen nur als Acceptor für starke OH···F-Wasserstoffbrücken dienen. Wenig oberhalb 100°C geben diese Verbindungen Wasser ab und kondensieren nach Kolditz und Fitz zu polymeren Produkten der ungefähren Zusammensetzung NaTeO<sub>3</sub>F bzw. K<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>F<sub>2</sub>.

## Strukturbestimmung

Ein farbloser, würfelförmiger Kristall (Rhomboider mit  $\alpha=92,3^\circ$ ) von Te(OH)<sub>6</sub>·NaF von ~0,25 mm Kantenlänge wurde auf einem Philips-Vierkreisdiffractometer PW 1100 vermessen (Mo K $\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\omega/2\theta$ -scan). Für  $l \geq 0$  wurden bis  $\theta_{\max}=28^\circ$  728 Reflexe gemessen. Nach der LP-Korrektur wurden die – meist 3 – symmetri gleichen Reflexe gemittelt (231 unabhängige Reflexe). Es erfolgte keine Absorptionskorrektur ( $\mu=54.5$  cm<sup>-1</sup>).

Eine Differenz-Fouriersynthese in *R*3 mit Te in 0,0,0 ergab die gemittelte Lage der OH-Ionen sowie zwei weitere Maxima von halber Höhe für Na und F auf der dreizähligen Achse in 0,0, ±z. Eine der beiden möglichen NaF-Lagen wurde ausgewählt und die weitere Verfeinerung in der Raumgruppe *R*3 fortgeführt. Eine weitere  $\Delta$ -Fouriersynthese mit allen Atomen ausser H ergab die Lage von H(1), nicht aber die von H(2), das sich ungefähr in der Mitte zwischen O(2) und F befinden muss. Mit anisotropen Temperaturfaktoren für Te und isotropen für die anderen Atome ergab sich ein endgültiger *R*-Wert von 3,0% (Gewicht  $w=1$  für

Tabelle 1. Atomparameter für Te(OH)<sub>6</sub>·NaF

$\bar{\sigma}(xyz)$  ist die gemittelte absolute Standardabweichung der variierten Koordinaten in 10<sup>-2</sup> Å. Die Lage von H(2) ist nicht bewiesen.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\bar{\sigma}(xyz)$	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )	
Te	0	0	0	–	[0,25 (2)]	
Na	0	0	0,3755 (7)	0,9	1,4 (1)	
F	0	0	0,5555 (9)	1,3	1,2 (2)	
O(1)	0,2670 (31)	0,0069 (24)	0,0791 (9)	1,5	1,8 (4)	
O(2)	–0,2850 (25)	–0,0503 (19)	–0,0804 (8)	1,2	0,8 (3)	
H(1)	0,31 (5)	0,14 (5)	0,15 (2)	29	6 (5)	
H(2)	–0,30	0,11	–0,09	–	–	
	<i>B</i> <sub>11</sub>	<i>B</i> <sub>22</sub>	<i>B</i> <sub>33</sub>	<i>B</i> <sub>12</sub>	<i>B</i> <sub>13</sub>	<i>B</i> <sub>23</sub>
Te	0,31 (4)	= <i>B</i> <sub>11</sub>	0,12 (3)	=½ <i>B</i> <sub>11</sub>	0	0

Å<sup>2</sup>



[Te(OH)<sub>6</sub>]<sub>∞</sub>-Ketten, die andere Hälfte verknüpft diese Ketten miteinander. Im Te(OH)<sub>6</sub>·NaF gibt es ebenfalls O(1)–H···O(2)-Wasserstoffbrücken von 2,76 Å Länge, durch die benachbarte NaTe(OH)<sub>6</sub>-Schichten zusammengehalten werden. Als Acceptor für die O(2)H-Gruppen dienen die Fluorionen, wobei sehr kurze O(2)···F-Abstände von 2,50 Å Länge auftreten. Durch diese enge Packung ist der Volumenbedarf pro Formeleinheit beim Te(OH)<sub>6</sub>·NaF (141,3 Å<sup>3</sup>) nur um 17 Å<sup>3</sup> grösser als beim monoklinen Te(OH)<sub>6</sub>, während im NaF selbst der Volumenbedarf pro Formeleinheit 24,8 Å<sup>3</sup> beträgt.

Schätzt man die Bindungswalzen *v* für Te–O und Na–O (bzw. Na–F) aus den Bindungslängen *L* mit der Formel

$$L(v) = L(1) - k \log v$$

[mit *L*(1) = 1,915 bzw. 1,62 Å und *k* = 0,80 bzw. 1,01 Å] und die Bindungswalzen in den Wasserstoffbrücken aus den O···O bzw. O···F-Abständen nach Donnay & Allmann (1970) (siehe auch Allmann, 1975) ab, so ergibt sich folgendes Schema (Tabelle 3) für die Bindungswalzen und deren Summen (dabei werden die

Abstände zu F wie um 0,05 Å vergrösserte Abstände zu O behandelt).

Ohne Berücksichtigung der Wasserstoffbrücken betragen die Valenzsummen für O(1)H und O(2)H 1,20 bzw. 1,09 v.u. (statt des Idealwertes 1,00 v.u. für OH-Gruppen), während der Ladungsausgleich für das Fluorion mit 0,14 v.u. viel zu niedrig ist. Durch das postulierte System der Wasserstoffbrücken [die Lage von H(2) ist nicht bewiesen aber sehr wahrscheinlich] wird aber ein vollständiger Ladungsausgleich erreicht. Danach gibt das Fluorion seine Ladung hauptsächlich an drei O(2)H-Gruppen ab; die Na–F-Bindung ist schwächer als im NaF selbst (dort Na–F = *a*/*2* = 2,32 Å und *v* =  $\frac{1}{2}$ ). Insgesamt ist F tetraedrisch koordiniert mit ∠Na–F–O(2) = 100° und ∠O(2)–F–O(2') = 117°; ebenso O(2) mit Bindungswinkeln zwischen 100° für Te–O(2)–Na und 121° für Te–O(2)–O(1). Dagegen ist O(1) ungefähr planar von drei Atomen umgeben [Te–O(1)–Na = 112°, Te–O(1)–O(2) = 116°, Na–O(1)–O(2) = 128°, vergl. Fig. 1]. Der Winkel O(1)–H(1)···O(2) liegt ungefähr bei 170°, über den Winkel O(2)–H(2)···F lässt sich nichts aussagen (175° mit den angenommenen Koordinaten aus Tabelle 1).

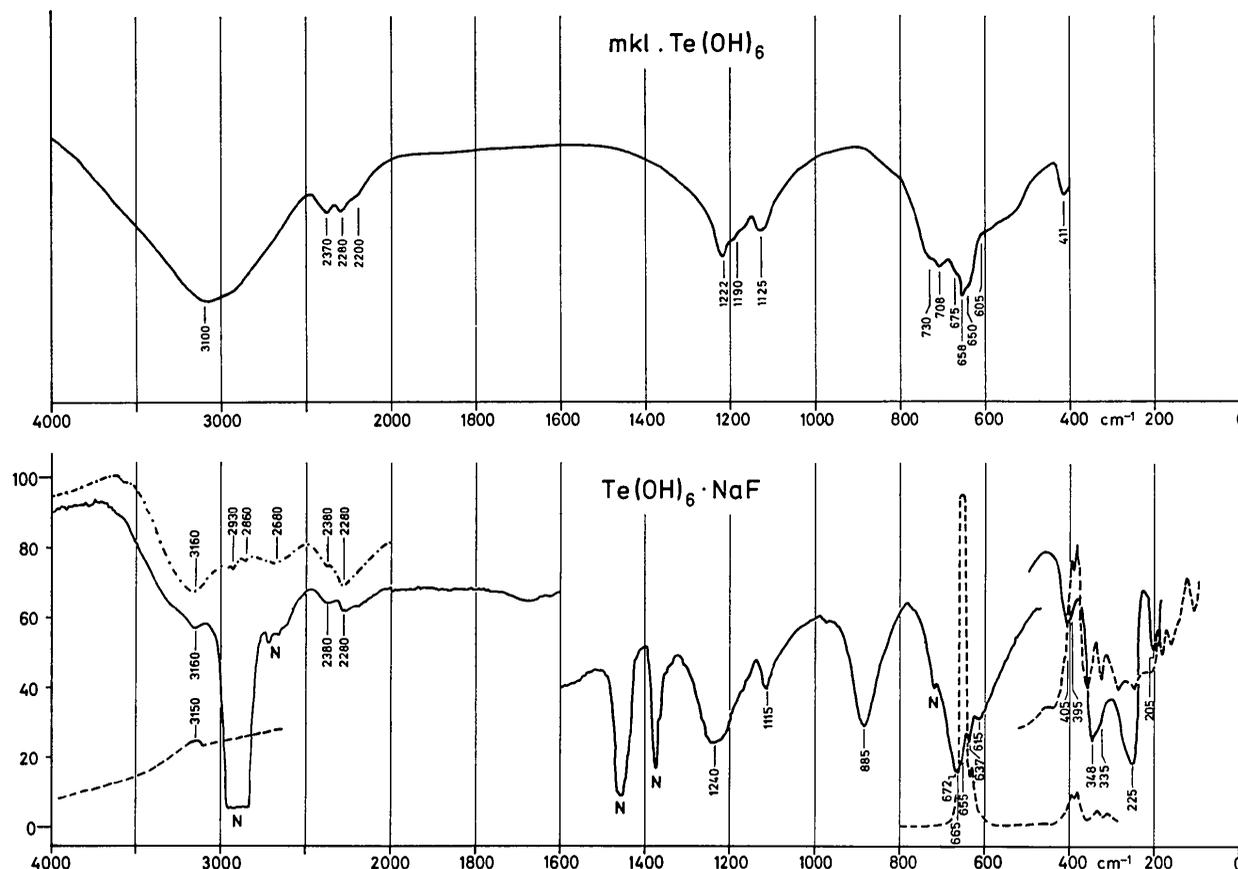


Fig. 2. IR-Spektrum von Te(OH)<sub>6</sub> (oben, nach Siebert, 1959) und IR- und Ramaspektrum von Te(OH)<sub>6</sub>·NaF (unten): —: IR-Spektrum in Nujol, KBr-Fenster (unterhalb 500 cm<sup>-1</sup>: CsJ-Fenster, N=Nujol-Banden); - - - : IR-Spektrum in Polyfluoräthylen (etwas nach oben verschoben); ---: Raman-Spektrum (im Mittelteil traten keine Banden auf, genaue Wellenzahlen im Text). (Berichtigung: statt 225 lies 255.)

### Infrarot- und Raman-Spektren

In Fig. 2 sind die IR- und Ramanspektren von  $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot \text{NaF}$  angegeben und mit dem IR-Spektrum von  $\text{Te}(\text{OH})_6$  nach Siebert (1959) verglichen. Leider lässt sich dieser Literaturangabe nicht entnehmen, ob es sich um das Spektrum der kubischen oder der monoklinen Modifikation des  $\text{Te}(\text{OH})_6$  handelt; nach einem Vergleich mit den verschiedenen  $\text{Te}(\text{OH})_6$ -Spektren nach Bayer (1968) hat Siebert aber die monokline Form untersucht.

In der Struktur des  $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot \text{NaF}$  hat der  $\text{Te}(\text{OH})_6$ -Komplex die Eigensymmetrie  $C_3$  und in den Klassen  $A$  als auch  $E$  sind jeweils die folgenden Schwingungen zu erwarten:  $2 \times \nu(\text{Te}-\text{O})$ ,  $3 \times \delta(\text{Te}-\text{O})$ ,  $2 \times \nu(\text{OH})$ ,  $2 \times \delta(\text{TeOH})$  (in plane) und  $2 \times \gamma(\text{TeOH})$  (out of plane); ausserdem sollten wegen der starken Unterschiede in den Wasserstoffbrückenbindungen die  $\text{O}(1)\text{H}$  zuzuordnenden Schwingungen stark von den  $\text{O}(2)\text{H}$  zuzuordnenden abweichen [ $\text{O}(1)\text{H} \cdots \text{O}(2) = 2,76 \text{ \AA}$ ,  $\text{O}(2)\text{H} \cdots \text{F} = 2,50 \text{ \AA}$ ].

Unter der Annahme, dass für die  $\text{O}(1)\text{H}$ - bzw.  $\text{O}(2)\text{H}$ -Schwingungen die Klassen  $A$  und  $E$  zusammenfallen und nicht unterschieden werden können, wird die folgende Zuordnung der IR-Banden getroffen:  $\nu[\text{O}(1)\text{H}]$   $3160 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu[\text{O}(2)\text{H}]$   $2280$ ,  $\delta[\text{TeO}(2)\text{H}]$   $1240$ ,  $\delta[\text{TeO}(1)\text{H}]$   $1115$ ,  $\gamma[\text{TeO}(2)\text{H}]$   $885$ ,  $\gamma[\text{TeO}(1)\text{H}]$   $615$ ,  $\nu(\text{TeO})$   $672$ ,  $665$ ,  $655$  (sh) und  $637$ ,  $\delta(\text{TeO})$   $405$ ,  $395$  (sh),  $348$  und  $335$  (sh)  $\text{cm}^{-1}$ . Die beiden  $\nu(\text{OH})$ -Schwingungen von  $3160$  und  $2280 \text{ cm}^{-1}$  stimmen gut mit den Werten überein, die sich aus den gefundenen  $\text{O} \cdots \text{O}$ - bzw.  $\text{O} \cdots \text{F}$ -Abständen abschätzen lassen (Allmann, 1971).

Die den Streckschwingungen der Wasserstoffbrücken zuzuordnenden Banden liegen bei  $255 \text{ cm}^{-1}$  für  $\nu[\text{O}(2)\text{H} \cdots \text{F}]$  und  $205 \text{ cm}^{-1}$  für  $\nu[\text{O}(1)\text{H} \cdots \text{O}(2)]$ . Letzterer Wert stimmt gut mit dem für Eis überein, in dem der  $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstand ebenfalls  $2,76 \text{ \AA}$  beträgt (Gross, 1959). Die schwache Bande bei  $2380 \text{ cm}^{-1}$  ist möglicherweise der erste Oberton zu  $\delta[\text{TeO}(2)\text{H}] = 1240 \text{ cm}^{-1}$  und die schwachen Banden bei  $2680$  und  $2930 \text{ cm}^{-1}$  können Kombinationsschwingungen von  $\nu[\text{O}(2)\text{H}]$  mit  $\delta(\text{TeO})$  bzw.  $\nu(\text{TeO})$  sein.

Im  $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{KF}$  fallen die relativ scharfen  $\nu(\text{TeO})$ -Banden ( $691$ ,  $673$  und  $664 \text{ cm}^{-1}$ ) nicht mit den breiteren  $\gamma(\text{TeOH})$ -Banden zusammen ( $935$ ,  $890$  und  $815$

$\text{cm}^{-1}$  bei  $\text{OH} \cdots \text{F} \sim 2,58 \text{ \AA}$ , Allmann & Haase, 1975). Diese unterschiedliche Bandenform wurde bei der obigen Zuordnung von  $\gamma[\text{O}(1)\text{H}]$  benutzt. Für das monokline  $\text{Te}(\text{OH})_6$  mit sechs  $\text{OH} \cdots \text{O}$  Wasserstoffbrücken bei  $2,70 \text{ \AA}$  sind die  $\gamma(\text{TeOH})$ -Banden bei  $700 \text{ cm}^{-1}$  zu erwarten, d.h. gerade im Bereich der  $\nu(\text{TeO})$ -Banden. Die breite Bandengruppe zwischen  $600$  und  $800 \text{ cm}^{-1}$  spricht für die Überlagerung dieser beiden Schwingungsarten, zumal das Ramanspektrum von  $\text{Te}(\text{OH})_6$  viel schärfer ist [ $\nu(\text{TeO})$   $650$  und  $630 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{TeO})$  bei  $375 \text{ cm}^{-1}$ , Siebert, 1959] als das IR-Spektrum.

Im Ramanspektrum von  $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot \text{NaF}$  ist von den OH-Banden nur  $\nu[\text{O}(1)\text{H}]$  bei  $3150 \text{ cm}^{-1}$  angedeutet. Für  $\nu(\text{TeO})$  treten zwei Linien auf:  $655$  ( $\nu_s$ ) und  $630$  ( $s$ )  $\text{cm}^{-1}$ , für  $\delta(\text{TeO})$  vier Linien bei  $395$  ( $ms$ ),  $383$  ( $ms$ ),  $338$  ( $m$ ) und  $312$  ( $m$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Gitterschwingungen erscheinen bei  $188$ ,  $170$  und  $133 \text{ cm}^{-1}$ .

Herrn Professor Dr W. Haase, Darmstadt, danke ich für die Überlassung der Kristalle, Herrn Professor Dr K. Dehnicke, Marburg für die Anfertigung der IR- und Raman-Spektren und für seine Mithilfe bei deren Interpretation. Von Herrn Dr O. Willinger wurde die Strukturaufklärung bereits früher in einer orthorhombischen Zelle versucht, aber nicht zu Ende geführt.

### Literatur

- ALLMANN, R. (1971). *Fortschr. Miner.* **48**, 24–30.  
 ALLMANN, R. (1975). *Mh. Chem.* **106**, 779–793.  
 ALLMANN, R. & HAASE, W. (1975). In Vorbereitung.  
 BAYER, G. (1968). *J. Less-Common Met.* **16**, 215–222.  
 COHEN-ADDAD, C. (1971). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **94**, 172–174.  
 DONNAY, G. & ALLMANN, R. (1970). *Amer. Min.* **55**, 1003–1015.  
 GROSS, E. F. (1959). *Hydrogen Bonding*, herausgegeben von D. HADZI, S. 203. New York: Pergamon Press.  
 HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–1044.  
 KOLDITZ, L. & FITZ, I. (1967). *Z. anorg. allgem. Chem.* **349**, 184–188.  
 LINDQVIST, O. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 3178–3188.  
 LINDQVIST, O. & LEHMANN, M. S. (1973). *Acta Chem. Scand.* **27**, 85–95.  
 SIEBERT, H. (1959). *Z. anorg. allgem. Chem.* **301**, 161–170.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.