

## Die Kristallstruktur von $\text{Ag}_2\text{TeO}_2(\text{OH})_4$

Von

**R. Fischer**

Aus dem Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Juli 1969)

Die Kristallstruktur von  $\text{Ag}_2\text{TeO}_2(\text{OH})_4$  wurde mit Hilfe von Einkristallmethoden bestimmt und nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Die Gitterparameter der Elementarzelle (Fdd 2 —  $\text{C}_{2v}^{19}$ ) betragen:  $a = 18,72$ ;  $b = 6,48$ ;  $c = 8,94$  Å. Mit allen beobachteten Reflexen wurde ein  $R$ -Wert von 8,50%, unter Einschluß der *Hamilton*-Reflexe ein  $R$ -Wert von 9,41% erhalten. Die Telluratome sind oktaedrisch von 6 Sauerstoffen umgeben, während die Silberatome stark verzerrt tetraedrisch von 4 Sauerstoffen umgeben sind. Zwei dieser „Tetraeder“ bilden mit einem dazwischenliegenden Oktaeder eine geometrische Einheit. Diese Einheiten sind über Sauerstoffe, die zu zwei verschiedenen „Tetraedern“ gehören, und über Wasserstoffbrücken zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft.

### *The Crystal Structure of $\text{Ag}_2\text{TeO}_2(\text{OH})_4$*

The crystal structure of  $\text{Ag}_2\text{TeO}_2(\text{OH})_4$  has been determined by single crystal X-ray methods and refined by the least squares method. The lattice parameters of the cell (Fdd 2 —  $\text{C}_{2v}^{19}$ ) are:  $a = 18.72$ ;  $b = 6.48$ ;  $c = 8.94$  Å. With all observed reflections an  $R$ -Value of 8.50% was obtained; if all *Hamilton*-reflections are included  $R = 9.41\%$ . The Te atoms are surrounded octahedrally by 6 oxygens, the 4 oxygens around the silver atoms form a distorted tetrahedron. Two of these “tetrahedra” form with an intermediate octahedron a geometric unit. These units are linked together to a three-dimensional structure by oxygens belonging to two different “tetrahedra” and by hydrogen bondings.

## Einleitung

Im Rahmen der von *J. Zemann* angeregten Untersuchungen zur Kristallchemie des Tellurs wurde die Kristallstruktur des rhombischen Silbertellurats, für die in der Literatur<sup>1-3</sup> die Formel  $\text{Ag}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$  angegeben wird, bearbeitet.

Die Strukturbestimmungen der Tellur(VI)-Säuren<sup>4</sup> liegen schon über 30 Jahre zurück, sind aber sehr ungenau. In keiner dieser Arbeiten konnten die Sauerstoffparameter berechnet werden. Den angegebenen Werten liegen nur geometrische Überlegungen zugrunde. Auch röntgenographische Untersuchungen organischer Ester der Polymetatellursäure<sup>5</sup>,  $\text{TeO}_4\text{R}_2$ , brachten keine verwertbaren Ergebnisse. Selbst eine neue Arbeit über das  $\beta\text{-TeO}_3$ <sup>6</sup> ergab nur ungefähre Lagen der Sauerstoffe und damit einen *B*-Wert von bloß 16%. Weiters sind einige Kaliumtellurate —  $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ <sup>7</sup>,  $\text{KTeO}(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>8</sup>,  $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ <sup>9</sup>,  $\text{K}_4[\text{Te}_2\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ <sup>10</sup> — untersucht worden. In allen diesen Arbeiten wurde um Tellur eine oktaedrische Sauerstoffkoordination gefunden, was auch für die Kristallstruktur von  $\text{Hg}_3\text{TeO}_6$ <sup>11</sup> gilt. In einer weiteren Arbeit<sup>12</sup> wird schon das Problem der Verknüpfung der Oktaeder aufgeworfen. Eine Polymerisation der  $\text{TeO}_6$ -Oktaeder über Kanten<sup>9</sup> oder Ecken<sup>7</sup> zu Kettenverbänden ist möglich. In der Verbindung  $\text{K}_4[\text{Te}_2\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ <sup>10</sup> hingegen führt die Kantenverknüpfung nur bis zur Dimerisation. Als verlässlichster Wert für den mittleren Te—O-Abstand in einem  $\text{TeO}_6$ -Oktaeder erscheint etwa 1,94 Å.

Das Problem bei dem in dieser Arbeit untersuchten Disilbertellurat bestand nun darin zu erfahren, ob auch hier Te—O-Oktaeder vorliegen und ob diese Oktaeder isoliert oder polymerisiert sind. Weiters sollte geklärt werden, welche chemische Formel — bedingt durch die Anordnung der Wasserstoffe — der Verbindung zugeschrieben werden soll. Schließlich war es interessant, die Koordination um Silber zu bestimmen,

<sup>1</sup> *A. Gutbier*, *Z. anorg. Chem.* **31**, 340 (1902).

<sup>2</sup> *E. B. Hutchins, Jr.*, *J. Amer. Chem. Soc.* **27**, 1157 (1905).

<sup>3</sup> *T. B. Styunkel*, *Z. A. Mikhaleva* und *I. A. Vershinina*, *J. Neorg. Chim. [russ.]* **7**, 1469 (1962).

<sup>4</sup> *L. M. Kircckpatrick* und *L. Pauling*, *Z. Krist.* **63**, 502 (1926); *B. Gossner* und *O. Kraus*, *Z. Krist.* **88**, 298 (1934); *L. Passerini* und *M. A. Roller*, *Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend.* (6) **21**, 364 (1935); *L. Pauling*, *Z. Krist.* **91**, 367 (1935).

<sup>5</sup> *M. Mathieu* und *C. Stora*, *C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci.* **209**, 834 (1939).

<sup>6</sup> *D. Dumora* und *P. Hagenmuller*, *C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci.* **266**, 276 (1968).

<sup>7</sup> *P. Lammers* und *J. Zemann*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **334**, 221 (1965).

<sup>8</sup> *S. Raman*, *Inorg. Chem.* **3**, 634 (1964).

<sup>9</sup> *P. Lammers*, *Naturwiss.* **51**, 552 (1964).

<sup>10</sup> *O. Lindquist* und *G. Lundgren*, *Acta chem. Scand.* **20**, 2138 (1966).

<sup>11</sup> *M. T. Falqui*, *Ricerca Sci., Rend.* **A 3**, 627 (1963).

<sup>12</sup> *J. Zemann*, *Chemické Zvesti* **19**, 236 (1965).

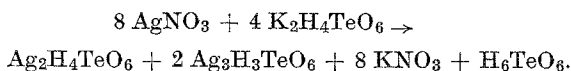
da für Silber die verschiedensten Koordinationszahlen und -polyeder bekannt sind.

### Experimenteller Teil

Die Darstellung des  $\text{Ag}_2\text{TeO}_2(\text{OH})_4$  ist bereits von *Hutchins*<sup>2</sup> und *Gutbier*<sup>1</sup> beschrieben, doch entstehen bei Zugabe von  $\text{AgNO}_3$ -Lösung zu einer konz. Lösung von Kaliumtellurat, die ein wenig freie Essigsäure enthält, keine Kristalle. Auch nach einer neuen Arbeit<sup>3</sup> konnte nur ein amorpher Niederschlag erhalten werden. In Abwandlung der letztgenannten Darstellungsvorschrift gelang es hingegen, hinreichend gute Kristalle zu erhalten, wenn man etwa 100 ml 0,2*m*-Tellursäure mit einem Kaliumacetat—Essigsäure-Puffer vorlegt und zu dieser Mischung im Dunkeln über 24 Stdn. 100 ml 0,2*m*- $\text{AgNO}_3$ -Lösung zutropfen läßt. Nach der stöchiometrischen Gleichung



bedeutet dies einen Überschuß an Tellursäure; dieser verhindert jedoch die Mitausfällung des Trisilbersalzes:



Diese letzte Reaktion wird auch durch die Pufferung zurückgedrängt. Die Kristalle von  $\text{Ag}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$  wurden aus der Mutterlauge und dem wenigstens zum Teil kristallinen Niederschlag isoliert, mit essigsauerm Wasser gewaschen und im Dunkeln bei etwa 60° C getrocknet. Während die Kristalle relativ gut lichtbeständig sind (sie zeigten während der Röntgenaufnahmen keine merklichen Veränderungen), wird das Pulver — besonders an seiner Oberfläche — rasch grauschwarz. Zur Strukturbestimmung fanden steil pyramidal geformte Einkristalle, die nach obiger Methode hergestellt worden waren, Verwendung. Für die Ermittlung der Intensitäten standen Weißenberg-Aufnahmen ( $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) der 0. bis 3. Schicht um [001] und Precession-Aufnahmen ( $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung) des Äquators um [010] zur Verfügung. Das Sammeln der Daten erfolgte in beiden Fällen mittels integrierender Kameras der Firma Enraf-Nonius. Die Intensitätswerte werden photometrisch mit Hilfe eines umgebauten Linearphotometers der Fa. Hilger & Watts und eines integrierenden Flying-Spot-Photometers der Fa. Joyce, Löbl & Co. bestimmt. Es zeigten sich bei den nach beiden Verfahren photometrierten Werten keine bedeutenden Unterschiede. Die Intensitäten wurden auf *Lorentz*-Polarisationsfaktoren korrigiert.

Die Rechenarbeiten wurden auf den Elektronischen Datenverarbeitungs-maschinen IBM 7040, IBM 1620 und IBM 360/44 unter Verwendung folgender Programme ausgeführt:

Korrektur für *Lorentz*-Polarisationsfaktor (*Davo* und *Preciosa*, *P. Süße*, *H. Bärnighausen*);

Strukturfaktorberechnung (*Acsfaut*, *V. Kupcik*);

Fourier-Summationen (*Doris*, *P. Süße*);

Verfeinerung der Parameter nach der Methode der kleinsten Quadrate (*Mizy*: *V. Kupcik*, *R. Fischer*, *F. Stewner*);

Atomabstände (*Dist*, *M. v. Mertens*);

Polyederwinkel (*Wink*, *V. Kupcik*, *R. Fischer*).

Sämtliche Programme sind vom Autor modifiziert worden.

## Strukturbestimmung

Aus den Weißenberg- sowie Precession-Aufnahmen wurde nach den systematischen Auslöschungen

$$hkl \quad h + k, k + l, l + h = 2n$$

$$hk0 \quad h, k = 2n$$

$$h0l \quad l + h = 4n$$

$$0kl \quad k + l = 4n$$

$$h00 \quad h = 4n$$

$$0k0 \quad k = 4n$$

$$00l \quad l = 4n$$

eindeutig auf die Raumgruppe Fdd 2 —  $C_{2v}^{19}$  geschlossen. Aus einer *Patterson*-Projektion senkrecht auf (001) konnten ziemlich gut die  $x$ - und  $y$ -Parameter der schweren Atome gefunden werden. Die zweite *Patterson*-Projektion [senkrecht auf (010)] lieferte die dazugehörigen  $z$ -Parameter. Die Schweratome allein ergaben einen  $R$ -Wert von 27%. Aus *Fourier*-Projektionen senkrecht (001) wurden nach einigen Vorschlägen die annähernden Sauerstoffparameter gefunden. Mit den aus diesen Projektionen erhaltenen Parametern als Ausgangswerten wurde eine Strukturverfeinerung mit dem Least-Squares-Verfahren durchgeführt. Die Atomformamplituden wurden den International Tables<sup>13</sup> entnommen. Nach einigen Verfeinerungszyklen, wobei die Angleichungsfaktoren der einzelnen Schichten, die Atomkoordinaten und fünf individuelle isotrope Temperaturfaktoren variiert wurden, konnte für 177 voneinander unabhängige, beobachtete Reflexe ein Zuverlässigkeitsindex von 8,5%, unter Einschluß der 13 *Hamilton*-Reflexe ein solcher von 9,4% erreicht werden. Tab. 1 stellt beobachtete bzw. *Hamilton*-Werte und berechnete

Tabelle 1. Atomparameter und Temperaturkoeffizienten für  $Ag_2TeO_2(OH_4)$ . Raumgruppe Fdd2 —  $C_{2v}^{19}$

Atom	Position	$x$	$\sigma(x)$	$y$	$\sigma(y)$	$z$	$\sigma(z)$	$B$	$\sigma(B)$
Te	8(a)	0,0		0,0		0,0		—0,72	0,10
Ag	16(b)	0,0798	0,0002	0,5279	0,0007	0,9822	0,0020	—0,60	0,09
O(1)	16(b)	0,0401	0,0029	0,8153	0,0086	0,8489	0,0107	—1,20	1,20
O(2)	16(b)	0,0458	0,0032	0,8327	0,0113	0,1376	0,0123	—0,68	1,11
O(3)	16(b)	0,0851	0,0025	0,1860	0,0070	0,0037	0,0133	—1,00	0,79

<sup>13</sup> Internat. Tables for X-ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, Vol. 2, 1962.

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Struktur Faktoren von  $\text{Ag}_2\text{TeO}_2(\text{OH})_4$ 

$h$	$k$	$l$	$ F_{\text{beob.}} $	$ F_{\text{ber.}} $	$h$	$k$	$l$	$ F_{\text{beob.}} $	$ F_{\text{ber.}} $
4	0	0	103	127	19	1	1	545	520
8	0	0	194	196	21	1	1	343	334
12	0	0	721	754	1	3	1	238	215
16	0	0	36	155*	3	3	1	273	279
20	0	0	36	26*	5	3	1	489	546
24	0	0	313	364	7	3	1	529	574
28	0	0	111	151	9	3	1	404	400
2	2	0	441	536	11	3	1	111	105
4	2	0	97	119	13	3	1	92	56
6	2	0	159	164	15	3	1	286	242
8	2	0	308	300	17	3	1	444	421
10	2	0	511	506	19	3	1	449	484
12	2	0	36	29*	21	3	1	284	314
14	2	0	725	680	1	5	1	179	173
16	2	0	288	253	3	5	1	295	323
18	2	0	36	55*	5	5	1	414	406
20	2	0	36	63*	7	5	1	392	394
22	2	0	258	236	9	5	1	364	344
0	4	0	595	680	11	5	1	254	224
2	4	0	281	291	13	5	1	173	112
4	4	0	133	132	15	5	1	260	253
6	4	0	146	164	17	5	1	334	366
8	4	0	95	90	1	7	1	145	140
10	4	0	207	201	3	7	1	356	377
12	4	0	667	670	5	7	1	323	333
14	4	0	137	97	7	7	1	338	309
16	4	0	284	243	9	7	1	315	316
2	6	0	488	518	11	7	1	174	212
4	6	0	356	352	2	0	2	690	718
6	6	0	36	40*	6	0	2	364	377
8	6	0	358	349	10	0	2	580	549
10	6	0	318	306	14	0	2	762	705
12	6	0	85	97	18	0	2	194	187
14	6	0	451	396	22	0	2	306	316
16	6	0	363	406	26	0	2	303	269
0	8	0	339	247	0	2	2	708	878+
2	8	0	354	332	2	2	2	281	255
4	8	0	230	246	4	2	2	174	157
1	1	1	103	110	6	2	2	63	54
3	1	1	237	254	8	2	2	94	77
5	1	1	497	602	10	2	2	198	198
7	1	1	524	599	12	2	2	656	695
9	1	1	332	287	14	2	2	149	131
11	1	1	85	74	16	2	2	271	249
13	1	1	163	110	18	2	2	28	36*
15	1	1	94	91	20	2	2	77	68
17	1	1	458	397	2	4	2	602	528

Fortsetzung (Tabelle 2)

$h$	$k$	$l$	$ F_{\text{beob.}} $	$ F_{\text{ber.}} $	$h$	$k$	$l$	$ F_{\text{beob.}} $	$ F_{\text{ber.}} $
4	4	2	238	221	9	5	3	421	411
6	4	2	136	102	11	5	3	153	138
8	4	2	231	206	13	5	3	7	81*
10	4	2	413	407	15	5	3	309	316
12	4	2	164	81	17	5	3	316	304
14	4	2	549	541	1	7	3	224	206
16	4	2	235	258	3	7	3	264	218
18	4	2	78	57	5	7	3	376	351
0	6	2	621	539	7	7	3	380	354
2	6	2	408	357	9	7	3	326	309
4	6	2	198	181	0	0	4	673	755
6	6	2	28	60*	4	0	4	82	101
8	6	2	151	154	8	0	4	188	128
10	6	2	379	379	12	0	4	722	675
12	6	2	532	542	16	0	4	211	186
14	6	2	230	271	20	0	4	37	71*
2	8	2	299	319	24	0	4	300	279
1	1	3	168	231	28	0	4	120	131
3	1	3	194	196	2	0	6	532	532
5	1	3	432	508	6	0	6	209	218
7	1	3	484	587	10	0	6	328	309
9	1	3	293	351	14	0	6	378	358
11	1	3	57	45	18	0	6	37	94*
13	1	3	93	111	22	0	6	245	211
15	1	3	218	188	26	0	6	256	236
17	1	3	416	391	0	0	8	492	537
19	1	3	465	469	4	0	8	191	178
21	1	3	335	339	8	0	8	168	153
1	3	3	194	185	12	0	8	375	362
3	3	3	297	293	16	0	8	159	147
5	3	3	531	559	20	0	8	37	130*
7	3	3	492	532	24	0	8	245	239
9	3	3	253	236	2	0	10	238	244
11	3	3	181	189	6	0	10	170	172
13	3	3	192	174	10	0	10	277	255
15	3	3	142	126	14	0	10	262	261
17	3	3	437	427	0	0	12	247	256
19	3	3	493	494	4	0	12	167	152
21	3	3	357	360	8	0	12	147	155
1	5	3	7	74*	12	0	12	209	225
3	5	3	419	389	16	0	12	114	124
5	5	3	411	370	2	0	14	173	183
7	5	3	417	382					

Strukturfaktoren gegenüber. Die mit Stern gekennzeichneten Reflexe wurden nicht beobachtet, der mit Kreuzchen markierte Reflex wurde nicht in die Least-Squares-Rechnung einbezogen. Die letzten Verschiebungen der Ortsparameter lagen weit unter den Werten der Standardab-

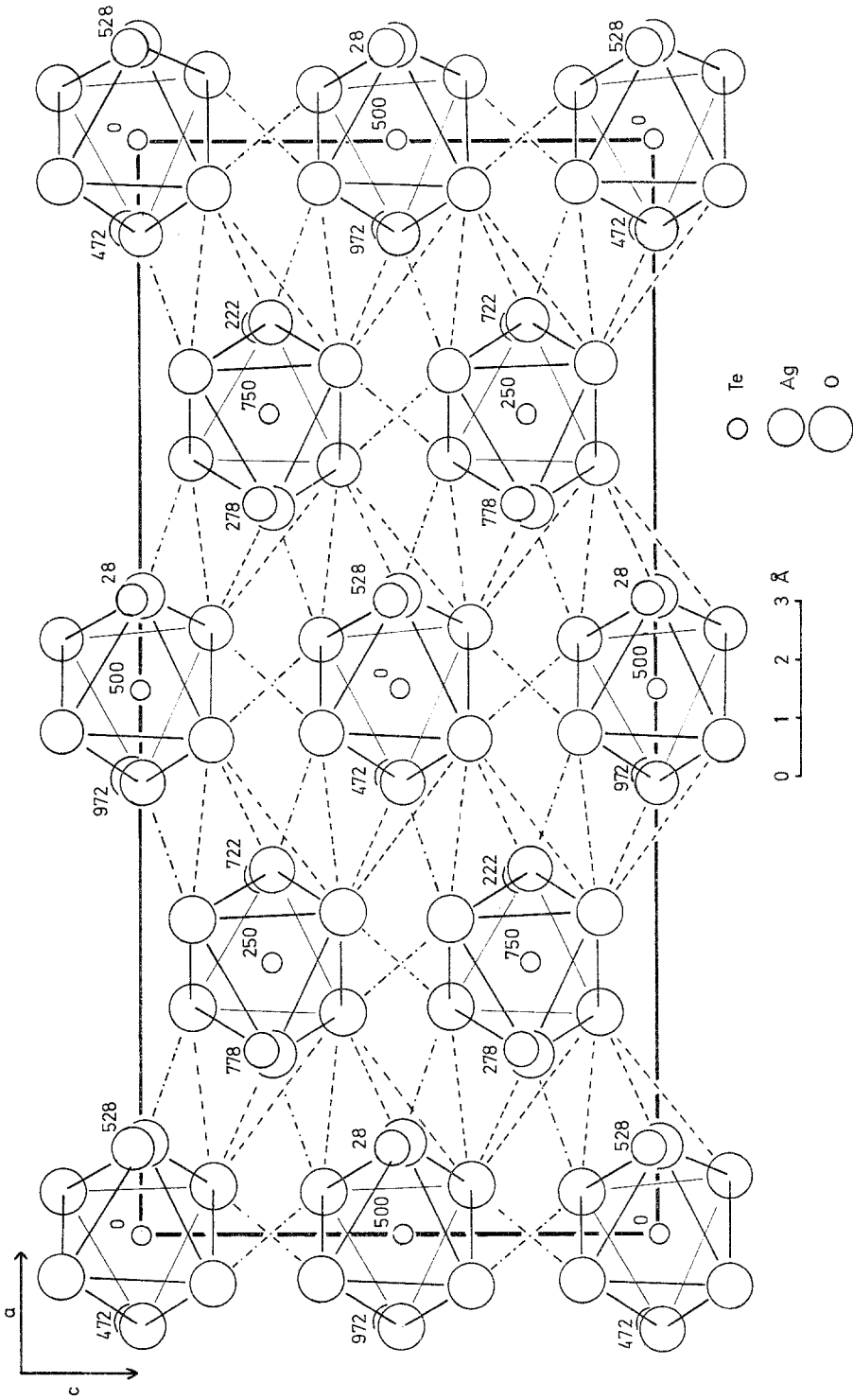


Abb. 1. Kristallstruktur von  $\text{Ag}_5\text{TeO}_2(\text{OH})_4$ , projiziert auf die (010)-Ebene, mit eingezeichneten Koordinationspolyedern und H-Brücken

weichungen. Die endgültigen Atomparameter mit Standardabweichungen zeigt Tab. 2.

### Strukturbeschreibung

Abb. 1 zeigt eine Projektion entlang der *b*-Achse. Die Telluratome sind fast unverzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Diese Umgebung war zu erwarten, da alle bisher bekannten Tellurate diese Koordination aufweisen. Tab. 3 gibt die interatomaren Abstände und

Tabelle 3. Interatomare Abstände [Å] und Winkel im Tellur-  
oktaeder

Te—O(1)	1,954 ± 0,077 (2x)
—O(2)	1,850 ± 0,089 (2x)
—O(3)	1,997 ± 0,047 (2x)
O(1)—O(1')	2,826 ± 0,078
—O(2)	2,585 ± 0,146
—O(2')	2,659 ± 0,119
—O(3)	2,900 ± 0,097
—O(3')	2,721 ± 0,099

Nächster Abstand Te—Ag 3,41.

Nächster Abstand zu weiteren Sauerstoffen 3,80.

O(1)—Te—O(1')	92,6° ± 3,2
—O(2)	85,6° ± 3,6
—O(2')	175,0° ± 7,5
—O(3)	94,3° ± 3,0
—O(3')	87,0° ± 3,0
O(1')—Te—O(2)	175,0° ± 7,5
—O(2')	85,6° ± 3,6
—O(3)	87,0° ± 3,0
—O(3')	94,0° ± 3,0
O(2)—Te—O(2')	96,6° ± 3,9
—O(3)	88,5° ± 3,2
—O(3')	90,3° ± 3,2
O(2')—Te—O(3)	90,3° ± 3,2
—O(3')	88,5° ± 3,2
O(3)—Te—O(3')	178,1° ± 6,4

Winkel an. Die Abb. 2 zeigt das Koordinationspolyeder. In einer Abhandlung von *Lammers* und *Zemann*<sup>7</sup> wird der Strukturtyp von  $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$  beschrieben. Die in dieser Verbindung auftretenden schwach gestauchten  $\text{Te}(\text{O},\text{OH})_6$ -Oktaeder haben Kantenlängen von 1,84 bis 1,89 Å, die O—O-Abstände liegen zwischen 2,64 und 2,67 Å. *Lindquist* und *Lundgren*<sup>10</sup> untersuchten ein weiteres Kaliumtellurat(VI), in dem auch in den dimeren  $\text{Te}_2\text{O}_6(\text{OH})_4^{2-}$ -Ionen zwei Te—O-Oktaeder auf-



treten. In diesen konnten jedoch zwei verschiedene Te—O-Abstände (1,99—2,03; 1,86—1,89 Å) bestimmt werden. Auch bei einem weiteren

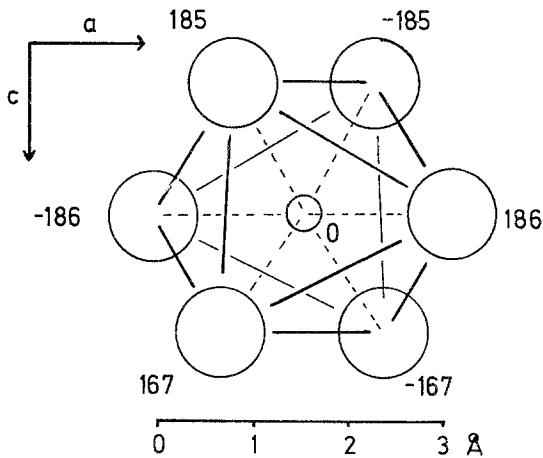


Abb. 2. Koordinationsoktaeder um Tellur, mit eingezeichneten Polyederkanten und Bindungen

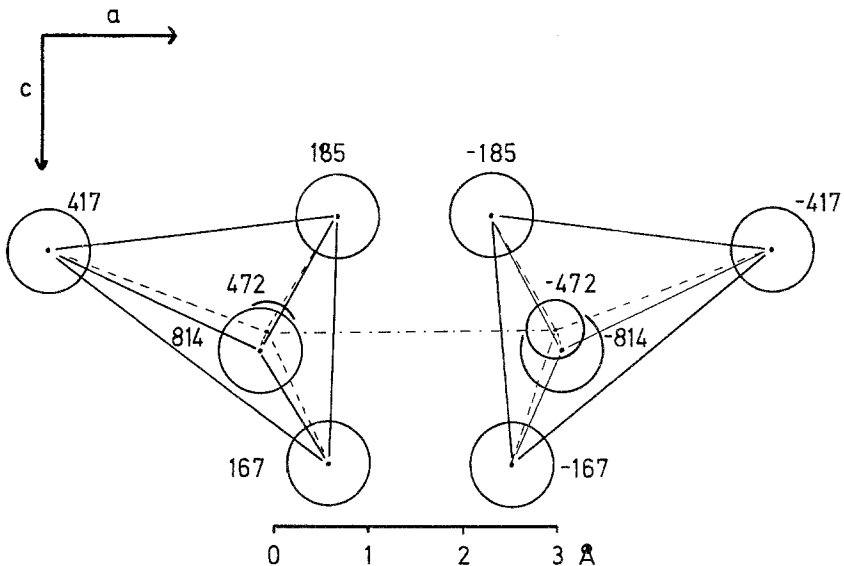


Abb. 3. Koordinationsfigur  $\text{Ag}_2\text{O}_8$ , mit eingezeichneten „Tetraeder“-Kanten und Bindungen

Kaliumtellurat(VI)<sup>8</sup> treten zwei Gruppen von Te—O-Abständen auf (1,93 und 1,83 Å). Es wird angenommen, daß der längere Abstand zu Te—OH, der kürzere zu Te—O gehört. Im kubischen  $\text{Hg}_3\text{TeO}_6$ <sup>11</sup> sind

alle sechs Te—O-Abstände gleich und betragen 1,98 Å. Bei den Kaliumtelluraten sind immer zwei oder mehrere Oktaeder über Sauerstoffe polymerisiert, während die Oktaeder beim Quecksilbertellurat isoliert auftreten. Auch beim Silbertellurat treten nur monomere Oktaeder auf.

Die Silberatome haben eine Viererkoordination von Sauerstoffen, die einem stark verzerrten Tetraeder entspricht, wie dies Abb. 3 zeigt. Tab. 4

Tabelle 4. Interatomare Abstände [Å] und Winkel im Silber-„Tetraeder“

---

Ag—O(1)	2,335 ± 0,069
—O(2)	2,501 ± 0,086
—O(3)	2,225 ± 0,047
—O(2')	2,495 ± 0,069

Abstand zum nächsten Telluratom 3,41.

Abstände zu nächsten Silberatomen 3,03 (1 *x*) und 3,23 (2 *x*).

Nächster Abstand zu weiteren Sauerstoffen 3,38.

O(1)—O(2)	2,585 ± 0,146
—O(2')	3,440 ± 0,097
—O(3)	4,605 ± 0,097
O(2)—O(3)	4,418 ± 0,105
—O(2')	4,051 ± 0,097
O(3)—O(2')	3,522 ± 0,099
O(1)—Ag—O(2)	64,5° ± 2,6
—O(2')	90,8° ± 2,5
—O(3)	148,3° ± 4,4
O(2)—Ag—O(2')	108,4° ± 2,7
—O(3)	138,5° ± 3,9
O(2')—Ag—O(3)	97,7° ± 2,3

gibt die Abstände und Winkel im „Tetraeder“ wider. In der weiteren Sphäre des Silbers liegt zunächst ein weiteres Silber im Abstand von 3,03 Å, während die übernächsten Silber erst 3,23 Å entfernt liegen. Der Ag—Ag-Abstand ist nur 0,14 Å länger als im metallischen Silber (2,89 Å). Jedoch sind in der Literatur auch noch kürzere Ag—Ag-Abstände bekannt (rhombisches Silberfulminat: 2,92 Å; rhomboedrisches Silberfulminat: 2,83 Å<sup>14</sup>). Die nächsten Sauerstoffe außerhalb des „Tetraeders“ finden sich erst in 3,38 Å, das nächste Tellur in 3,41 Å. Im „Tetraeder“ liegen die Ag—O-Abstände zwischen 2,22 und 2,50 Å. In der Literatur scheint zwar z. B. bei AgJ eine tetraedrische Koordination<sup>15</sup> auf, bei Silber gegen

<sup>14</sup> D. Britton und J. D. Dunitz, Acta Cryst. [Kopenhagen] **19**, 662 (1965).

<sup>15</sup> R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, Interscience, New York, Vol. 1, 1963.

Sauerstoff ist sie bisher noch nicht aufgefunden worden. Bei  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  und  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  ist wohl eine 4-Koordination bekannt<sup>16</sup>, doch ist sie eher quadratisch ( $d_{\text{Ag-O}} = 2,34 \text{ \AA}$ ). Bei  $\text{AgClO}_3$  und  $\text{AgBrO}_3$  treten zwei Sorten Ag-Atome auf: die 4 Sauerstoffe des einen bilden ein Bisphenoid mit  $d_{\text{Ag-O}} = 2,47 \text{ \AA}$ <sup>17</sup>. In den gleichen Verbindungen tritt auch Ag mit achtfach koordiniertem Sauerstoff ( $d_{\text{Ag-O}} = 2,52\text{---}2,55 \text{ \AA}$ ) auf. Achterkoordination kommt noch bei  $\text{AgJO}_4$  und  $\text{AgReO}_4$  vor, die Scheelitstruktur aufweisen<sup>18</sup>. Oktaedrische Umgebung zeigt das Ag in  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  ( $d_{\text{Ag-O}} = 2,42 \text{ \AA}$ )<sup>19</sup> und  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{Ag}_2\text{SeO}_4$  ( $d_{\text{Ag-O}} = 2,34\text{---}2,76$ )<sup>20</sup>. Die Koordinationsfigur des Ag beim  $\text{AgClO}_2$  ist ein verzerrtes trigonales Prisma mit  $d_{\text{Ag-O}} = 2,4\text{---}2,6 \text{ \AA}$ <sup>21</sup>. Im  $\text{AgMnO}_4$  hat das Ag zwei nähere ( $d = 2,21 \text{ \AA}$ ) und vier entferntere Sauerstoffnachbarn ( $d = 2,58\text{---}2,72 \text{ \AA}$ )<sup>22</sup>

Während also die in dieser Arbeit gefundenen Ag—O-Abstände durchaus den aus der Literatur bekannten Werten entsprechen, konnte ein ähnliches Koordinationspolyeder des Silbers gegen Sauerstoff noch nicht gefunden werden. Da sich jeweils zwei Silberatome ziemlich nahe kommen, kann man von einer Gruppierung  $[\text{Ag}_2\text{O}_3]$  sprechen, wie die Abb. 3 zeigt. Die Silberatome der beiden zu einer Gruppe gehörigen Tetraeder liegen, wenn man sich auf das zwischen diesen beiden Silberatomen befindliche Telluratom bezieht, in zwei verschiedenen Zellen. Der O(3) des linken „Tetraeders“ liegt dabei am weitesten über der Projektionsebene (Tellur liegt in der Ebene) und das des rechten am weitesten unter dieser Ebene. Natürlich liegt auch ein identisches rechtes „Tetraeder“ in der gleichen Zelle. Jedoch ist für dieses der Te—Ag-Abstand ein wenig größer ( $d_{\text{Te-Ag}} = 3,41$  bzw.  $3,74 \text{ \AA}$ ).

Die je zwei Sauerstoffe der beiden Ag-„Tetraeder“, die dem Tellur zunächst liegen, gehören gleichzeitig auch dem Koordinationsoktaeder um das Tellur an. Somit hat ein  $\text{TeO}_6$ -Oktaeder je eine Kante mit einem Ag-„Tetraeder“ gemeinsam. Die Sauerstoffatome O(3) der „Tetraeder“ und Oktaeder liegen hingegen schon in verschiedenen Zellen, wodurch ein dreidimensionaler Verband entsteht. Deshalb sind in der Abb. 1 nur die Oktaeder ausgezeichnet. Stark ausgezogene Linien entsprechen Kanten, die man bei Blickrichtung längs der *b*-Achse sieht, schwach ausgezogene

<sup>16</sup> L. Helmholtz und R. Levine, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 354 (1942); J. Chem. Physics **4**, 316 (1936).

<sup>17</sup> A. Ferrari und C. G. Fontana, Rend. Accad. Lincei **6**, 312 (1927); I. Naray-Szabó und J. Poczsa, Z. Krist. **104 A**, 28 (1942).

<sup>18</sup> L. Birckenbach und F. Buschendorf, Z. physik. Chem. **16 B**, 102 (1932); F. Buschendorf, l. c. **20 B**, 237 (1933).

<sup>19</sup> J. Donohue und W. Shand, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 222 (1947).

<sup>20</sup> K. Hermann und W. Ilge, Z. Krist. **80**, 402 (1931); W. H. Zachariasen, Z. Krist. **82**, 161 (1932).

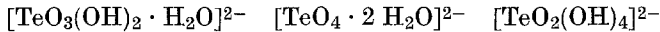
<sup>21</sup> J. Cooper und R. E. Marsh, Acta Cryst. **14**, 202 (1961).

<sup>22</sup> W. Büsser und K. Hermann, Z. Krist. **74**, 458 (1930).

Linien entsprechen verdeckten Kanten. Die „Tetraeder“-Kanten sind strichliert.

Man kann also eine Gruppierung von einem  $[\text{TeO}_6]$ -Oktaeder und zwei  $[\text{AgO}_4]$ -„Tetraedern“ bzw. einer  $[\text{Ag}_2\text{O}_8]$ -Gruppe geometrisch zusammenfassen. Diese geometrischen Einheiten sind jedoch über Sauerstoffe, die gleichzeitig zwei „Tetraedern“ angehören, und über Wasserstoffbrücken dreidimensional verknüpft.

Für das Telluration sind drei verschiedene chemische Formeln möglich:



Da, wie Tab. 1 zeigt, drei verschiedene Sauerstoffe in der Zelle auftreten, ist wohl die erste Formel auszuschließen, wenn man nicht eine statistische Verteilung der Sauerstoffe, der Hydroxylgruppen und des Wassers annehmen will. Hingegen sind die zweite und dritte Formel durchaus möglich. Aus der Struktur sieht man, daß zwei kurze O—O-Abstände auftreten (Tab. 5: 2,61 und 2,66 Å). Bei Betrachtung der Abb. 1 erkennt man,

Tabelle 5. Interatomare Abstände [Å] und Winkel an den Wasserstoffbrücken

O(3)—Te	1,997 ± 0,047
—Ag	2,225 ± 0,047
—O(1)	2,608 ± 0,084
O(1)—O(3)	2,608 ± 0,084
—Ag	2,335 ± 0,069
—Te	1,955 ± 0,077
—O(2)	2,659 ± 0,119
O(2)—O(1)	2,659 ± 0,119
—Te	1,850 ± 0,089
—Ag	2,495 ± 0,069
—Ag'	2,501 ± 0,086
Ag—O(2)—Ag'	80,5° ± 2,4
—Te	137,7° ± 2,1
—O(1)	105,7° ± 3,2
O(2)—O(1)—Te	118,7° ± 2,8
—Ag	105,6° ± 2,5
—O(3')	114,7° ± 3,7
O(1)—O(3')—Ag	111,3° ± 2,1
—Te	122,6° ± 2,3

daß diese zwei kurzen Abstände die einzigen sind, die nicht gleichzeitig auch Kanten der Koordinationspolyeder sind. Daher sind diese beiden kurzen Abstände wohl als Wasserstoffbrücken zu interpretieren. Diese Anzahl der wahrscheinlichen H-Brücken genügt auch, alle Wasserstoffe

unterzubringen. Zu diskutieren ist noch die Verteilung der H-Atome auf die drei Sauerstoffe. O(1) hat 1 Te und 1 Ag als nächste Kationen, O(2)

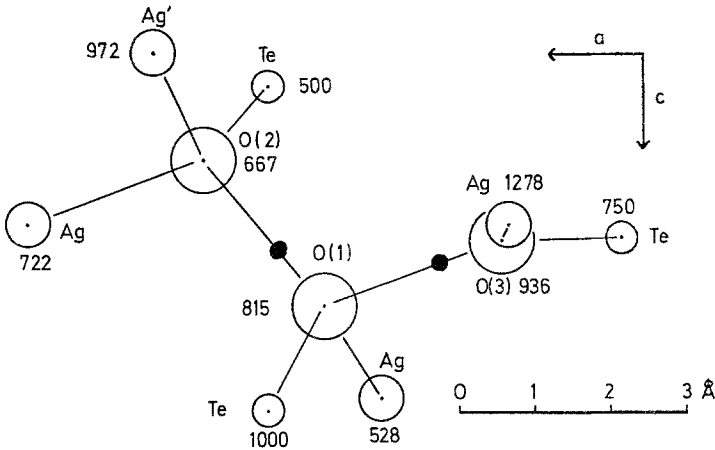


Abb. 4. Wasserstoffbrücken in  $\text{Ag}_2\text{TeO}_2(\text{OH})_4$

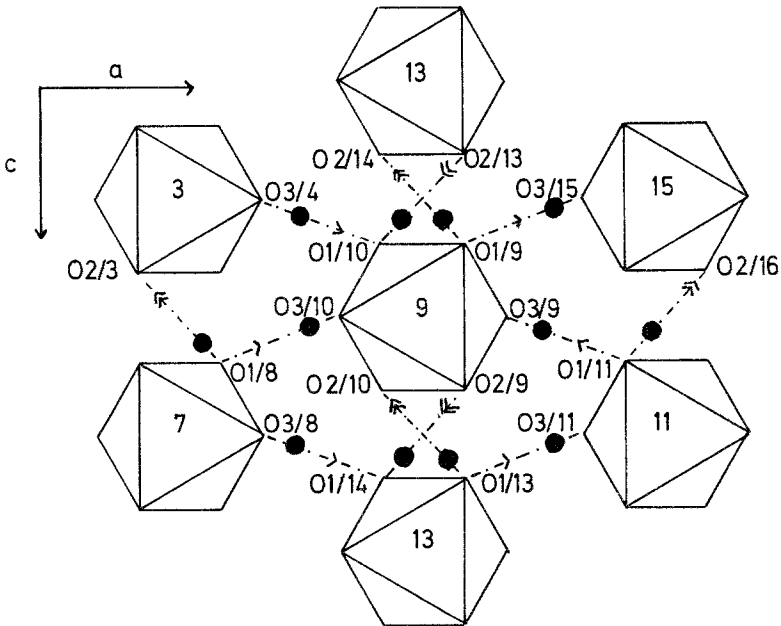


Abb. 5. Räumliche Verknüpfung der Koordinationspolyeder durch Wasserstoffbrücken in  $\text{Ag}_2\text{TeO}_2(\text{OH})_4$

hat 1 Te und 2 Ag und O(3) wieder nur 1 Te und 1 Ag. O(2) ist daher mit ziemlicher Sicherheit als Träger für H auszuschließen. Da vom O(1) zwei

H-Brücken ausgehen, könnte O(1) ein  $\text{H}_2\text{O}$  bzw. O(1) und O(3) könnten Hydroxylgruppen sein. Aus der gleichen nächsten Te- und Ag-Umgebung von O(1) und O(3) und den ähnlichen Te—O(1)- und Te—O(3)-Abständen (Tab. 3) muß man aber auf die chemische Gleichartigkeit dieser beiden Sauerstoffe schließen. *Lindquist* und *Lundgren*<sup>10</sup> haben bereits darauf hingewiesen, daß in einem  $\text{TeO}_6$ -Oktaeder die längeren Te—O-Abstände zu Hydroxylgruppen, die kürzeren zu Sauerstoffen weisen. Es muß daher eine Wasserstoffbrückenverknüpfung, wie sie durch Abb. 4 dargestellt ist, angenommen werden. In der Abb. 1 sind die H-Brücken strichpunktiert gezeichnet. OH(3) fungiert als H-Donator zu OH(1). OH(1) wirkt sowohl als Akzeptor wie Donator für O(2). Einen Überblick über die Abstände und einige Winkel im Bereich der Wasserstoffbrücken gibt Tab. 5. Durch die beiden H-Brücken werden drei Oktaeder bzw. drei Tetraeder miteinander verbunden. Die Tetraeder gehören dabei nicht zur gleichen geometrischen Einheit. Da von jedem der beiden O(1) eines Oktaeders zwei und von den beiden anderen Sauerstoffen je eine H-Brücke ausgeht, ist die dreidimensionale Verknüpfung gegeben. So geht z. B. die H-Brücke von O(3) des Oktaeders Nr. 3 (Höhe  $\frac{1}{4}$ ) (s. Abb. 5) nach unten zum O(1) des Oktaeders Nr. 9 (Höhe 0). Vom zweiten O(1) dieses Oktaeders geht eine Brücke zum O(3) des Oktaeders Nr. 15 auf der Höhe  $\frac{3}{4}$ . Hingegen führt die Brücke vom O(3) des Oktaeders Nr. 9 über O(1) im Oktaeder Nr. 11 (Höhe  $\frac{1}{4}$ ) weiter zum O(2) des Oktaeders Nr. 15, der jedoch für diese Brücke auf der Höhe  $-\frac{1}{4}$  liegt. In der Abb. 5 zeigen die Pfeile immer in Richtung von abnehmendem  $y$ .

Herrn Prof. Dr. *J. Zemann* möchte ich dafür danken, daß er nicht nur die experimentellen Mittel des Instituts für Mineralogie und Kristallographie zur Verfügung gestellt hat, sondern auch viele wertvolle Anregungen und Diskussionen. Herrn Dr. *P. Süße* danke ich für die Einführung in das Programmieren kristallographischer Probleme. Weiters danke ich Herrn Prof. Dr. *H. Stetter* von der Technischen Hochschule Wien und Herrn Prof. Dr. *S. Sagoroff* von der Universität Wien sowie dem Institut für Höhere Studien und Wissenschaftliche Forschung in Wien für großzügig überlassene Rechenzeiten an den Datenverarbeitungsmaschinen. Diese Arbeit wurde durch ein Stipendium der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.