

## Zur Stereochemie des Te(IV) gegenüber Sauerstoff

Von

J. Zemann

Aus dem Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Dezember 1970)

### *Contributions to the Stereochemistry of Te(IV) towards Oxygen*

In crystal structures, the coordination of oxygen around Te(IV) shows a peculiarity which does not seem to have been recognized by now: While the configuration of Te(IV) with its three nearest neighbours is relatively constant as to bond lengths and bond angles, the length of the fourth Te—O-“bond” varies greatly (from 2.08 to 2.98 Å); its direction, however, is remarkably constant if one excludes Te—O-distances larger than 2.75 Å. Also the directions to additional oxygen neighbours (up to 3.0 Å) are not at random, but some directions in space are avoided. It is attempted to interpret the phenomena.

Die Koordination von Sauerstoff um Te(IV) zeigt in Kristallstrukturen eine Besonderheit, welche bisher nicht erkannt worden zu sein scheint: Während die Konfiguration von Te(IV) mit seinen drei nächsten Nachbarn in Bindungslängen und Bindungswinkeln recht konstant ist, variiert die Länge der viertnächsten Te—O-„Bindung“ stark (von 2.08 bis 2.98 Å); dennoch ist ihre Richtung bemerkenswert konstant, wenn man Te—O-Abstände größer als 2.75 Å vernachlässigt. Auch die Richtungen zu weiteren Sauerstoff-Nachbarn (bis 3.0 Å) sind nicht statistisch verteilt, sondern gewisse räumliche Bereiche werden vermieden. Es wird versucht, diese phänomenologischen Befunde zu interpretieren.

4-wertiges Tellur wird in Kristallstrukturen durch nächstbenachbarte Sauerstoffe so koordiniert, daß entweder eine pyramidale TeO<sub>3</sub>-Gruppe entsteht oder eine TeO<sub>4</sub>-Gruppe ungefähr in der Gestalt einer trigonalen Dipyramide, bei der eine äquatoriale Ecke unbesetzt ist. Diese Bauelemente, auf deren Details weiter unten eingegangen wird, können sich in mannigfacher Weise polymerisieren — im einfachsten Fall verknüpfen sich zwei TeO<sub>3</sub>-Pyramiden über einen Sauerstoff zu einer Te<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gruppe. Ferner ist bekannt, daß Übergänge zwischen der Ko-

Tabelle 1. Bindungslängen und wichtige Bindungswinkel in Te(IV)—Sauerstoff-Koordinationen (Te—O  $\leq$  3.0 Å)

Nr.	Substanz und Literatur	Te—O-Bindungslängen (in Å)					O—Te—O-Bindungswinkel (in °)					
		$\nu$ O—Te	$\nu$ O—Te	$\nu$ O—Te	$\nu$ O—Te	$\nu$ O—Te	$\nu$ O—Te— $\nu$ O	$\nu$ O—Te— $\nu$ O	$\nu$ O—Te— $\nu$ O	$\nu$ O—Te— $\nu$ O	$\nu$ O—Te— $\nu$ O	
1	tefr. TeO <sub>2</sub> <sup>4</sup> (Paratellurit)	2.08	1.90	1.90	2.08	2.89	85	88	102	88	85	169
2	Zn <sub>2</sub> [Te <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ] <sup>5</sup> [Te(1)]	2.10	1.83	1.83	2.10	—	84	93	106	93	84	175
3	Te-Catecholatl <sup>6</sup>	2.01	1.98	1.98	2.11	2.64	85	81	98	81	80	154
4	Tl[Te <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ] <sup>7</sup>	2.12	1.85	1.85	2.12	2.93	80	86	102	86	80	159
5	Te <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · HNO <sub>3</sub> <sup>8</sup>	2.02	1.88	1.95	2.16	2.83	82	81	100	85	73	148
6	UO <sub>2</sub> [Te <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>7</sup>	2.15	1.78	2.02	2.16	2.55	89	68	96	83	91	157
7	rhomb. TeO <sub>2</sub> <sup>9</sup> (Tellurit)	2.07	1.88	1.93	2.20	2.64	90	90	101	78	90	168
8	(Mn, Ca, Zn)[Te <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] <sup>10</sup> (Denningit)	2.04	1.84	1.87	2.36	2.90	90	85	98	88	76	160
9	Fe(OH)[Te <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] <sup>11</sup> (Mackayit)	1.98	1.90	1.90	2.37	2.75	92	92	96	71	87	162
10	Fe <sub>2</sub> [Te <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 3 H <sub>2</sub> O <sup>12</sup> (Poughit) [Te(2)]	1.89	1.87	1.91	2.38	—	105	104	88	82	68	170
11	Zn <sub>2</sub> [Te <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ] <sup>5</sup> [Te(2)]	1.98	1.88	1.93	2.41	2.72	94	80	98	83	77	156
12	H <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> [Te <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> Cl <sup>13</sup> (Rodaquilarit) [Te(2)]	1.87	1.88	1.91	2.54	2.61	88	99	97	76	89	162
13	Fe(OH)[Te <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] · H <sub>2</sub> O <sup>14</sup> (Sonorait) [Te(2)]	1.89	1.86	1.91	2.57	2.88	94	92	96	81	70	161
14	Fe <sub>2</sub> [Te <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 3 H <sub>2</sub> O <sup>12</sup> (Poughit) [Te(1)]	1.99	1.85	1.91	2.70	2.88	91	88	97	89	72	160
15	Zn[TeO <sub>3</sub> ] <sup>15</sup>	1.86	1.88	1.90	2.71	3.00	95	95	98	89	71	166
16	Fe(OH)[TeO <sub>3</sub> ] · H <sub>2</sub> O <sup>14</sup> (Sonorait) [Te(1)]	1.89	1.89	1.89	2.74	2.95	96	100	94	96	87	166
17	{(Zn, Fe) <sub>2</sub> [TeO <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> }Na <sub>x</sub> H <sub>2-x</sub> · yH <sub>2</sub> O <sup>16</sup> (Zemannit)	1.90	1.90	1.92	2.91	2.91	94	97	97	73	69	160
18	H <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> [TeO <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> Cl <sup>13</sup> (Rodaquilarit) [Te(1)]	1.90	1.86	1.91	2.93	—	97	90	102	68	65	146
19	Cu[TeO <sub>3</sub> ] · 2 H <sub>2</sub> O <sup>17</sup> (Teinait)	1.88	1.82	1.88	2.98	—	98	96	102	59	106	150

Anmerkungen: Nr. 1: Fast identische Resultate wie in <sup>4</sup> wurden von *Lectejewicz*<sup>18</sup> bereits 1961 erhalten. — Nr. 3: Es gibt ferner vier Te—C-Abstände < 3.0 Å; ihre Richtungen gehören Regel 1. — Nr. 4: Ein Viertel der Sauerstoffe ist pyramidal von drei Te in gleichem Abstand umgeben; diese Sauerstoffe liegen 0.4 Å über der Ebene ihrer nächsten drei Te-Nachbarn. — Nr. 5: Hier existiert ein 5. Sauerstoff-Nachbar (5' in Abb. 2) mit Te—O = 2.89 Å. — Nr. 6: Auch hier ist ein Teil der Sauerstoffe pyramidal von drei Te umgeben. — Nr. 12: Der Abstand Te—O = 2.54 Å ist in <sup>13</sup> nicht angegeben; ein relativ naher Cl-Nachbar hat Te—Cl = 3.07 Å — er gehorcht Regel 1. — Nr. 17: Man beachte, daß in der gewählten Aufstellung die Symmetrieebene der Te-Koordination nicht in die Symmetrale von O<sub>a</sub>—Te—O<sub>b</sub> zu liegen kommt. — Nr. 18: Der Abstand Te—O<sub>d</sub> = 2.93 Å ist in <sup>13</sup> nicht angegeben; ein relativ naher Cl-Nachbar hat Te—Cl = 3.06 Å; er gehorcht Regel 1.

ordination in Gestalt der  $\text{TeO}_3$ -Gruppe und jener in Gestalt der  $\text{TeO}_4$ -Gruppe vorkommen. Das alles weiß man seit einigen Jahren<sup>1, 2</sup>; für einen ausführlichen Übersichtsartikel vgl. auch <sup>3</sup>.

Im folgenden soll die Stereochemie des 4-wertigen Tellurs gegenüber Sauerstoff an Hand der dem Autor bekanntgewordenen Kristallstrukturen genauer untersucht werden. Als Grundlage dienen die 19 Te-Koordinationen von Tab. 1; für die Bezeichnung der Sauerstoffe in dieser Tabelle vgl. Abb. 1.

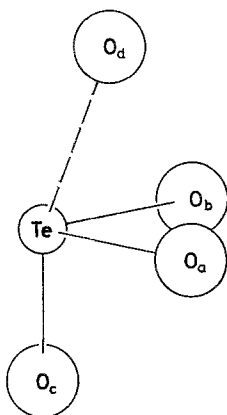


Abb. 1. Koordination der nächsten vier Sauerstoff-Nachbarn um Te(IV). Der Mittelwert der Abstände  $\text{Te}-\text{O}_a$ ,  $\text{Te}-\text{O}_b$  und  $\text{Te}-\text{O}_c$  ist  $1.92 \pm 0.08 \text{ \AA}$ ;  $\text{Te}-\text{O}_d$  variiert von 2.08 bis 2.98  $\text{ \AA}$ .

Natürlich handelt es sich nicht um durchwegs gleich genau bestimmte Strukturen. Relativ ungenau ist die Lokalisierung der Sauerstoffe in

- <sup>1</sup> J. Zemann, Chem. Zvesti **19**, 236 (1965).
- <sup>2</sup> J. Zemann, Z. Krist. **127**, 319 (1968).
- <sup>3</sup> G. Bayer, Fortschr. Miner. **46**, 42 (1969).
- <sup>4</sup> O. Lindqvist, Acta Chem. Scand. **22**, 977 (1968).
- <sup>5</sup> K. Hanke, Naturwiss. **53**, 273 (1966).
- <sup>6</sup> O. Lindqvist, Acta Chem. Scand. **21**, 1473 (1967).
- <sup>7</sup> G. Meunier, Thèse Univ. Bordeaux (1970).
- <sup>8</sup> L. N. Swink und G. B. Carpenter, Acta Cryst. **21**, 578 (1966).
- <sup>9</sup> H. Beyer, Z. Krist. **124**, 228 (1967).
- <sup>10</sup> E. M. Walitzi, Tschermarks Min. Petr. Mitt. **10**, 241 (1965).
- <sup>11</sup> F. Pertlik, Tschermarks Min. Petr. Mitt. **13**, 219 (1969).
- <sup>12</sup> F. Pertlik, Tschermarks Min. Petr. Mitt. **15**, 279 (1971).
- <sup>13</sup> Y. Dusausoy und J. Protas, Acta Cryst. **B 25**, 1,551 (1969).
- <sup>14</sup> G. Donnay, J. M. Stewart und H. Preston, Tschermarks Min. Petr. Mitt. **14**, 27 (1970).
- <sup>15</sup> K. Hanke, Naturwiss. **54**, 199 (1967).
- <sup>16</sup> E. Matzat, Tschermarks Min. Petr. Mitt. **12**, 108 (1968).
- <sup>17</sup> A. Zemann und J. Zemann, Acta Cryst. **15**, 698 (1962).
- <sup>18</sup> J. Leciejewicz, Z. Krist. **116**, 345 (1961).

$\text{Cu}[\text{Te}_2\text{O}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , der ältesten bekannten Struktur eines Tellurits<sup>17</sup>. Auch in  $\text{UO}_2[\text{Te}_3\text{O}_7]$  ist trotz eines  $R$ -Wertes von 0.06 wegen des großen Streuvermögens von Uran und der ausschließlichen Verwendung von Pulverdaten der wahrscheinliche Fehler in der Festlegung der Sauerstoffe relativ groß<sup>7</sup>. In  $\{(\text{Zn}, \text{Fe})_2[\text{Te}_3\text{O}_3]_3\text{Na}_x\text{H}_{2-x} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ist zwar das Gerüst der Struktur sehr gut belegt; das gilt jedoch naturgemäß nicht für die Füllung der Zeolithartigen Kanäle, wodurch das Tellur möglicherweise weitere (aber nur statistisch auftretende) Nachbarn erhalten kann<sup>16</sup>. Nicht aufgenommen in Tab. 1 sind  $\text{Te}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_4$  und  $\text{PbTeO}_3$ ; die Arbeit über die Struktur der erstgenannten Substanz enthält weder einen Vergleich von  $F_0$  und  $F_e$  noch einen  $R$ -Wert<sup>19</sup>, in der zweitgenannten ist bei  $R = 0.13$  trotz Verwendung von 3dimensionalen Einkristall-Daten wegen des hohen Streuwertes von Blei die Festlegung der Sauerstoffe ungenau<sup>20</sup>. Auch die Resultate einer vorläufigen Strukturbestimmung von Cliffordit<sup>21</sup> wurden vernachlässigt, da die Formel dieses Minerals wahrscheinlich um einen Sauerstoff zu ändern ist<sup>7</sup>, was trotz der prinzipiell richtigen Festlegung aller Atomlagen<sup>21</sup> die Te-Koordination wesentlich ändern würde. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß auch die hier vernachlässigten Strukturen den im folgenden abgeleiteten Befunden nicht grundsätzlich widersprechen.

In Tab. 1 sind nur Te—O-Abstände  $\leq 3.00 \text{ \AA}$  berücksichtigt; damit erfaßt man noch für alle 19 Te-Koordinationen den viertnächsten Sauerstoff-Nachbarn. Die Te-Koordinationen sind nach zunehmender Länge dieses vierten Nachbarn angeordnet. Das erweist sich als sinnvoll; denn die drei kürzesten Te—O-Abstände variieren von 1.78 bis 2.15  $\text{ \AA}$  (Mittelwert: 1.91<sub>9</sub>  $\text{ \AA}$ , Standardabweichung:  $\pm 0.07_7 \text{ \AA}$ ; verwendet man nur die Te-Koordinationen 8—19 von Tab. 1, also die Fälle mit einer einigermaßen klaren 3-Koordination, so erhält man als Mittelwert Te—O = 1.89<sub>7</sub>  $\pm 0.04_2 \text{ \AA}$ ), der viertlängste jedoch von 2.08 bis 2.98  $\text{ \AA}$  — dennoch ist seine Richtung zu den drei kürzeren bis zu Te—O = 2.75  $\text{ \AA}$  recht konstant (vgl. Abb. 2).

Aus Tab. 1 und Abb. 2 kann man die beiden folgenden Regeln ablesen:

1. Der viertnächste und die folgenden Sauerstoff-Nachbarn (mit Te—O  $\leq 3.00 \text{ \AA}$ ) vermeiden die Richtung senkrecht auf die Ebene der drei nächstliegenden Sauerstoff-Nachbarn (in Abb. 2 mit einem Dreieck gekennzeichnet) mit einem Winkelabstand von 45°. Ausnahmen bilden die fünftnächsten Sauerstoff-Nachbarn in  $\text{Ti}[\text{Te}_3\text{O}_8]$  und  $\text{UO}_2[\text{Te}_3\text{O}_7]$  (vgl. unten).

2. Für Te—O  $\leq 2.75 \text{ \AA}$  weicht die Richtung des viertnächsten Te—O-Abstandes um weniger als 15° von einem Mittelwert ab; dieser

<sup>19</sup> H. Hubková, J. Loub und V. Syneček, Collect. Czechosl. Chem. Comm. **31**, 4353 (1966).

<sup>20</sup> K. Mariolacos, Anzeiger Österr. Akad. Wiss., Math.-naturwiss. Kl. **106**, 128 (1970).

<sup>21</sup> R. Fischer, M. Schlatti und J. Zemann, Anzeiger Österr. Akad. Wiss., Math.-naturwiss. Kl. **106**, 93 (1970).

liegt in Abb. 2 vom Zentrum der Projektion um  $10^\circ$  gegen die Mittellinie des Winkels  $O_a\text{—Te—}O_b$  geneigt.

Regel 2 gilt (von kleineren Schwankungen abgesehen) um so besser, je kleiner der vierte Te—O-Abstand (= Te— $O_d$ ) ist. Für Te(1) in

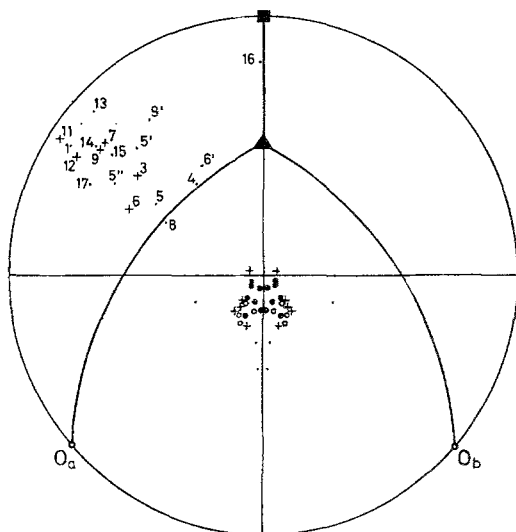


Abb. 2. Stereographische Projektion der Te—O-Richtungen von Tab. 1. Die Te— $O_a$ - und Te— $O_b$ -Richtungen sind in die Äquatorebene gelegt; Te— $O_c$  ist nach unten orientiert zu denken. Von Te— $O_a$  und Te— $O_b$  sind nur die Mittelwerte der Pollagen eingetragen. Die Te— $O_c$ -Pole sind nicht dargestellt; sie kommen alle auf die Unterseite der Projektion nahe dem Zentrum zu liegen. Die nicht bezifferten Signaturen stellen Te— $O_d$ -Richtungen dar (volle Kreise: Te—O  $\leq$  2.20 Å, leere Kreise: 2.20 < Te—O  $\leq$  2.50 Å, Kreuze: 2.50 < Te—O  $\leq$  2.75 Å, Punkte: 2.75 < Te—O  $\leq$  3.00 Å); sie liegen alle auf der Oberseite der Projektion — es sind immer zwei zur Winkelhalbierenden von  $O_a\text{—Te—}O_b$  symmetrisch liegende Pole eingetragen. Die gewöhnlich bezifferten Signaturen stellen Te— $O_e$ -Richtungen dar, die gestrichelten beziffern die Te— $O_f$ -Richtungen. Die Ziffern entsprechen den Nummern in Tab. 1. 5'' ist der Pol eines siebenten Te—O-Abstandes (mit Te—O = 2.89 Å) in  $\text{Te}_2\text{O}_4 \cdot \text{HNO}_3$  (sonst kommen höchstens sechs Te—O-Abstände  $\leq$  3.00 Å vor). Die bezifferten Pole sind immer in der linken Hälfte der Projektion dargestellt; 3, 5, 5', 6, 9' und 12—17 liegen auf der Unterseite der Projektion. Das schwarze Dreieck stellt die Richtung senkrecht auf die Ebene  $O_a\text{—}O_b\text{—}O_c$  dar, das schwarze Quadrat die unbesetzte äquatoriale Ecke bei 4-Koordination

$\text{H}_3\text{Fe}_2[\text{TeO}_3]_4\text{Cl}$  (Te— $O_d$  = 2.93 Å) und das Te in  $\text{Cu}[\text{TeO}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (Te— $O_d$  = 2.98 Å) ist der Winkelabstand der viertlängsten Te—O-„Bindung“ vom angegebenen Mittelwert schon etwa  $30^\circ$ .

Diese rein empirischen Regeln stehen mit dem Bild in Übereinstimmung, daß im Falle der  $\text{TeO}_3$ -Pyramiden ein „einsames Elektronen-

paar“ mit großer Raumbeanspruchung (vgl. <sup>22</sup>) in die Richtung der nicht durch einen Sauerstoff besetzten Tetraederecke zu liegen kommt, im Falle der  $\text{TeO}_4$ -Gruppe in Richtung auf die unbesetzte äquatoriale Ecke der „trigonalen Dipyramide“.

Damit ist im ersten Fall die Umgebung der in Abb. 2 mit einem Dreieck gekennzeichneten Richtung durch das „einsame Elektronenpaar“ für die Koordination durch Sauerstoff „blockiert“. Nach den vorliegenden Strukturbestimmungen muß der Winkelabstand von  $\text{Te—O}$  gegen das „freie Elektronenpaar“ für  $\text{Te—O} \leq 3.00 \text{ \AA}$  mehr als  $40^\circ$  betragen. Da zugleich gegen  $O_a$  und  $O_b$  ein Winkelabstand von  $55^\circ$  eingehalten werden muß (sonst wird der  $\text{O—O}$ -Abstand zu kurz), wird gut verständlich, daß die vierten  $\text{O}$ -Nachbarn in den beobachteten Bereich zu liegen kommen.

Für den Fall der  $\text{TeO}_4$ -Gruppe gibt in Abb. 2 nicht das Dreieck, sondern das Quadrat die Richtung des „freien Elektronenpaares“ an. Man wird also erwarten, daß  $\text{Te—O}$ -Richtungen dazu einen Winkelabstand von  $40^\circ$  einhalten. Nun liegt jetzt aber der Pol einer vierten  $\text{Te—O}$ -Richtung ( $\text{Te—O}_a$ ) nahe dem Zentrum der Projektion. Da weitere  $\text{O}$ -Koordinationsnachbarn auch zu  $O_a$  einen Winkelabstand von etwa  $55^\circ$  einhalten müssen, wird durch beide Forderungen zugleich die Lage eines  $\text{O}$ -Nachbarn in Richtung auf das eingezeichnete Dreieck hin ausgeschlossen. Nach diesem Konzept können aber Pole von  $\text{Te—O}$ -Richtungen in bestimmten Winkelbereichen deutlich näher an das Dreieck heranrücken, als wenn dort die Richtung des „einsamen Elektronenpaares“ liegt; gerade solche Lagen besetzen aber die beiden Ausnahmen zu Regel 2 (Abb. 2, Richtungspole von 4 und 6').

Eine interessante und auch für die obige Problematik wichtige Frage in der Stereochemie des  $\text{Te(IV)}$  ist die nach dem Übergang von der 3- zur 4-Koordination (vgl. <sup>1, 2</sup>). In beiden Fällen ist ja die räumliche Verteilung der nächsten drei Liganden recht ähnlich. In Abb. 3 sind die Histogramme der Bindungslängen gegeben, und zwar in (a) für die drei kürzeren Abstände, in (b) für den viertnächsten Abstand. Während die Abstände von Abb. 3 (a) klar einen Häufungswert bei  $\text{Te—O} = 1.89 \pm 0.02$  zeigen, erkennt man einen solchen klaren Häufungswert in Abb. 3 (b) nicht. Dennoch erscheint es sinnvoll, die Gruppe  $2.08 \leq \text{Te—O}_a \leq 2.20 \text{ \AA}$  vom Rest zu trennen; denn in dieser Gruppe ist der viertnächste Nachbar nur 0—7% weiter entfernt als der längste der drei kürzeren — dann folgt (unter Beibehaltung der  $\text{Te—O}_a$ -Richtung) ein Sprung auf mindestens 15½% Längenunterschied.

Es erscheint somit in erster Näherung gerechtfertigt, die  $\text{Te}$ -Atome Nr. 1—7 von Tab. 1 als 4-koordiniert zu bezeichnen. Es ist ferner zu

<sup>22</sup> R. J. Gillespie und R. S. Nyholm, Quart. Rev. Chem. Soc. **10**, 339 (1956).

betonen, daß in dieser Gruppe die beiden „axialen“ Te—O-Bindungen (Te—O<sub>c</sub> und Te—O<sub>a</sub>) immer länger sind als die beiden „äquatorialen“ (O<sub>a</sub> und O<sub>b</sub>) und daß nach dem „axialen“ Winkel O<sub>c</sub>—Te—O<sub>a</sub> immer der „äquatoriale“ Winkel O<sub>a</sub>—Te—O<sub>b</sub> der größte ist.

Auf Grund des zur Zeit vorliegenden Tatsachenmaterials kann nach Ansicht des Autors die Frage, ob die Lücke in den Te—O<sub>a</sub>-Abständen zwischen 2.20 und 2.36 Å zufällig ist oder ob dort gleichsam das Trennungsintervall zwischen 3- und 4-Koordination liegt, also die Frage nach

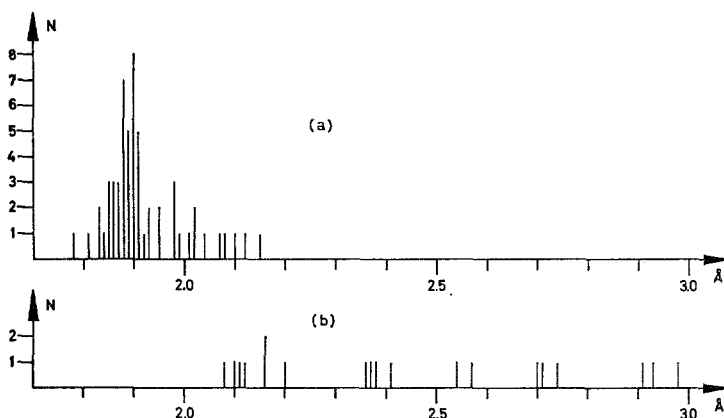


Abb. 3. Histogramm der Längen (a) der drei kürzesten Te—O-Abstände, (b) der viertkürzesten Te—O-Abstände (= Te—O<sub>a</sub>)

einem kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Übergang zwischen 3- und 4-Koordination, nicht bindend beantwortet werden. Erst die Strukturaufklärung weiterer Tellurite wird zeigen, ob diese Lücke gefüllt wird oder ob sich die Gruppen deutlicher als jetzt voneinander abheben werden.

Die Interpretation der Stereochemie des Te(IV) mit Hilfe des „freien Elektronenpaares“ ist sehr nützlich, aber wohl doch nur eine Approximation an die tatsächlichen Bindungsverhältnisse. Bisher herrscht darüber keineswegs eine einheitliche Auffassung: z. B. nimmt *Beyer*<sup>9</sup> im rhombischen TeO<sub>2</sub> ein sp<sup>3</sup>d-Hybrid an; *Swink* und *Carpenter*<sup>8</sup> postulieren in Te<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · HNO<sub>3</sub> bei sehr ähnlichen Koordinationsverhältnissen für die „axialen“ Bindungen die Beteiligung eines 6s-Orbitals — *Lindqvist* spricht sich hingegen in<sup>6</sup> für das Te-Catechol, wo wieder völlig analoge sterische Verhältnisse herrschen, für die Beteiligung von nur 5s- und 5p-Orbitalen aus. Hinzuweisen ist ferner darauf, daß bisher keine Te(IV)—Sauerstoff-Koordinationen mit fünf ungefähr gleichen Te—O-Abständen gefunden wurden, während man entsprechende Fluor-Umgebungen kennt, z. B. besonders klar in K[TeF<sub>5</sub>]<sup>23</sup>.

<sup>23</sup> A. J. Edwards und M. A. Mouty, J. Chem. Soc. A 1969, 703.

Herrn Dr. *F. Pertlik* danke ich herzlich für seine Hilfe bei den numerischen Berechnungen, den Herren Dr. *J. Galy* und Dr. *G. Meunier* für die freundliche Zusendung der Thèse „Contribution à l'étude de la cristallographie de tellure (+IV)“ von *G. Meunier*<sup>7</sup>.