

Empirische Beziehungen zur Sauerstoffkoordination um Antimon(III) und Tellur(IV) in Antimoniten und Telluriten

M. TRÖMEL

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

Received October 22, 1979

The strong variability of bond length between Sb(III) or Te(IV) and oxygen is correlated with distances to more distant oxygen atoms in the *trans* position. Closer approach of the *trans*-oxygen atom leads to lengthening of the bond in question. Hyperbolic functions represent suitable approximations for the correlations and give the bond lengths on the average within 0.04 Å. The distance relations are discussed for various limiting coordinations corresponding to 3, 4, and 5.

Die von Fall zu Fall stark verschiedenen Bindungslängen zwischen Antimon(III) bzw. Tellur(IV) einerseits und Sauerstoff andererseits sind mit den Abständen weiter entfernter Sauerstoffatome in *trans*-Stellung zur Bindung in dem Sinne korreliert, daß Annäherung eines *trans*-Sauerstoffatoms eine Verlängerung der Bindung zur Folge hat. Hyperbolische Funktionen stellen geeignete Näherungen für diese Korrelationen dar und geben die Bindungslängen im Mittel auf 0,04 Å wieder. Für die verschiedenen Grenzfälle der Koordination, die den Koordinationszahlen 3, 4 bzw. 5 entsprechen, werden aufgrund dieser Beziehungen die Abstandsverhältnisse diskutiert.

Einleitung

Niedrige Symmetrie und stark verschiedene Abstände zwischen Zentralatom und Sauerstoffatomen kennzeichnen die Sauerstoffkoordination um Antimon(III) und Tellur(IV) in Antimoniten und Telluriten, und entsprechendes gilt auch für die

niedrigeren Wertigkeitsstufen anderer schwerer Hauptgruppenelemente. Dabei kann die Anordnung der drei bis fünf kürzeren Bindungen aufgrund der Raumerfüllung eines nichtbindenden Elektronenpaares interpretiert werden, wobei diesem ein ähnlicher Raumbedarf wie einem O²⁻- oder F⁻-Ion zugeschrieben wird (1). Neben den drei bis fünf nächsten Sauerstoffatomen müssen jedoch noch weitere, die sich in größerem Abstand zum Zentralatom befinden, zu dessen Koordination gerechnet werden. Dies ergibt sich schon aus den Abständen, deren Werte zwischen den Längen der kürzeren Bindungen, die für Sb(III) und Te(IV) zwischen 1,8 und 2,3 Å liegen, und den van der Waals-Abständen von ca. 3,6 Å (2) praktisch beliebige Werte annehmen können. Alcock (3) hat diese längeren Atomabstände als sekundäre Bindungen aufgefaßt und ausgeführt, daß sich die Koordination am Zentralatom bei ihrer Berücksichtigung auf deformierte regelmäßige Koordinationspolyeder zurückführen läßt. Brown (4) diskutiert Anordnungen, die

sich von einem Oktaeder ableiten lassen und unterscheidet je nach der Verteilung der längeren und kürzeren Atomabstände verschiedene Fälle. Für die Gesamtheit der Bindungsabstände gilt die Regel, daß die Bindungsstärken, wenn sie in geeigneter Weise als Funktion der Bindungsabstände dargestellt werden, sich jeweils in guter Näherung zur Wertigkeit des jeweiligen Zentralatoms aufsummieren. Die Bindungsstärke s wird dabei gemäß

$$s = \left(\frac{R}{R_1}\right)^{-N} \quad (1)$$

mit der Bindungslänge verknüpft, wobei R_1 die Länge einer Bindung der Stärke 1 darstellt. Dieser Zusammenhang ist hier in der etwas vereinfachten Form angegeben, wie sie Brown und Wu (5) benutzen; vgl. dort auch andere mögliche Darstellungen des Zusammenhanges zwischen Bindungslänge und Bindungsstärke. Brown (4) macht daneben die sehr bemerkenswerte Feststellung, daß die Bindungen allgemein umso länger sind, je kürzer der Abstand zwischen einem weiteren Sauerstoffatom in *trans*-Stellung zur Bindung und dem Zentralatom ist und umgekehrt. Diese Regel, die nur im Sinne einer Korrelation, nicht im Sinne eines strengen Zusammenhanges gilt, wird im folgenden für die Koordination um Antimon(III) und Tellur(IV) in Antimoniten und Telluriten näher erörtert. Zum Teil sind auch die I-O-Koordinationsverhältnisse in Iodaten(V) zum Vergleich herangezogen, in denen jedoch durchweg nur drei kurze Iod-Sauerstoff-Abstände auftreten.

Im folgenden sind bei den Tellur- und Iodverbindungen diejenigen Kristallstrukturuntersuchungen getrennt ausgewertet, bei denen die Standardabweichungen der Atomabstände einen Wert von $\pm 0,03 \text{ \AA}$ überschreiten oder nicht bzw. nicht vollständig spezifiziert sind. Bei der

Auswertung zu Gl. (2) wurden diese Daten nicht verwendet. Diese Unterscheidung unterblieb bei den insgesamt viel weniger zahlreichen Strukturuntersuchungen von Antimon(III)-Verbindungen. Strukturdaten folgender Verbindungen wurden ausgewertet:

1. Antimonverbindungen

α -Sb₂O₃ (6), β -Sb₂O₃ (7), α -Sb₂O₄ (8), KSb₃O₅ (9), MgSb₂O₄ (10), VOSb₂O₄ (11), α -Sb₅O₇I (12), Sb₄O₄(OH)₂(NO₃)₂ (13), SbPO₄ (14), SbO(H₂PO₄) · H₂O (15), Sb₈O₇(SO₄)₂ (16), Sb₄O₅(OH)ClO₄ · $\frac{1}{2}$ H₂O (17).

2. Tellurverbindungen

a. Standardabweichungen der Abstände kleiner als 0,03 Å:

α -TeO₂ (18), β -TeO₂ (19), Te₂O₅ (20), Te₄O₉ (21), H₂Te₂O₆ (22), K₂Te₄O₁₂ (23), K₂TeO₃ · 3H₂O (24), (NH₄)₂Te₂O₅ · 2H₂O (25), MgTe₂O₅ (26), CaTe₃O₈ (27), CaTeO₂CO₃ (28), BaTeO₃(I) (29, 30), BaTeO₃(II) (30), BaTe₂O₆ (31), BaTeO₃ · H₂O (32), Co₆Te₅O₁₆ (33), Co₃Te₂O₆(OH)₂ (34), CuTeO₃ (35), Hochdruck-CuTeO₃ (36), CuTe₂O₅ (37), CuTeO₃ · 2H₂O (38), Cu(NH₃)TeO₃ · H₂O (39), Al₂(OH)₂TeO₃SO₄ (40), Cr₂Te₄O₁₁ (41), Fe₂TeO₅ (42), FeTeO₃(OH) · H₂O (43), Fe(OH)(Te₂O₅) (44), β -TeVO₄ (45), Te₈O₁₀(PO₄)₄ (46), Te₂V₂O₉ (47), Te₂O₃(SO₄) (48), MoTe₂O₇ (49).

b. Standardabweichungen größer als 0,03 Å oder nicht (vollständig) spezifiziert:

Li₂TeO₃ (50), CoTeO₃ (51), Ni₃Te₂O₈(OH)₂ (34), ZnTeO₃ (52), Zn₂Te₃O₈ (53), Fe₂Te₃O₉ (42), Fe₂Te₄O₁₁ (54), Fe₂(TeO₃)₃ · xH₂O (55), Te₂O₃(HPO₄) (56), UTeO₅ (57), NaVTeO₅ (58).

3. Iodverbindungen

a. Standardabweichungen der Abstände kleiner als 0,03 Å:

HI₃O₈ (59), α -LiIO₃ (60), β -LiIO₃ (61),

$\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ (62), $\alpha\text{-RbIO}_3$ (63), $(\text{NH}_4)\text{IO}_3$ (64), $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (65), $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (66), $\text{Ni}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (67), $\alpha\text{-Cu}(\text{IO}_3)_2$ (68), $3\text{Cu}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (69), $\text{Al}(\text{IO}_3)_2 \text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (70), $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6][\text{IO}_3]_2$ $[\text{H}_2\text{O}_6] \cdot \text{HIO}_3$ (71), $\text{Nd}(\text{IO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (72), $\text{Zr}(\text{IO}_3)_4$ (73).

b. Standardabweichungen größer als 0,03 Å:

I_2O_5 (74), CuIO_3OH (75), FeI_3O_9 (76), $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$ (77), $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (78).

Definition der *trans*-Stellung

Soweit sich das jeweilige Koordinationspolyeder auf ein Oktaeder zurückführen läßt, ist die *trans*-Stellung zweier Sauerstoffatome klar zu erkennen. In einigen Fällen finden sich jedoch Koordinationen, die sich nicht von einer oktaedrischen Anordnung ableiten lassen oder in denen nicht alle Eckatome des Oktaeders zu identifizieren sind. Die *trans*-Stellung läßt sich aber stets aufgrund der auftretenden O–X–O-Winkel definieren.

Alle bekannten Sauerstoffkoordinationen um Sb(III), Te(IV) und I(V) zeigen wenigstens drei kürzere Bindungen mit Bindungswinkeln, die nicht allzuweit von 90° abweichen, sich also zueinander in *cis*-Stellung befinden. Die *trans*-Winkel weichen z.T. erheblich von 180° ab. Für Tellurverbindungen fand Zemann (79), daß die jeweils viert nächsten Sauerstoffatome—weitgehend unabhängig von ihrem Abstand zum Zentralatom—mit einer der kurzen Bindungen O–Te–O-Winkel bilden, die in der Nähe von 160° liegen. Galy *et al.* (1), Alcock (3) und Brown (4) geben weitere Zusammenstellungen entsprechender Werte. In allen Fällen ist die Streuung der Winkel beträchtlich; Abweichungen der Größenordnung 10° vom jeweiligen Mittelwert sind nicht selten.

In den Abbildungen 1–3 sind die Häufigkeiten der größten Winkel dargestellt, welche die viert-, fünft- und sechstnächsten

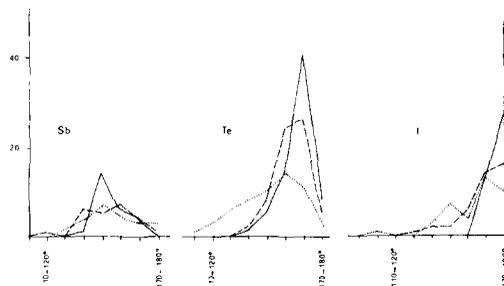


ABB. 1–3. Häufigkeit der größten Winkel, welche die viertnächsten (ausgezogene Linien), fünftnächsten (gestrichelt) und sechstnächsten (punktirt) Sauerstoffatome mit jeweils verschiedenen kurzen Bindungen in Sb(III)–O-, Te(IV)–O- bzw. I(V)–O-Koordinationspolyedern bilden.

Sauerstoffatome mit jeweils verschiedenen kurzen Bindungen bilden. Hierbei sind alle Sauerstoffatome in Abständen von weniger als 3,6 Å zum Zentralatom berücksichtigt. Charakteristisch ist die Häufung dieser Winkel in bestimmten Bereichen, insbesondere für die viertnächsten Sauerstoffatome. Aufgrund dieser Verteilungen werden Paare von Sauerstoffatomen im folgenden als *transständig* aufgefaßt, wenn der O–X–O-Winkel folgende Werte überschreitet; X = Sb: 130°; X = Te: 140°; X = I: 150°. Diese Festlegung ordnet jeden längeren X–O-Abstand eindeutig einem kürzeren zu.

Die Abstandskorrelationen *Transständiger* Sauerstoffatome

In den Abbildungen 4–6 sind die Atomabstände in Paaren *transständiger* Sauerstoffatome (R, R' mit $R \leq R'$) für alle Sb–O-Koordinationspolyeder sowie für die Te–O- bzw. I–O-Koordinationspolyeder mit Standardabweichungen der Abstände unter 0,03 Å dargestellt. Die Auswertung umfaßte bei den Antimonverbindungen 25, bei den Tellurverbindungen 47 und bei den Iodverbindungen 41 Koordinationspolyeder. In allen drei Fällen zeigen sich mehr

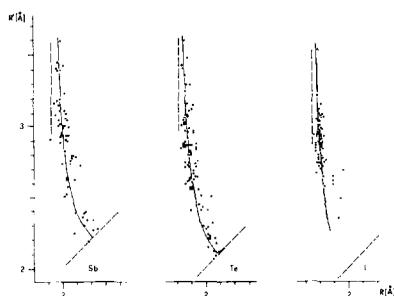


ABB. 4-6. Abstandskorrelationen der transständigen Sauerstoffatome in Sb(III)-O-, Te(IV)-O- bzw. I(V)-O-Koordinationspolyedern. Die Geraden $R = a$ und $R = R'$ sind mit eingezeichnet (gestrichelt).

oder weniger enge Korrelationen der Abstände. Die Iod-Sauerstoff-Koordination nimmt in zweifacher Hinsicht eine Sonderstellung ein: Am fünfwertigen Iod tritt nur die Koordinationszahl 3 auf, so daß sich die Werte überwiegend in einem verhältnismäßig engen Bereich (R' zwischen 2,6 und 3,4 Å) häufen. Hier ist die Korrelation verhältnismäßig eng, und die Streuung entspricht im wesentlichen den Bestimmungsfehlern. Die wenigen Wertepaare außerhalb dieses Bereichs (R' kleiner als 2,6 Å, entsprechend einer Annäherung an die Koordinationszahl 4) streuen stark und weichen zu höheren Werten von R ab.

TABELLE I

BINDUNGSABSTÄNDE UND -WINKEL FÜR DIE KOORDINATIONSZAHL 3 BZW. FALL (A)

	Abstände (Å)				Winkel (Grad)		
	$R(4)$	$R(1)$	$R(2)$	$R(3)$	(21)	(31)	(32)
Antimonverbindungen							
α -Sb ₂ O ₃ (6)	2,92	1,98	1,98	1,98	96	96	96
Sb ₄ O ₅ (OH)ClO ₄ · ½ H ₂ O, Sb (3) (17)	2,95	1,97	2,00	1,99	80	89	93
α -Sb ₅ O ₇ I, Sb (4) (12)	2,99	1,96	1,99	2,00	94	90	86
Sb (3)	3,04	1,96	1,96	2,03	89	86	87
Sb (5)	3,09	1,95	2,00	2,02	90	94	84
Tellurverbindungen							
BaTeO ₃ (II), Te (2) (30)	2,91	1,86	1,86	1,88	95	95	99
Fe ₂ Te ₃ O ₉ , Te (1) (42)	2,93	1,91	1,79	1,79	97	97	93
Ni ₃ Te ₂ O ₈ (OH) ₂ , Te (1) (34)	2,94	2,00	1,86	1,86	98	98	109
Cu(NH ₃)TeO ₃ · H ₂ O (39)	2,95	1,87	1,88	1,88	96	98	95
Co ₃ Te ₂ O ₆ (OH) ₂ , Te (2)	2,95	1,92	1,92	1,92	95	95	95
Fe ₂ Te ₃ O ₉ , Te (2) (42)	2,97	1,86	1,80	1,80	96	96	87
CuTeO ₃ · 2H ₂ O (38)	2,98	1,86	1,86	1,89	97	97	96
BaTeO ₃ · H ₂ O (32)	3,04	1,86	1,86	1,85	97	99	103
Li ₂ TeO ₃ (50)	3,19	1,85	1,87	1,93	101	99	100
BaTeO ₃ (II), Te (1) (30)	3,25	1,88	1,88	1,83	97	105	105
Te (3)	3,40	1,82	1,85	1,85	96	96	98
K ₂ TeO ₃ · 3H ₂ O (24)	3,87	1,85	1,85	1,85	102	98	98
Iodverbindungen							
Ce(IO ₃) ₄ · H ₂ O, I (1) (78)	2,91	1,83	1,81	1,83	99	96	100
[Al(OH ₂) ₆][IO ₃] ₂ [H ₂ O ₆] · HIO ₃ , I (5) (71)	2,96	1,77	1,87	1,80	96	101	102
KH(IO ₃) ₂ , I (1) (62)	3,00	1,80	1,82	1,80	102	101	102
Al(IO ₃) ₂ NO ₃ · 6H ₂ O (70)	3,02	1,81	1,81	1,81	100	100	100

Notiz. Aufgeführt sind die Beispiele, in denen der viertkürzeste Abstand, $R(4)$, größer als 2,9 Å ist. (21) bezeichnet den Winkel zwischen $R(2)$ und $R(1)$ usw. Die Koordinationspolyeder sind nach steigenden Werten für $R(4)$ geordnet.

Abstandskorrelationen solcher Art sind auch in anderen Fällen bekannt, z.B. für die linearen I · · · I-I-Anordnungen in Polyiodiden (80) oder für die transständigen Sb-Cl-Abstände in Chlorokomplexen des dreiwertigen Antimons (81). Derartige Korrelationen können durch verschiedene Funktionen angenähert werden (80, 82); Hyperbeln der Form

$$(R - a) \cdot (R' - a) = c \quad (2)$$

stellen befriedigende Näherungen dar. Entsprechende Kurven sind in den Abbildungen mit eingezeichnet. Die Parameter a wurden so gewählt, daß sich für die c -Werte die kleinsten Summen der Abweichungsquadrate vom jeweiligen Mittel ergaben. Dabei resultierten folgende Werte:

	Sb(III)	Te(IV)	I(V)
$a(\text{Å})$	1,921	1,815	1,758
$c(\text{Å}^2)$	0,083	0,079	0,058

Mit diesen Parametern gibt Gl. (2) die Bindungslänge R als Funktion des transständigen Atomabstandes R' im Mittel auf $\pm 0,04$ Å wieder. Die umgekehrte Rechnung gestattet dagegen wegen der Streuung der Werte und der starken Steigung der Kurven keine Aussagen. Gl. (2) beschreibt damit näherungsweise die Verlängerung der X-O-Bindung bei Annäherung eines transständigen Sauerstoffatoms. Die Streuung der beobachteten Werte überschreitet dabei deutlich die Bestimmungsfehler der zugrundeliegenden Atomabstände. Demnach übt der Abstand des jeweils transständigen Sauerstoffatoms zwar einen wesentlichen Einfluß auf die Bindungslänge aus, bestimmt sie aber keineswegs alleine, und Gl. (2) beschreibt diese lediglich in erster Näherung.

Folgerungen aus den Abstandskorrelationen

Bei der Einteilung der verschiedenen Koordinationen bzw. ihrer Grenzfälle hat

TABELLE II
BINDUNGSABSTÄNDE UND -WINKEL FÜR DIE KOORDINATIONSZAHL 4 BZW. FALL (B).

	Abstände (Å)				Winkel (Grad)					
	$R(1)$	$R(2)$	$R(3)$	$R(4)$	(21)	(31)	(32)	(41)	(42)	(43)
Antimonverbindungen										
KSb ₃ O ₅ , Sb (1) (9)	1,99	2,02	2,08	2,24	96	82	91	77	83	158
Sb ₃ O ₄ (OH) ₂ (NO ₃) ₂ , Sb (2) (13)	2,02	2,02	2,24	2,27	98	83	72	72	83	142
SbPO ₄ (14)	1,98	2,04	2,18	2,18	88	84	85	84	85	165
SbO(H ₂ PO ₄) · H ₂ O (15)	1,97	1,98	2,15	2,29	94	82	83	82	81	156
Tellurverbindungen:										
α-TeO ₂ (18)	1,88	1,88	2,12	2,12	103	84	88	88	84	168
Te ₄ O ₉ (21)	1,88	1,90	2,02	2,14	99	91	88	82	90	172
H ₂ Te ₂ O ₆ (22)	1,86	1,94	2,06	2,11	91	89	89	87	84	172
Co ₆ Te ₃ O ₁₆ , Te (4) (33)	1,89	1,92	2,06	2,06	113	81	83	81	83	151
β-TeVO ₄ (45)	1,87	1,85	2,02	2,20	95	78	95	70	91	147
Zn ₂ Te ₃ O ₈ , Te (1) (53)	1,83	1,83	2,10	2,10	106	84	93	93	84	175
Te ₂ O ₃ (HPO ₄), Te (2) (56)	1,88	1,83	2,05	2,09	95	83	88	86	95	168

Notiz. Zur Bezeichnung der Winkel vgl. Tabelle I. (21) sind Winkel zwischen kurzen, (31) bis (42) Winkel zwischen kurzen und mittellangen, (43) Winkel zwischen mittellangen Bindungen.

Brown (4) zugrundegelegt, daß kurzen Bindungen lange gegenüberstehen bzw. kurze Bindungen sich stets in *cis*-Stellung zueinander befinden, während längere Bindungen paarweise in *trans*-Stellung zueinander auftreten. Dies kann aufgrund der Abstandskorrelationen durch Aussagen über die Bindungslängen ergänzt werden. Dabei sind zwei Grenzfälle der Bindungslänge zu unterscheiden.

Kurze Bindungen, denen lange Atomabstände gegenüberstehen, sind im Grenzfall charakterisiert durch $R' \rightarrow \infty$ und $R \rightarrow a$. Im Festkörper ist nur eine mehr oder weniger unvollständige Annäherung an diesen Grenzfall und mithin $R \geq a$ zu erwarten. Der Grenzfall selbst kennzeichnet die Bindungslänge in einer hypothetischen völlig isolierten XO_3 -Gruppe beim Fehlen der Sauerstoffatome in größerem Abstand. Diese Bindungslänge kann ganz unabhängig von den Abstandskorrelationen auch nach Gl. (1) abgeschätzt werden. Für untereinander äquivalente Bindungen ist die Bindungsstärke nach Brown (4) definiert als Wertigkeit/

Koordinationszahl, beträgt also in XO_3 -Gruppen für $X = Sb(III)$ 1, für $X = Te(IV)$ 4/3 und für $X = I(V)$ 5/3. Mit den für Gl. (1) angegebenen Parametern (4, 5) errechnen sich daraus die Bindungslängen an $Sb(III)$ zu 1,910, an $Te(IV)$ zu 1,813 und an $I(V)$ zu 1,756 Å. Diese Werte stimmen bemerkenswert gut mit denen überein, die durch die obige Extrapolation aus den Abstandskorrelationen erhalten wurden. Aus den Abstandskorrelationen ergibt sich auch, daß Koordinationszahlen kleiner als 3 nicht zu erwarten sind, da dies zu höheren Bindungsstärken mit Bindungslängen $R < a$ führen müßte. Für diesen Fall hat Gl. (2) jedoch keine Lösungen.

Mittellange Bindungen in *trans*-Stellung zueinander sind im Grenzfall in Paaren symmetrisch äquivalenter Bindungen verwirklicht. Dann ist $R = R' \approx a + \sqrt{c}$. Diese Werte betragen für Antimon 2,21 Å und für Tellur 2,10 Å. Für Iod, wo kein entsprechendes Beispiel bekannt ist, kann auf einen Wert von 2,00 Å extrapoliert werden. Nach Gl. (1) berechnen sich aus

TABELLE III
BINDUNGSABSTÄNDE UND -WINKEL FÜR DIE KOORDINATIONSZAHL 5 BZW. FALL (C)

	Bindungsabstände (Å)									
	R(1)	R(2)	R(3)	R(4)	R(5)					
$K_2Te_4O_{12}$ (23)	1,92	2,02	2,02	2,28	2,28					
$BaTe_2O_8$ (31)	1,83	2,13	2,13	2,13	2,13					
	Bindungswinkel (Grad)									
	kurz-mittellang (<i>cis</i>)				mittellang-mittellang					
					(<i>cis</i>)			(<i>trans</i>)		
	(21)	(31)	(41)	(51)	(32)	(42)	(53)	(54)	(43)	(52)
$K_2Te_4O_{12}$ (23)	81	81	84	84	83	81	81	110	160	160
$BaTe_2O_8$ (31)	83	83	83	83	91	88	88	91	167	167

Notiz. Zur Bezeichnung der Winkel vgl. Tabelle I.

diesen Abständen Bindungsstärken von 0,52 (Sb), 0,70 (Te) bzw. 0,93 (I). In den beiden ersten Fällen weichen die Summen der Bindungsstärken zweier mittellanger Bindungen nicht sehr stark von der Bindungsstärke einer kurzen Bindung ab, während für Iod der Unterschied mehr als 10% beträgt. Entsprechend findet man an Antimon bzw. Tellur gegebenenfalls kurze Bindungen jeweils durch ein Paar mittellanger ersetzt. Insgesamt ergeben sich folgende Grenzfälle der Koordination:

(A) Drei kurze Bindungen in *cis*-Stellung zueinander; pyramidale XO_3 -Gruppe mit X an der Spitze der Pyramide (\mathcal{C} -Konfiguration nach Brown (4)). Die Bindungslängen sollten hier größer als a sein, in dem Maße, wie es sich aus der Abstandskorrelation ergibt. Tabelle I enthält eine Zusammenstellung derjenigen Beispiele, die dem Grenzfall der kurzen Bindung am nächsten kommen, d.h. für die der viertkürzeste $X-O$ -Abstand die höchsten Werte (hier $> 2,9 \text{ \AA}$) aufweist.

(B) Zwei kurze und zwei mittellange Bindungen; *trans*-Stellung der letzteren und *cis*-Stellung der kurzen Bindungen zu allen anderen. Daraus ergibt sich die charakteristische Struktur der XO_4 -Gruppe, die von einer trigonalen Bipyramide mit einer unbesetzten äquatorialen Position abgeleitet werden kann, wobei die längeren Bindungen in die axialen Richtungen weisen (\mathcal{A} -Konfiguration nach Brown). Für die Längen der axialen Bindungen ist zu erwarten $R \approx a + \sqrt{c}$, für die der äquatorialen $R \approx a$. Tabelle II enthält die Beispiele, die dem Grenzfall $R = R'$ am nächsten kommen.

(C) Eine kurze und vier mittellange Bindungen, wobei die letzteren einander paarweise gegenüberstehen; dies entspricht einer pyramidalen XO_5 -Gruppe mit der kürzesten Bindung zur Pyramidenspitze (\mathcal{E} -Konfiguration nach Brown). Aus der Abstandskorrelation ergibt sich für die kurze Bindung $R \approx a$ (je nach den Abstands-

verhältnissen eines sechsten Sauerstoffatoms) und für die vier im Grenzfall gleichlangen Bindungen $R \approx a + \sqrt{c}$. Diese Koordination ist für Sauerstoffverbindungen bisher nur beim vierwertigen Tellur bekannt. Tabelle III gibt die Bindungslängen und -winkel für die zwei Beispiele wieder, die dem Grenzfall am nächsten kommen.

(D) Möglich erscheint noch eine Anordnung mit sechs mittellangen Bindungen, die zu einem deformierten Oktaeder führen sollte, da die Bindungswinkel von 180° abweichen. Als Bindungslänge ergibt sich im Grenzfall $R \approx a + \sqrt{c}$. Beispiele dieser Koordination sind nicht bekannt.

Anordnungen mit einer größeren Zahl von Bindungen kommen nicht in Betracht, da die Summen der Bindungsstärken dann in jedem Fall die Wertigkeit des Zentralatoms stark überschreiten müßten. Zwischen den genannten Grenzfällen sind alle Übergänge möglich. So stellt z.B. die stärker deformierte pyramidale Koordination in $K_2Te_4O_{12}$ (23) einen Übergang zwischen den Fällen (A) und (C) dar.

Bindungswinkel

Eine nähere Betrachtung der Bindungswinkel in den Tabellen I–III zeigt, daß diese nicht so sehr von der jeweiligen Koordinationsgeometrie abhängen, als vielmehr davon, ob es sich um Winkel zwischen kurzen und kurzen bzw. kurzen und mittellangen Bindungen usw. handelt. Die Winkel, an denen lange Atomabstände beteiligt sind, fallen ebenfalls in gewisse bevorzugte Bereiche, wie schon die Abbildungen 1–3 zeigen, streuen aber insgesamt sehr viel stärker und bleiben hier außer Betracht. Aus den Werten der Tabellen erhält man für die verschiedenen Fälle die folgenden Mittelwerte (Standardabweichungen für die jeweils letzten Stellen in Klammern):

	Koord.- zahl	kurz-kurz (<i>cis</i>)	kurz-mittellang (<i>cis</i>)	mittellang-mittellang	
				(<i>cis</i>)	(<i>trans</i>)
Sb	3	90(5)	—	—	—
	4	94(4)	82(5)	—	155(10)
Te	3	98(4)	—	—	—
	4	100(8)	86(5)	—	165(11)
	5	—	83(1)	89(9)	163(4)
I	3	100(8)	—	—	—

Die Werte der *cis*-Bindungswinkel weisen nicht auf eine allgemeine Abhängigkeit von der mittleren Bindungsstärke hin, wie sie vorgeschlagen worden ist (4), sondern zeigen deutliche Änderungen nur, wenn in einem Paar kurzer Bindungen eine zu einer mittellangen aufgeweitet wird. In den zahlreichen Fällen, die Übergänge zwischen kurzen und mittellangen Bindungen darstellen, fallen die Bindungswinkel in der Regel in den hierdurch bestimmten Bereich.

Danksagung

Ich danke Herrn Dipl.-Chem. Wolfgang Börner für seine Mitwirkung an der Auswertung der Literaturdaten und dem Hochschulrechenzentrum der Universität Frankfurt a.M. für Rechenzeit an der Univac 1108.

Literatur

- J. GALY, G. MEUNIER, S. ANDERSSON, UND A. ASTRÖM, *J. Solid State Chem.* **13**, 142 (1975).
- A. BONDI, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964).
- N. W. ALCOCK, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.* **15**, 1 (1972).
- I. D. BROWN, *J. Solid State Chem.* **11**, 214 (1974).
- I. D. BROWN UND K. K. WU, *Acta Crystallogr. B* **32**, 1957 (1976).
- C. SVENSSON, *Acta Crystallogr. B* **31**, 2016 (1975).
- C. SVENSSON, *Acta Crystallogr. B* **30**, 458 (1974).
- P. S. GOPALAKRISHNAN UND H. MANOHAR, *Cryst. Struct. Commun.* **4**, 203 (1975).
- J. P. SAUVAGE, P. MARAINE, UND G. PEREZ, *Rev. Chim. Miner.* **13**, 549 (1976).
- C. GIROUX-MARAINE UND G. PEREZ, *Rev. Chim. Miner.* **12**, 427 (1975).
- B. DARRIET, J. O. BOVIN, UND J. GALY, *J. Solid State Chem.* **19**, 805 (1976).
- V. KRÄMER, *Acta Crystallogr. B* **31**, 234 (1975).
- J. O. BOVIN, *Acta Chem. Scand. A* **28**, 267 (1974).
- B. KINBERGER, *Acta Chem. Scand.* **24**, 320 (1970).
- C. SÄRNSTRAND, *Acta Chem. Scand. A* **28**, 275 (1974).
- J. O. BOVIN, *Acta Crystallogr. B* **32**, 1771 (1976).
- J. O. BOVIN, *Acta Chem. Scand. A* **28**, 723 (1974).
- J. MAETZ, M. MÜLLNER, UND M. TRÖMEL, Jahresbericht des Instituts für Kernphysik Frankfurt a.M. IKF-35, 50 (1975).
- H. BEYER, *Z. Kristallogr.* **124**, 228 (1967).
- O. LINDQVIST UND J. MORET, *Acta Crystallogr. B* **29**, 643 (1973).
- O. LINDQVIST, W. MARK, UND J. MORET, *Acta Crystallogr. B* **31**, 1255 (1975).
- O. LINDQVIST UND J. MORET, *Acta Crystallogr. B* **29**, 956 (1973).
- F. DANIEL, J. MORET, M. MAURIN, UND E. PHILIPPOT, *Acta Crystallogr. B* **34**, 1782 (1978).
- G. B. JOHANSSON UND O. LINDQVIST, *Acta Crystallogr. B* **34**, 2959 (1978).
- G. B. JOHANSSON, *Acta Crystallogr. B* **34**, 2830 (1978).
- M. TRÖMEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **418**, 141 (1975).
- H. EFFENBERGER, J. ZEMANN, UND H. MAYER, *Amer. Miner.* **63**, 847 (1978).
- R. FISCHER, F. PERTLIK, UND J. ZEMANN, *Canad. Miner.* **13**, 383 (1975).
- F. FOLGER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **411**, 111 (1975).
- M. KOCÁK, C. PLATTE, UND M. TRÖMEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **453**, 93 (1979).
- M. KOCÁK, C. PLATTE, UND M. TRÖMEL, *Acta Crystallogr. B* **35**, 1439 (1979).
- B. R. NIELSEN, R. G. HAZELL, UND S. E. RASMUSSEN, *Acta Chem. Scand.* **25**, 3037 (1971).
- M. TRÖMEL UND T. SCHELLER, *Z. Anorg. Aug. Chem.* **427**, 229 (1976).
- G. PEREZ, F. LASSERRE, J. MORET, UND M. MAURIN, *J. Solid State Chem.* **17**, 143 (1976).

35. O. LINDQVIST, *Acta Chem. Scand.* **26**, 1423 (1972).
36. E. PHILIPPOT UND M. MAURIN, *Rev. Chim. Miner.* **13**, 162 (1976).
37. K. HANKE, V. KUPCIK, UND O. LINDQVIST, *Acta Crystallogr. B* **29**, 963 (1973).
38. H. EFFENBERGER, *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **24**, 287 (1977).
39. G. B. JOHANSSON UND O. LINDQVIST, *Acta Crystallogr. B* **33**, 2418 (1977).
40. G. B. JOHANSSON UND O. LINDQVIST, *Acta Crystallogr. B* **32**, 407 (1976).
41. G. MEUNIER, B. FRIT, UND J. GALY, *Acta Crystallogr. B* **32**, 175 (1976).
42. R. ASTIER, E. PHILIPPOT, J. MORET, UND M. MAURIN, *Rev. Chim. Miner.* **13**, 359 (1976).
43. G. DONNAY, J. M. STEWART, UND H. PRESTON, *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **14**, 27 (1970).
44. F. PERTLIK UND A. GIEREN, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 145 (1977).
45. G. MEUNIER, J. DARRIET, UND J. GALY, *J. Solid State Chem.* **6**, 67 (1973).
46. H. MAYER UND G. PUPP, *Z. Kristallogr.* **145**, 321 (1977).
47. J. DARRIET UND J. GALY, *Cryst. Struct. Commun.* **2**, 237 (1973).
48. G. B. JOHANSSON UND O. LINDQVIST, *Acta Crystallogr. B* **32**, 2720 (1976).
49. Y. ARNAUD, M. T. AVERBUCH-POUCHOT, A. DURIF, UND J. GUIDOT, *Acta Crystallogr. B* **32**, 1417 (1976).
50. F. FOLGER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **411**, 103 (1975).
51. K. KOHN, K. INOUE, A. HORIE, UND S. AKIMOTO, *J. Solid State Chem.* **18**, 27 (1976).
52. K. HANKE, *Naturwissenschaften* **54**, 199 (1967).
53. K. HANKE, *Naturwissenschaften* **53**, 273 (1966).
54. F. PERTLIK, *Tschermaks Miner. Petr. Mitt.* **18**, 39 (1972).
55. F. PERTLIK, *Tschermaks Miner. Petr. Mitt.* **18**, 157 (1972).
56. H. MAYER, *Z. Kristallogr.* **141**, 354 (1975).
57. G. MEUNIER UND J. GALY, *Acta Crystallogr. B* **29**, 1251 (1973).
58. J. DARRIET, G. GUILLAUME, K. A. WILHELMI, UND J. GALY, *Acta Chem. Scand.* **26**, 59 (1972).
59. Y. D. FEIKEMA UND A. VOS, *Acta Crystallogr.* **20**, 769 (1966).
60. J. L. DE BOER, F. VAN BOLHUIS, R. OLTHOF-HAZEKAMP, UND A. VOS, *Acta Crystallogr.* **21**, 841 (1966).
61. H. SCHULZ, *Acta Crystallogr. B* **29**, 2285 (1973).
62. G. KEMPER, A. VOS, UND H. M. RIETVELD, *Canad. J. Chem.* **50**, 1134 (1972).
63. N. W. ALCOCK, *Acta Crystallogr. B* **28**, 2783 (1972).
64. E. T. KEVE, S. C. ABRAHAMS, UND J. L. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.* **54**, 2556 (1971).
65. B. MOROSIN, J. G. BERGMAN, UND G. R. CRANE, *Acta Crystallogr. B* **29**, 1067 (1973).
66. A. M. MANOTTI LANFREDI, M. A. PELLINGHELLI, A. TIRIPICCHIO, UND M. TIRIPICCHIO CAMELLINI, *Acta Crystallogr. B* **28**, 679 (1972).
67. S. C. ABRAHAMS, J. L. BERNSTEIN, J. B. A. A. ELEMANS, UND G. C. VERSCHOOR, *J. Chem. Phys.* **59**, 2007 (1973).
68. R. LIMINGA, S. C. ABRAHAMS, UND J. L. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.* **62**, 4388 (1975).
69. S. GHOSE UND C. WAN, *Acta Crystallogr. B* **30**, 965 (1974).
70. P. D. CRADWICK UND A. S. DE ENDREDDY, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1926 (1975).
71. P. D. CRADWICK UND A. S. DE ENDREDDY, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 146 (1977).
72. R. LIMINGA, S. C. ABRAHAMS, UND J. L. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.* **62**, 755 (1975).
73. A. C. LARSON UND D. T. CROMER, *Acta Crystallogr.* **14**, 128 (1961).
74. K. SELTE UND A. KJEKSHUS, *Acta Chem. Scand.* **24**, 1912 (1970).
75. S. GHOSE, *Acta Crystallogr.* **15**, 1105 (1962).
76. M. JANSEN, *J. Solid State Chem.* **17**, 1 (1976).
77. D. T. CROMER UND A. C. LARSON, *Acta Crystallogr.* **9**, 1015 (1956).
78. J. A. IBERS UND D. T. CROMER, *Acta Crystallogr.* **11**, 794 (1958).
79. J. ZEMANN, *Monatsh. Chem.* **102**, 1209 (1971).
80. H. A. BENT, *Chem. Rev.* **68**, 587 (1968).
81. F. W. B. EINSTEIN UND A. C. MACGREGOR, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 778 (1974).
82. H. B. BÜRGI, *Angew. Chem.* **87**, 461 (1975).