

## Beiträge zur Kristallchemie des Tellurs\*

J. ZEMANN

*Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität, Göttingen, DBR*

Es wurden die Kristallstrukturen folgender Substanzen aufgeklärt: Teineit  $\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Denningit  $(\text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ca})\text{Te}_2\text{O}_5$ ,  $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$  und  $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ . Es ergibt sich daraus für die bisher nur sehr wenig bekannte Stereochemie der Tellurite und Tellurate:

1. Tellurite zeigen sowohl eine Tendenz zu pyramidalen 3-Koordination (im Teineit), wie zu einer weiteren koordinativen Ergänzung zur (3 + 1)-Umgebung (in Denningit).

2. Sechswertiges Tellur scheint gegen Sauerstoff recht allgemein eine oktaedrische Koordination zu zeigen; dabei ist eine Verknüpfung der Oktaeder sowohl über Ecken (in  $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ ) wie über Kanten (in  $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ ) möglich.

Die Kristallchemie der Tellurite (= Salze von Tellur(IV)-Säuren) und Tellurate (= Salze von Tellur(VI)-Säuren) war bis vor kurzem fast unbekannt. Es wurden deshalb mit einigen Mitarbeitern Strukturbestimmungen an Mineralen dieser Stoffgruppe sowie an Alkalitelluraten begonnen. Für folgende vier Substanzen wurde die Atomanordnung ermittelt: Teineit (=  $\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) [8], Denningit (=  $(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Zn})\text{Te}_2\text{O}_5$ ) [7],  $\text{K}_2\text{TeO}_2(\text{OH})_3$  [4] und  $\text{KTeO}_3(\text{OH})$  [3]. Die Ergebnisse lassen — zusammen mit einigen Arbeiten anderer Autoren — gewisse allgemeine Züge erkennen. Diese sollen hier herausgehoben werden; bezüglich der Details muß auf die Einzelpublikationen verwiesen werden.

Von Tellur(IV)- und Tellur(VI)-Säuren liegen bisher anscheinend keine vollständigen Strukturbestimmungen vor, ebensowenig von  $\text{TeO}_3$ . Hingegen ist man über die tetragonale Modifikation von  $\text{TeO}_2$  (= Paratellurit) durch die Arbeiten von Stehlík und Balák [6] und Leciejewicz [5] gut informiert. Die Te-Atome sind von vier O-Atomen so umgeben, daß in erster Näherung eine trigonale Dipyramide entsteht, bei der eine Ecke des Basisdreiecks unbesetzt ist (Abb. 1). Diese Koordinationsfiguren verbinden sich über Sauerstoffe zu einem Gerüst der Formel  $\infty^3\text{Te}^{(4)}\text{O}_2^{(2)}\text{t}$ ; die  $\text{TeO}_4$ -Gruppen sind darin nur über Ecken verknüpft. — Für die rhombische Modifikation von  $\text{TeO}_2$  (= Tellurit) liegt nur die alte Arbeit von Ito und Sawada [2] vor; danach kristallisiert diese Substanz in einem verzerrten Brookit-Typ. Schon Leciejewicz [5] hat darauf hingewiesen, daß sich die TeO-Abstände der „ $\text{TeO}_6$ -Oktaeder“ jedoch deutlich in zwei Gruppen teilen lassen; vier liegen zwischen

\* Vorgetragen auf dem Symposium über die Struktur und Eigenschaften von Koordinationsverbindungen in Bratislava, ČSSR, am 2.—4. September 1964.

2,05 und 2,20 Å, zwei deutlich größere bei 2,68 und 2,79 Å. Es sei darüber hinaus darauf aufmerksam gemacht, daß die Koordination um Te unter Berücksichtigung nur der näheren vier Nachbarn wieder im Prinzip Abb. 1 entspricht. Die Verknüpfung der  $\text{TeO}_4$ -Gruppen über Sauerstoff-Ecken erfolgt hier allerdings nicht zu einem Gerüst, sondern zu  ${}^{\infty}\text{Te}^{(4)}\text{O}_2^{(2)}$ -Schichten parallel zur Richtung der vollkommenen Spaltbarkeit (Abb. 2). Da die von Ito und Sawada [2] für Tellurit angegebene Struktur nach heutigen Gesichtspunkten nicht besonders gut belegt ist, wurde mit einer Neubearbeitung begonnen.

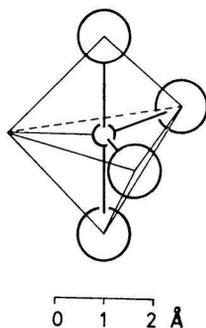


Abb. 1. Koordination um 4-wertiges Tellur. Idealisiert.  $\text{Te}-\text{O} \approx 1,95 \pm \pm 0,05 \text{ \AA}$ .

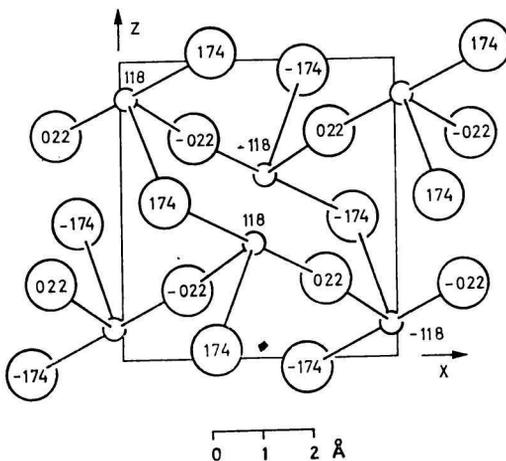


Abb. 2.  ${}^{\infty}\text{Te}^{(4)}\text{O}_2$ -Schicht parallel (010) aus Tellurit. Grundlage: Strukturbestimmung von Ito und Sawada. Es sind nur die  $\text{Te}-\text{O}$ -Abstände  $< 2,30 \text{ \AA}$  berücksichtigt. Die Ziffern bedeuten Höhenkoordinaten in Bruchteilen von  $b_0$ .

In Telluriten wurde um  $\text{Te}(\text{IV})$  eine pyramidale 3-Koordination gefunden (sowohl in Teineit wie in Denningit). In letzterer Verbindung sind zwei  $\text{TeO}_3$ -Gruppen über einen Sauerstoff zu einem  $\text{Te}_2\text{O}_5$ -Radikal verknüpft (Abb. 3); dabei sind die  $\text{Te}-\text{O}$ -Abstände zum Brückensauerstoff deutlich länger als die anderen. Auffällig ist im Denningit ferner eine gewisse Ergänzung der  $\text{Te}$ -Koordination zu einer 4-Koordination wieder ähnlich Abbildung 1; allerdings ist der vierte  $\text{TeO}$ -Abstand mit  $2,36 \text{ \AA}$  um über  $0,3 \text{ \AA}$  länger als die anderen drei. Bei Teineit findet sich keine An-

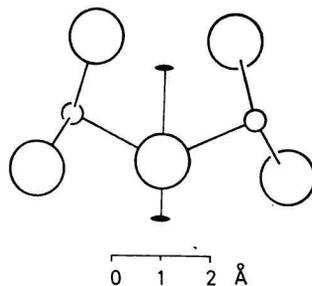


Abb. 3.  $\text{Te}_2\text{O}_5$ -Gruppe aus Denningit. Der Brückensauerstoff, die beiden  $\text{Te}$ -Atome und die 2-zählige Achse liegen in der Zeichenebene.

deutung einer solchen weiteren Koordination. — Man wird daraus erwarten, daß man auch bei anderen Telluriten pyramidale  $\text{TeO}_3$ -Gruppen finden wird, die sich über Sauerstoffe verknüpfen können und die auch Übergänge zu einer Koordination nach Abbildung 1 zulassen.

Die in Göttingen untersuchten Alkalitellurate zeigen um Te eine oktaedrische Sauerstoffkoordination. Das entspricht älteren Vorstellungen über die Koordination um  $\text{Te}^{6+}$  und der Arbeit von Falqui [1] über  $\text{Hg}_3\text{TeO}_6$ . — Aus der Strukturbestimmung von  $\text{KTeO}_3(\text{OH})$  [3] ergibt sich als heute verläßlichster Wert für den mittleren  $\text{TeO}$ -Abstand in einem  $\text{TeO}_6$ -Oktaeder:  $\text{Te}-\text{O} = 1,94 \pm 0,03 \text{ \AA}$ . Wichtig ist, daß sich in dieser Substanz die  $\text{TeO}_4(\text{OH})_2$ -Oktaeder über Kanten zu  $\infty[\text{Te}^{6+}\text{O}_3(\text{OH})]^{1-}$ -Ketten verknüpfen (Abb. 4). In  $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$  polymerisieren die Tellurat-Oktaeder hingegen nach unseren Untersuchungen [4] nur über Ecken zu  $\infty[\text{Te}^{6+}(\text{O},\text{OH})_5]^{1-}$ -Ketten (Abb. 5).

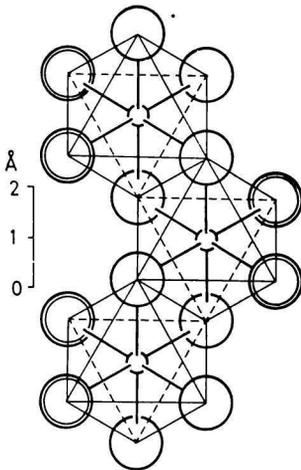


Abb. 4.  $\infty[\text{Te}^{6+}\text{O}_3(\text{OH})]^{1-}$ -Kette aus  $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ . Etwas schematisiert. Die einfach gezeichneten großen Kreise stellen die Sauerstoffe, die doppelt gezeichneten die (OH)-Gruppen dar.

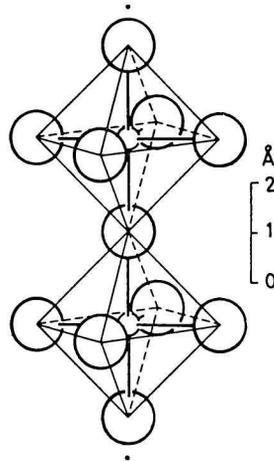


Abb. 5.  $\infty[\text{Te}^{6+}\text{O}_2(\text{OH})_3]^{1-}$ -Kette aus  $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ . Schematisiert. Die Lokalisation der (OH)-Gruppen ist nicht bekannt.

## LITERATUR

1. Falqui M. T., *Ricerca sci., Rend. A*, **3**, 627 (1963).
2. Ito T., Sawada H., *Z. Krist.*, **102**, 13 (1939).
3. Lammers P., *Naturwiss.*, **51**, 552 (1964).
4. Lammers P., Zemann J., *Z. anorg. allgem. Chem.*, **334**, 225 (1965).
5. Leciejewicz J., *Z. Krist.*, **116**, 345 (1961).
6. Stehlík B., Balák L., *Chem. zvesti*, **2**, 6—12, 23—45, 69—79 (1948).
7. Walitzi E. M., *Naturwiss.*, **51**, 334 (1964).
8. Zemann A., Zemann J., *Acta Cryst.*, **15**, 698 (1962).