

SHORT STRUCTURAL PAPERS

Papers intended for publication under this heading must be in the format prescribed in Notes for Authors, *Acta Cryst.* (1978), **A34**, 143–157.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 1276–1278

Nickelditellurat(IV): Sauerstoffkoordinationszahl Fünf am vierwertigen Tellur

VON CHRISTOPH PLATTE UND MARTIN TRÖMEL

*Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Niederurseler Hang,
D-6000 Frankfurt am Main 50, Bundesrepublik Deutschland*

(Eingegangen am 30. Juli 1980; angenommen am 20. Januar 1981)

Abstract. NiTe_2O_5 , orthorhombic, $a = 8.868$ (5), $b = 12.126$ (6), $c = 8.452$ (5) Å, $Pnma$, $Z = 8$, $D_x = 5.75$, $D_o = 5.71$ Mg m⁻³. NiTe_2O_5 has been prepared from $\text{NiO}:\text{TeO}_2$ (1:4) melts in sealed silica-glass ampoules at about 1100 K. In its structure, which has been refined to $R = 0.040$, using 1230 reflections, there are pyramidal TeO_3 groups and Te_3O_7 chains in which TeO_3 and TeO_5 pyramids are connected *via* common corners. The TeO_5 group is a distorted pyramid with one short apical Te–O bond of 1.886 Å and two pairs of basal *trans* bonds, each with bond lengths of 1.996 and 2.246 Å.

Einleitung. Im quasibinären System NiO–TeO₂ sind die Verbindungen Ni₂Te₃O₈ und NiTe₂O₅ bekannt, während in oxidierender Atmosphäre Ni₃TeO₆ gebildet wird (Perez, Lasserre, Moret & Frit, 1971; Trömel & Schmid, 1972). Einkristalle des bei 1123 K inkongruent schmelzenden NiTe₂O₅ lassen sich aus tellurdioxidreicheren Schmelzen, die längere Zeit unter Luftabschluss knapp unterhalb dieser Temperatur gehalten werden, isolieren. Die Trennung der gelben NiTe₂O₅-Kristalle von dem farblosen TeO₂ wird durch die erheblich schnellere Auflösung des letzteren in 2M KOH sehr erleichtert. Gitterkonstanten wurden aus Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen bestimmt und nach Zählrohr-Guinier-Aufnahmen (Huber System 600, Cu K α -Strahlung, Quarzmonochromator) mit Pb(NO₃)₂ [$a = 7.8566$ (6) Å, *International Tables for X-ray Crystallography* (1968)] als externem Standard verfeinert. Sie stimmten mit den von Perez *et al.* (1971) angegebenen Werten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die Filmaufnahmen zeigten die Auslöschungen: $0kl: k + l = 2n$, $hk0: h = 2n$, $h00: h = 2n$, $0k0: k = 2n$, $00l: l = 2n$.

Danach kamen die Raumgruppe $Pnma$ und ihre nichtzentrosymmetrische Untergruppe $Pna2_1$ in Betracht. Reflexintensitäten eines Kristalls, der in den Achsenrichtungen a , b und c die Abmessungen 0,100 (5), 0,125 (5), 0,100 (5) mm aufwies, wurden mit einem automatischen Zweikreisdiffraktometer Huber

RHD 402 aufgenommen (Mo K α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 0,71069$ Å, ω - $2\theta'$ -Abtastung, Abtastbreite in $\omega = 1,2^\circ$, in $2\theta' = 2,4^\circ$, Drehung um die b -Achse). Im Winkelbereich bis $\theta = 50^\circ$ wurden von 1712 möglichen symmetrisch unabhängigen Reflexen (ohne systematisch ausgelöschte) 1537 gemessen. Davon wurden 312 mit Intensitäten kleiner als 3σ bei der Verfeinerung gleich Null gesetzt. Nach Absorptionskorrektur (Wuensch & Prewitt, 1965; $\mu = 17,20$ mm⁻¹) wurden die Daten mit den Programmen des XRAY System (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972) ausgewertet. Dabei wurden Atomformfaktoren nach Cromer & Mann (1968) verwendet. Die Intensitätsstatistik zeigte Zentrosymmetrie und damit die Raumgruppe $Pnma$ an. Schweratomlagen wurden aus Pattersonsynthesen, Sauerstoffpositionen durch Fouriersynthesen ermittelt. In der abschliessenden anisotropen Kleinste-Quadrat-Rechnung ($R = 0,040$) waren die letzten Parameteränderungen <1% der Standardabweichungen.* Bei Versuchen, das gleiche Strukturmodell in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $Pna2_1$ zu verfeinern, ergaben sich keine signifikanten Abweichungen von der zentrosymmetrischen Anordnung sowie hohe Korrelationen und schlechte Konvergenz für die in $Pnma$ symmetrisch äquivalenten Parameter.

Diskussion. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren sind in Tabelle 1, Schweratom–Sauerstoff-Abstände in Tabelle 2 zusammengestellt.

Von den drei kristallographisch verschiedenen Telluratomen bilden Te(1) und Te(3) mit jeweils drei Sauerstoffatomen eine flache pyramidale Anordnung mit Tellur als Spitzenatom. Die Bindungswinkel sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

* Die Liste der Strukturdaten und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35941: 15 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Te(2) ist fünffach koordiniert, wobei sich die Anordnung von einer quadratischen Pyramide ableitet, deren Spitzenatom den kürzesten Abstand zum Tellur aufweist. Diese (1 + 2 + 2)-Koordinationsstellung stellt eine geringfügig in Richtung auf die Koordinationszahl Drei deformierte Fünferkoordinationsstellung dar, wie sie ähnlich in $K_2Te_4O_{12}$ (Daniel, Moret, Maurin & Philippot, 1978) gefunden worden ist. Die $Te(2)O_5$ -Pyramiden sind mit $Te(3)O_3$ -Gruppen zu $[Te_3O_7]$ -Ketten verknüpft (Fig. 1), neben denen isolierte $Te(1)O_3$ -Gruppen in der Struktur vorliegen. Der Aufbau der Verbindung kann damit durch die Formel $Ni_2[TeO_3][Te_3O_7]$ wiedergegeben werden (Fig. 2). Sie steht im Gegensatz zu anderen Ditelluraten(IV), in denen Te_2O_5 -Gruppen auftreten [$CuTe_2O_5$: Hanke, Kupčik & Lindqvist (1973); $MgTe_2O_5$: Trömel (1975)].

Nickel ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Dabei bilden vier Sauerstoffatome eine nahezu quadratische Anordnung; zwei weitere in nur geringfügig grösserem Abstand ergänzen die Koordination zu einem deformierten Oktaeder.

Die O-Ni-O-Bindungswinkel sind ebenfalls in Tabelle 3 enthalten. Die bisher bekannten Tellurate(IV) mit fünffach koordiniertem Tellur enthalten durchweg zugleich auch sechswertiges Tellur, wobei die Koordinationspolyeder hochgradig miteinander vernetzt sind. Dies gilt ebenso für die dreidimensional vernetzte $Te^{IV}Te_3^{VI}O_{12}$ -Anordnung in $K_2Te_4O_{12}$ (Daniel, Moret, Maurin & Philippot, 1978) wie für die Te_2O_6 -Schichten in $BaTe_2O_6$ (Koçak, Platte & Trömel, 1979) und in $(NH_4)Te_2O_5OH$ (Philippot, Benmiloud, Maurin

Tabelle 3. *Schweratom-Sauerstoff-Bindungswinkel* (°)

O(3)-Te(1)-O(4)	90,1 (3)	O(3)-Te(2)-O(4)	82,9 (3) (2×)
O(3)-Te(1)-O(5)	100,6 (3)	O(3)-Te(2)-O(4')	166,7 (2) (2×)
O(4)-Te(1)-O(5)	99,9 (3)	O(4)-Te(2)-O(4')	95,7 (3)
O(1)-Te(3)-O(6)	96,9 (3) (2×)	O(1)-Ni-O(2)	83,9 (2)
O(6)-Te(3)-O(6')	100,5 (4)	O(1)-Ni-O(5')	171,2 (2)
O(2)-Te(2)-O(3)	89,6 (2)	O(2)-Ni-O(5')	91,3 (2)
O(2)-Te(2)-O(4)	77,2 (2)	O(2)-Ni-O(6)	102,2 (3)
O(3)-Te(2)-O(3')	95,4 (3)	O(2)-Ni-O(5)	164,0 (1)
		O(4)-Ni-O(6)	179,3 (3)
		O(5)-Ni-O(5')	88,2 (1)

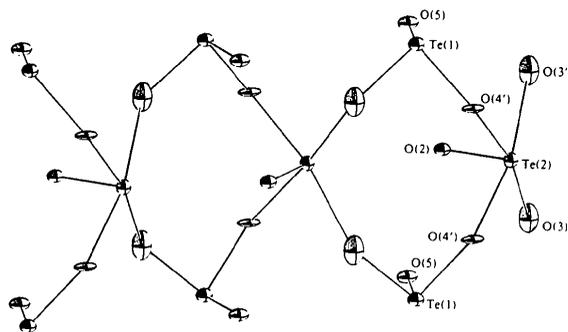


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung (Johnson, 1965) der Te_3O_7 -Kette (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

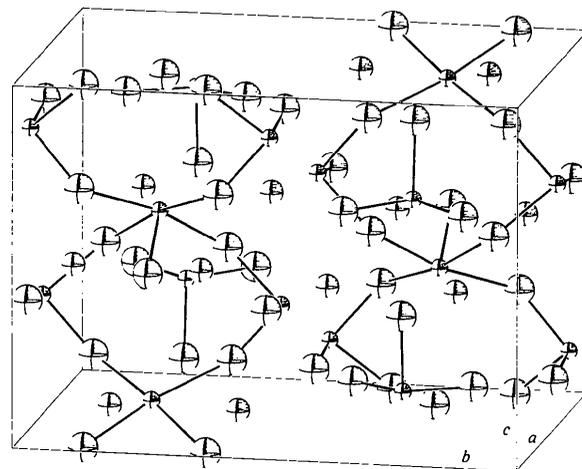


Fig. 2. Elementarzelle von $NiTe_2O_5$ (schematisch). Die Te-O-Bindungen sind eingezeichnet. Die Kugeln stellen in aufsteigender Grösse Tellur, Nickel und Sauerstoff dar.

Tabelle 1. *Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren*

$$B = \frac{1}{3} \pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

Lage	x	y	z	B (Å ²)
Te(1)	8(d) 0,8512 (4)	0,4868 (5)	0,1604 (5)	0,67 (2)
Te(2)	4(c) 0,1063 (6)	0,25	0,1973 (7)	0,67 (2)
Te(3)	4(c) 0,3353 (6)	0,25	0,6813 (7)	0,41 (2)
Ni	8(d) 0,5177 (9)	0,1229 (8)	0,9853 (10)	0,71 (3)
O(1)	4(c) 0,1230 (9)	0,25	0,6554 (9)	1,2 (2)
O(2)	4(c) 0,4676 (9)	0,25	0,1335 (9)	0,85 (2)
O(3)	8(d) 0,4904 (7)	0,1283 (7)	0,4052 (7)	1,2 (1)
O(4)	8(d) 0,6914 (7)	0,1126 (6)	0,1482 (7)	1,2 (1)
O(5)	8(d) 0,3837 (6)	0,4869 (6)	0,1202 (7)	0,71 (1)
O(6)	8(d) 0,3452 (7)	0,1310 (8)	0,8230 (8)	1,5 (2)

Tabelle 2. *Schweratom-Sauerstoff-Abstände in Å (bis 3,4 Å)*

	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)
Te(1)			1,944 (6) 3,093 (6)	1,864 (6)	3,173 (5) 1,877 (5)	2,472 (7)
Te(2)		1,886 (6) 3,249 (6)	2 × 1,996 (6)	2 × 2,247 (6)		
Te(3)	1,895 (7) 2,901 (9)		2 × 3,085 (5)			2 × 1,877 (7)
Ni	2,159 (5)	2,035 (4)		2,070 (5)	2,069 (6) 2,118 (5)	2,057 (6)

& Moret, 1979). NiTe_2O_5 ist die erste uns bekanntgewordene Verbindung mit ausschliesslich vierwertigem Tellur, in der dieses fünffach koordiniert auftritt. Wie in der Te_2O_5 -Schicht sind in der Te_3O_7 -Kette die TeO_4 -Gruppen über ihre vier Basissauerstoffe mit anderen Koordinationspolyedern vernetzt, hier jedoch mit $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_3$ -Gruppen.

Die Te—O-Bindungslängen (R) hängen wie in anderen Telluraten(IV) wesentlich von den Abständen weiter entfernter Sauerstoffatome in *trans*-Stellung zur Bindung (R') ab. Mit der Beziehung $(R - 1,815)(R' - 1,815) \approx 0,079$, die für R und R' in Å bei *trans*-Winkeln von $\geq 140^\circ$ gelten und eine Abschätzung der Bindungslänge R auf $\pm 0,04$ Å gestatten sollte (Trömel, 1980), erhält man die folgenden Werte, denen die beobachteten gegenübergestellt sind:

	R_{ber} (Å)	R_{beob} (Å)	R' (Å)	<i>trans</i> -Winkel (Grad)
an Te(1)	1,87	1,877	3,173	147,1
	1,94	1,944	2,472	166,6
an Te(2)	1,87	1,886	3,249	140,3
	2,00	1,996	2,247	166,7
an Te(3)	1,88	1,877	3,085	146,0
	1,89	1,895	2,901	158,2

Für ein weiteres Sauerstoffatom an Te(1) berechnet sich mit $R' = 3,093$ Å eine Bindungslänge von 1,88 Å, während der beobachtete Wert 1,864 Å beträgt, doch ist hier der *trans*-Winkel mit $131,7^\circ$ deutlich kleiner als der Mindestwert von 140° . Insgesamt liefert die genannte Beziehung mit Abweichungen von weniger als 0,02 Å auch hier eine gute erste Näherung für die Bindungslängen.

Wir danken Frau R. Querengässer für technische Assistenz bei der Präparation der Kristalle, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchung sowie dem Hochschulrechenzentrum der Universität Frankfurt/Main für Rechenzeit an der Univac 1108.

Literatur

- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 DANIEL, F., MORET, J., MAURIN, M. & PHILIPPOT, E. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1782–1786.
 HANKE, K., KUPČIK, V. & LINDQVIST, O. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 963–970.
International Tables for X-ray Crystallography (1968). Bd. III, 2. Aufl. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 KOÇAK, M., PLATTE, C. & TRÖMEL, M. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1439–1441.
 PEREZ, G., LASSERE, F., MORET, J. & FRIT, B. (1971). *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, **272**, 77–79.
 PHILIPPOT, E., BENMILOU, L., MAURIN, M. & MORET, J. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1986–1989.
 STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
 TRÖMEL, M. (1975). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **418**, 141–144.
 TRÖMEL, M. (1980). *J. Solid State Chem.* **35**, 90–98.
 TRÖMEL, M. & SCHMID, D. (1972). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **387**, 230–240.
 WUENSCH, B. J. & PREWITT, C. T. (1965). *Z. Kristallogr.* **122**, 24–59.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 1278–1281

Etude Cristallographique du Tellurite de Sodium à Deux Molécules d'Eau, $\text{Na}_2\text{Te}_2^{\text{IV}}\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

PAR FRANÇOISE DANIEL, JACQUES MORET, MAURICE MAURIN ET ETIENNE PHILIPPOT

Laboratoire de Chimie Minérale C, ERA 314, Chimie des Matériaux, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 21 février 1980, accepté le 26 janvier 1981)

Abstract. $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 417,2$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 11,632$ (3), $b = 5,613$ (2), $c = 6,193$ (2) Å, $\alpha = 102,51$ (1), $\beta = 93,14$ (1), $\gamma = 92,23$ (1)°, $Z = 2$. 1533 independent reflexions were used in a full-matrix least-squares refinement to a final R value of 0.015. This structure is built up from $(\text{Te}_2\text{O}_5)_n$ chains, parallel to the [110] direction, linked by Na atoms in distorted 5 and 6 coordination. The two independent Te atoms,

with 3 + 1 and 4 coordination, are united by a single Te—O—Te bridge of $137,0^\circ$. Atomic positions are proposed for the H atoms.

Introduction. Afin de vérifier l'influence stéréochimique de la paire libre de l'atome de tellure(IV) sur son proche environnement, nous nous sommes intéressés aux composés oxygénés de cet atome et plus précisément