

# Struktur und Schwingungsspektrum des Tetraguanidiniumditellurats, [C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>Te<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>

Structure and Vibrational Spectrum of Guanidiniumditellurate, [C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>Te<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>

Joachim Fuchs und Reinhard Loederich

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,  
Fabeckstraße 34/36, D-1000 Berlin 33

Joachim Pickardt

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Z. Naturforsch. **37b**, 587–593 (1982); eingegangen am 6. Oktober 1981/13. Januar 1982

Ditellurate, X-ray, Vibrational Spectra

Guanidiniumditellurate obtained from aqueous solution at room temperature forms triclinic crystals of space group P $\bar{1}$  with lattice parameters  $a = 17.486(4)$  Å,  $b = 8.459(7)$  Å,  $c = 7.134(8)$  Å;  $\alpha = 107.42(2)^\circ$ ,  $\beta = 83.95(2)^\circ$  and  $\gamma = 103.14(2)^\circ$ . The unit cell contains two crystallographically independent anions with symmetry centers at 0, 0, 0 and 1/2, 0, 1/2. They consist of two octahedral TeO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> units which share two common oxygen atoms. The guanidinium ions are connected over an irregular network of bridging hydrogens and terminal oxygen atoms of the anions, in similar manner as ditellurate ions are joined by water molecules in aqueous solutions: the Raman spectrum of the guanidinium salt is nearly identical with the solution spectrum of a ditellurate, but exhibits pronounced differences regarding the spectrum of the solid potassium salt K<sub>4</sub>Te<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> · 7 H<sub>2</sub>O.

## Einleitung

Orthotellursäure, Te(OH)<sub>6</sub>, neigt unter hydrothermalen Bedingungen zu Kondensationsreaktionen. So bildet sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr oberhalb 136 °C die sog. Allotellursäure [1], eine sirupöse Flüssigkeit mit bedeutend höherer Azidität als Orthotellursäure. Ihre Struktur ist noch unbekannt, nach ebullioskopischen Bestimmungen [2] enthält sie etwa 10 Telluratome im Molekül. Einige Salze hochpolymerer Tellursäuren konnten hydrothermal bereits in kristalliner Form erhalten werden. Sie enthalten kettenförmige Anionen, aufgebaut aus TeO<sub>6</sub>-Oktaedern, die über gemeinsame Ecken (im K[TeO<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>] [3]), über gemeinsame Kanten (im K[TeO<sub>3</sub>(OH)] [4]) oder abwechselnd über gemeinsame Kanten und Flächen (im (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>4</sub> [5]) verknüpft sind. Bei Raumtemperatur wurde ein Polytellurat erstmals von G. Klüsener [6] erhalten, allerdings aus organischem Lösungsmittel, nämlich durch Umsetzung von Allotellursäure mit in Chloroform gelöstem Ammoniak. Die amorphe Verbindung hat die Zusammensetzung (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O · 3 TeO<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O. Noch wenig bekannt ist das Kondensationsverhalten der Orthotellursäure in wäßriger Lösung. G. Jander und F. Kienbaum

[7] schlossen aus UV-spektroskopischen Messungen, daß in konzentrierten Lösungen bereits unter Normalbedingungen Polytellurat-Ionen auftreten. Ihre Versuche zur Darstellung stöchiometrisch aufgebauter Salze schlugen jedoch fehl. Aufgrund der Beobachtung, daß die Hydrolyse von Allotellursäure durch OH<sup>-</sup> stark beschleunigt wird, hatten sie nur versucht, Salze aus angesäuerten Lösungen darzustellen. F. Brito und H. C. Kaehler [8] schlossen aus potentiometrischen Daten auf das Vorliegen von Ditellurat-Ionen und evtl. noch höhermolekularer Spezies in alkalischen Lösungen. Auch Ionen-austauschversuche [9] sprachen für kondensierte Tellurat-Ionen. Den definitiven Beweis für ihre Existenz lieferte jedoch erst die Strukturuntersuchung zweier Ditellurate, die durch Behandlung konzentrierter Lösungen von Orthotellursäure mit Alkalihydroxid bei 80 °C erhalten worden waren. Die Verbindungen K<sub>4</sub>[Te<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>] · 7 H<sub>2</sub>O [1] und Na<sub>2</sub>K<sub>4</sub>[Te<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub>] · 14 H<sub>2</sub>O [11] sind die einzigen bisher bekannten Vertreter dieser Klasse.

Unsere Untersuchungen an anderen Polyanionensystemen haben gezeigt, daß mit organischen Kationen oftmals leichter kristalline Verbindungen erhalten werden als mit Alkali-Ionen. Deshalb wurden jetzt Lösungen von Orthotellursäure bzw. von Kaliumditellurat mit organischen Basen umgesetzt. Mit Guanidinhydrochlorid (s. Experimentelles)

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Fuchs.  
0340-5087/82/0500-0587/\$ 01.00/0

Tab. I. Fraktionelle Koordinaten der Atome im  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_4\text{Te}_2\text{O}_6(\text{OH})_4^*$ .

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Te 1	.05065(5)	.10208(12)	.18003(13)
Te 2	.55230(6)	-.03137(16)	.30970(14)
O 1	-.0602(5)	.0259(11)	.1001(13)
O 2	.0498(6)	-.1132(12)	.2315(13)
O 3	.0515(6)	.3088(11)	.1017(13)
O 4	.0205(6)	.2021(12)	.4341(13)
O 5	.1587(6)	.1710(12)	.1968(14)
O 6	.4964(6)	.1404(11)	.4864(16)
O 7	.6438(6)	.0802(15)	.4793(14)
O 8	.4539(6)	-.1414(14)	.1744(15)
O 9	.5948(12)	.0355(29)	.1126(27)
O 9'	.6085(11)	-.1579(30)	.1486(30)
O 10	.5910(11)	-.2559(29)	.2243(27)
O 10'	.5768(12)	.1582(29)	.1782(26)
C 1	.163(1)	.646(2)	.511(2)
C 2	.208(1)	.226(2)	.695(2)
C 3	.230(1)	.745(2)	.018(2)
C 4	.407(1)	.427(2)	.325(3)
N 11	.086(1)	.584(2)	.504(3)
N 12	.189(1)	.807(1)	.608(2)
N 13	.212(1)	.543(2)	.419(2)
N 21	.137(1)	.261(2)	.714(2)
N 22	.244(1)	.235(2)	.857(2)
N 23	.244(1)	.193(2)	.522(2)
N 31	.252(1)	.912(1)	.055(2)
N 32	.157(1)	.677(2)	.068(2)
N 33	.282(1)	.651(2)	-.065(2)
N 41	.404(1)	.265(1)	.266(2)
N 42	.404(1)	.500(3)	.182(4)
N 43	.407(1)	.507(2)	.517(4)
H 2	.038(6)	-.114(11)	.334(13)
H 3	.019(8)	.247(16)	.009(19)
H 7	.634(7)	.082(14)	.598(16)
H 111	.070(14)	.475(29)	.496(35)
H 112	.063(12)	.659(26)	.519(30)
H 121	.226(16)	.877(32)	.551(37)
H 122	.168(18)	.843(35)	.717(42)
H 131	.278(12)	.576(25)	.423(29)
H 132	.198(13)	.416(27)	.365(31)
H 211	.115(8)	.255(16)	.624(20)
H 212	.111(9)	.283(20)	.834(24)
H 221	.292(8)	.190(16)	.833(19)
H 222	.231(11)	.249(23)	.975(27)
H 231	.217(11)	.133(23)	.402(27)
H 232	.292(9)	.104(18)	.490(22)
H 311	.211(10)	.963(20)	.139(24)
H 312	.299(10)	.938(19)	-.016(23)
H 321	.122(6)	.722(12)	.114(14)
H 322	.140(10)	.530(19)	.002(24)
H 331	.327(8)	.702(16)	-.099(19)
H 332	.258(6)	.517(12)	-.108(14)
H 411	.428(10)	.263(20)	.151(24)
H 412	.418(11)	.233(23)	.316(28)
H 421	.446(10)	.583(20)	.153(22)
H 422	.391(17)	.434(30)	.028(32)
H 431	.373(10)	.470(19)	.572(22)
H 432	.431(16)	.567(25)	.597(27)

\* Einige relativ hohe Standardabweichungen resultieren daraus, daß die Kationen eine recht starke Temperaturschwingung zeigen. Während die gemittelten Temperaturfaktoren ( $1/3 \sum u_{ii}$ ) für Te und O 0,02 bis 0,03 betragen, konvergieren sie bei einigen C- und

wurde dabei eine kristalline Verbindung der Zusammensetzung  $2[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{O} \cdot \text{TeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  erhalten, aus deren Schwingungsspektrum hervorgeht, daß kein Salz der Orthotellursäure vorliegt. Da das Spektrum jedoch auch recht deutliche Unterschiede gegenüber dem des Kaliumditellurats aufweist, schien eine Röntgenstrukturanalyse angebracht.

### Bestimmung und Diskussion der Struktur

Die Verbindung kristallisiert triklin mit den Gitterkonstanten:  $a = 17,486(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,459(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,134(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 107,42(2)^\circ$ ,  $\beta = 83,95(2)^\circ$  und  $\gamma = 103,14(2)^\circ$ ,  $V = 979,9 \text{ \AA}^3$ . Mit einem SYNTHEX P 2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer wurden die Intensitäten von 2659 kristallographisch unabhängigen Reflexen im Bereich  $1,2^\circ < \theta < 22,5^\circ$  mit MoK $\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) gemessen, von denen 1924 mit Intensitäten  $I_0 > 2 \sigma(I_0)$  als beobachtet eingestuft wurden. Nach der üblichen Datenreduktion (Lorentz- und Polarisationskorrektur) wurde die Struktur mit direkten Methoden (MULTAN) in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  gelöst. Nach Verfeinerung der beiden in der asymmetrischen Einheit vorhandenen Telluratome und einiger Sauerstoffatome wurden die restlichen Atompositionen Differenz-Fourier-Synthesen entnommen. Auch die meisten Wasserstoffpositionen ergaben sich aus Differenz-Fourier-Synthesen, einige wurden zunächst berechnet und dann verfeinert. Der letzte Verfeinerungszyklus ergab unter Berücksichtigung der anomalen Dispersion von Tellur und bei Gewichtung mit  $w = 1/\sigma(I)$  einen konventionellen  $R$ -Wert von 5,5% und einen gewichteten  $R$ -Wert von 6,9%. Tellur-, Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Sämtliche Rechnungen wurden mit Programmen des X-ray-Systems durchgeführt. Ein zu einem der beiden in der Elementarzelle vorhandenen Anionen gehöriges Wasserstoffatom konnte wegen einer Fehlordnung dieses Anions nicht lokalisiert werden. Tab. I zeigt die Atomkoordinaten.

Die Elementarzelle enthält zwei Ditellurat-Ionen,  $\text{Te}_2\text{O}_6(\text{OH})_4^{4-}$ , die um die Symmetriezentren 0, 0, 0 und 1/2, 0, 1/2 gruppiert sind. Abbildung 1 zeigt eines

N-Atomen erst bei 0,07. Die Temperaturfaktoren ( $u$ ) der Wasserstoffatome liegen zwischen 0,06 und 0,19. Eine Tieftemperaturmessung konnte leider aus technischen Gründen nicht durchgeführt werden.

dieser Anionen, das prinzipiell den gleichen Aufbau besitzt wie das Ditellurat-Ion im Kaliumsalz. Die Telluratatome sind etwas verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben und über 2 gemeinsame Sauerstoffatome miteinander verbunden. Allerdings sind signifikante Abstandsunterschiede gegenüber dem Anion des Kaliumsalzes zu verzeichnen, die offenbar auf Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb des Anions und zu den Guanidiniumkationen zurückzuführen sind. Das am Sauerstoffatom O 3

befindliche Wasserstoffatom (H 3) bildet eine Brücke zum O 2, während das H-Atom am O 2 eine Brücke zum O 4 des nächsten Anions (in Richtung der *c*-Achse) ausbildet. Dem Wasserstoffatom H 3 entspricht in der zweiten Ditellurateinheit das Wasserstoffatom H 7 (Brücke zu O 8). Ob auch diese Einheit mit einem Anion der benachbarten Elementarzelle verknüpft ist, konnte nicht festgestellt werden, da dort das zweite Wasserstoffatom nicht gefunden wurde.

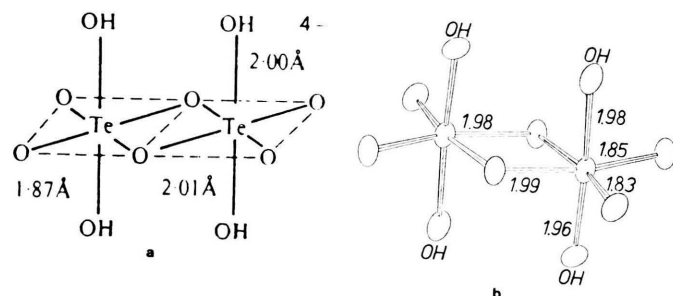


Abb. 1. Struktur des Ditellurat-Ions  $\text{Te}_2\text{O}_6(\text{OH})_4^{4-}$ ;

- a) im Kaliumsalz (nach A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Ausgabe, Clarendon Press, Oxford, p. 598);  
b) im Guanidiniumsalz.

Die vier Guanidinium-Ionen bilden ein unregelmäßiges Netzwerk von Wasserstoffbrücken. Drei von ihnen sind mit beiden Ditellurat-Ionen in Kontakt. Dabei bilden vom Guanidinium-Ion 2 sämtliche Wasserstoffatome H-Brücken, während von den Guanidinium-Ionen 1 und 3 nur jeweils vier Wasserstoffatome Kontakte zu den Anionen herstellen. Eine besondere Stellung nimmt das Guanidinium-Ion 4 ein, das über 3 Wasserstoffbrücken allein mit Sauerstoffatomen des zweiten Ditellurat-Ions (um 1/2, O, 1/2) verbunden ist. Es hat zum Te 2 nahezu den gleichen Abstand wie das Guanidinium-Ion 3, was zu einer Fehlordnung zweier Sauerstoffatome führt. Die Sauerstoffatome O 9 und O 10 besetzen mit etwa gleicher Wahrscheinlichkeit alternativ die nahezu spiegelbildlichen Positionen O 9' und O 10'. Die Sauerstofflagen O 9, O 10, O 9' und O 10' wurden jeweils mit dem Besetzungsgrad 0,5 verfeinert. Die Abbildungen 2 und 3 zeigen die Anordnung der Kationen und die Wasserstoffbrücken zu den beiden Ditellurat-Ionen. Die zentrosymmetrisch angeordneten Kationen wurden der Übersichtlichkeit halber fortgelassen.

In den Tab. II und III sind die wichtigsten Abstände aufgeführt. Mit Ausnahme der Abstände Te 2–O 10 und Te 2–O 10', die wegen der durch die Fehlordnung bedingten relativ hohen Standardabweichung vorsichtig interpretiert werden sollten,

liegen alle Tellur-Sauerstoff-Abstände unter 2,0 Å und sind damit etwas kürzer als die Abstände im Kaliumsalz.

### Schwingungsspektren

Die Interpretation der Schwingungsspektren wird dadurch erschwert, daß nur wenig Vergleichsmaterial vorliegt. Sicher zuzuordnen sind die polarisierten Ramanbanden im Lösungsspektrum des Kaliumsalzes (Abb. 4). Die Bande bei  $652\text{ cm}^{-1}$  ent-

Tab. II. Abstände und Wasserstoffbrücken in den Anionen  $\text{Te}_2\text{O}_6(\text{OH})_4^{4-}$  [Å].

Te 1–O 1	1.986(9)	Te 2–O 6	1.987(9)
O 1(a)	1.977(8)	O 6(b)	1.968(11)
O 2	1.959(11)	O 7	1.988(10)
O 3	1.985(11)	O 8	1.960(10)
O 4	1.834(9)	O 9	1.707(21)
O 5	1.852(9)	O 9'	1.714(21)
		O 10	2.059(24)
		O 10'	2.035(25)
O 2–H 2	.74(11)	O 7–H 7	.84(14)
O 4(c)---H 2	2.10(10)	O 8---H 7	2.15(12)
O 3–H 3	.88(14)		
O 2---H 3	2.08(14)		

Die Indizes beziehen sich auf folgende Symmetrioperationen:

- (a)  $-x, -y, -z$ ; (b)  $1-x, -y, 1-z$ ;  
(c)  $-x, -y, 1-z$ .

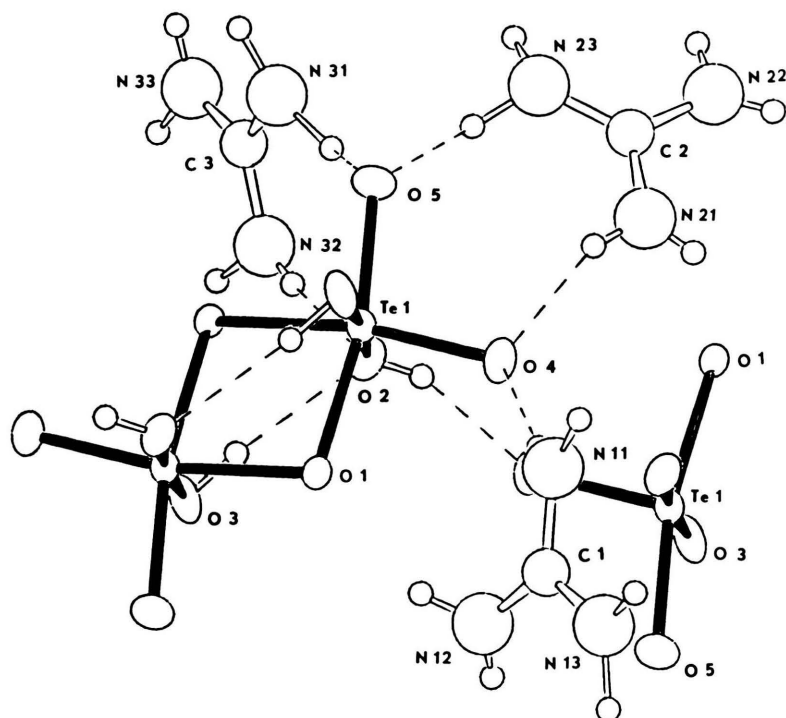


Abb. 2. Wasserstoffbrücken vom Ditellurat-Ion um 0, 0, 0 zu Guanidinium-Ionen und zum Anion um 0, 0, 1.

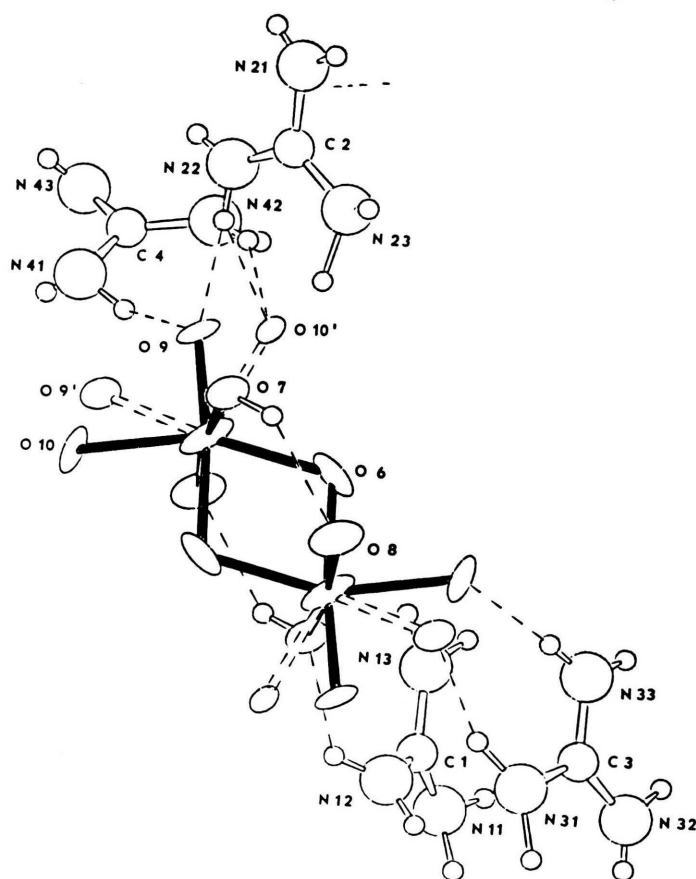


Abb. 3. Ditellurat-Ion um 1/2, 0, 1/2 und Wasserstoffbrücken zu benachbarten Guanidinium-Ionen.

Tab. III. Abstände innerhalb der Guanidinium-Ionen und Wasserstoffbrücken zu den Anionen im  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_4\text{Te}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$  [Å].

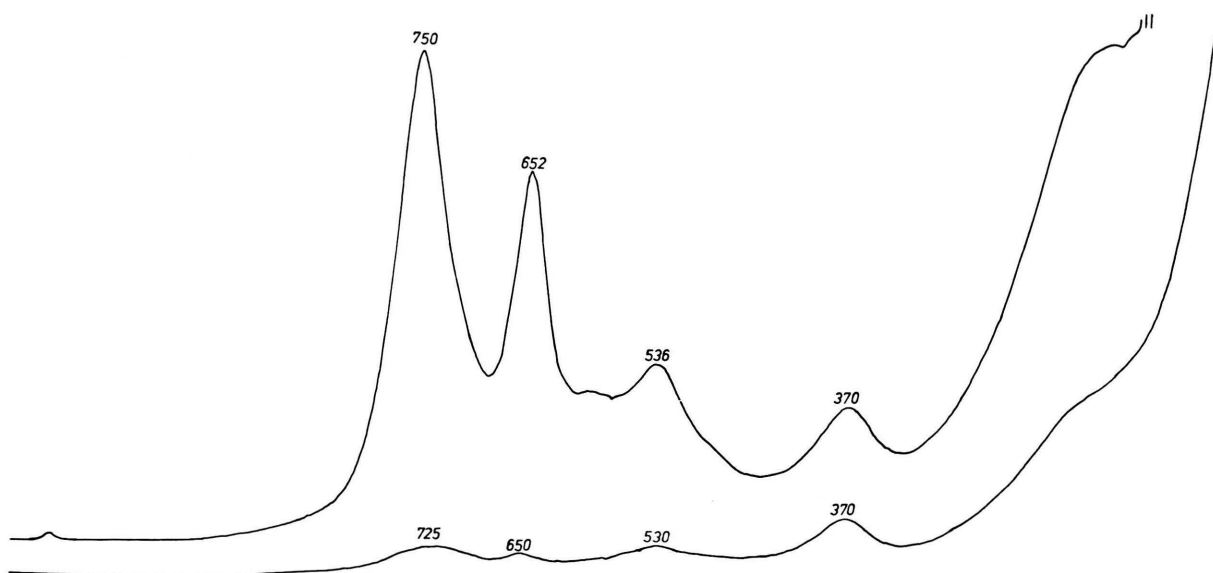
C1 -N11	1.32(2)	C3 -N31	1.33(2)
N12	1.33(2)	N32	1.33(2)
N13	1.35(2)	N33	1.33(2)
C2 -N21	1.34(2)	C4 -N41	1.35(4)
N22	1.34(2)	N42	1.33(3)
N23	1.31(2)	N43	1.30(2)
N11-H111	.89(20)	N31-H311	.97(19)
H112	.81(28)	H312	.94(17)
N12-H121	.83(25)	N32-H321	.79(11)
H122	.92(22)	H322	1.16(17)
N13-H131	1.12(22)	N33-H331	.85(15)
H132	1.00(22)	H332	1.07(10)
N21-H211	.76(17)	N41-H411	.62(18)
H212	.91(23)	H412	.88(21)
N22-H221	.99(14)	N42-H421	.94(24)
H222	.83(22)	H422	1.09(24)
N23-H231	.97(20)	N43-H431	.74(19)
H232	1.20(19)	H432	.73(25)
O2...H321	2.03(11)	O8...H421	2.16(22)
O3...H212	2.05(18)	O9...H312	1.90(17)
O4...H112	2.01(26)	O9'...H221	1.84(16)
O4...H211	2.13(16)	O9'...H411	2.15(18)
O5...H222	2.09(24)	O10...H221	2.02(14)
O5...H311	2.08(20)	O10...H422	2.02(26)
O5...H231	2.00(24)	O10'...H331	1.97(14)
O7...H121	2.19(29)		
O7...H232	2.19(20)		

spricht der  $\nu_{(\text{Te}-\text{OH})}$ -Schwingung. Im Lösungsspektrum der Orthotellursäure tritt sie bei  $645\text{ cm}^{-1}$ , im Feststoffspektrum bei  $662\text{ cm}^{-1}$  auf. Somit entspricht die Bande bei  $750\text{ cm}^{-1}$  der  $\nu_{\text{s}(\text{Te}-\text{O}^-)}$ , die dritte polarisierte Bande bei  $536\text{ cm}^{-1}$  der sym.

(Te $\begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{smallmatrix}$ Te)-Valenzschwingung.

Die Ramanbanden im Feststoffspektrum des Guanidiniumsalzes (Abb. 5) bei  $739$  und  $643\text{ cm}^{-1}$  sind nur relativ wenig gegenüber dem Lösungsspektrum verschoben. Dies läßt darauf schließen, daß eine ähnliche Wechselwirkung über Wasserstoffbrücken mit dem Guanidin wie mit dem Lösungsmittel Wasser besteht. Bedeutend stärkere Unterschiede zeigt das Spektrum des Kaliumsalzes gegenüber dem seiner Lösung. Die  $\nu_{(\text{Te}-\text{OH})}$  ( $673\text{ cm}^{-1}$ )

und die (Te $\begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{smallmatrix}$ Te)-Valenzschwingung- ( $590\text{ cm}^{-1}$ ) sind deutlich erhöht, die  $\nu_{(\text{Te}-\text{O}^-)}$  tritt bei niedrigerer Wellenzahl auf ( $721\text{ cm}^{-1}$ ). Ein wesentlicher Unterschied in den Strukturen des Guanidinium- und des Kaliumsalzes liegt darin, daß die organischen Kationen Wasserstoffbrücken nur zu endständigen Sauerstoffatomen ausbilden, hauptsächlich zu den  $\text{O}^-$ , während im Kaliumsalz die engsten Kontakte zu den Brücken-Sauerstoffatomen und zu OH-Gruppen bestehen.

Abb. 4. Ramanspektrum einer gesättigten Lösung von  $\text{K}_4\text{Te}_2\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 7\text{ H}_2\text{O}^*$  mit paralleler (||) und senkrechter Polarisation (⊥).

\* Lösungsspektren des Guanidiniumsalzes sind wegen der geringen Löslichkeit schlecht auswertbar.

Die Aufspaltung der  $\text{Te} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{smallmatrix} \text{Te}$ -Valenzschwingung im Guanidiniumsalz ( $559$  und  $534 \text{ cm}^{-1}$ ) ist möglicherweise auf geringfügige Abstandsunterschiede in den beiden verschieden orientierten Anionen der Elementarzelle zurückzuführen. Die zahlreichen Ramanbanden im (Te-O)-Deformationsschwingungsbereich können noch nicht im einzelnen zugeordnet werden.

Die IR-Spektren der beiden Verbindungen zeigen im Bereich der Te-O-Schwingungen 3 starke Banden. Sie liegen beim Guanidiniumsalz bei  $593$ ,  $740$  und  $1100 \text{ cm}^{-1}$ , beim Kaliumsalz bei  $610$ ,  $710$  und  $1159 \text{ cm}^{-1}$ .

Die erstere sollte jeweils der  $\nu_{\text{as}}(\text{Te-OH})$ , die mittlere einer  $\nu_{\text{as}}(\text{Te-O}^-)$  entsprechen. Die hochfrequente Bande dürfte auf die (Te-O-H)-Deformationsschwingung zurückzuführen sein.

Tab. IV enthält die Wellenzahlen sämtlicher Banden bis  $1800 \text{ cm}^{-1}$ . Eine Zuordnung im (Te-O)-De-

formationsschwingungsbereich ist noch nicht möglich. Die starke Bande bei  $1669 \text{ cm}^{-1}$  im Kaliumsalz

Tab. IV. IR-Banden in Ditelluraten ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_4\text{Te}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$	$\text{K}_4\text{Te}_2\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$
	320 w
353 m	350 m
	372 m
	390 w
423 m	436 m
515 m	540 w
550 w	
593 st	610 st
610 sh	
740 st	710 st
	743 m
	1010 w
840 vw	1040 w
1100 st	1159 st
	1560 w
1670 w	1588 w
	1669 st
	1695 sh

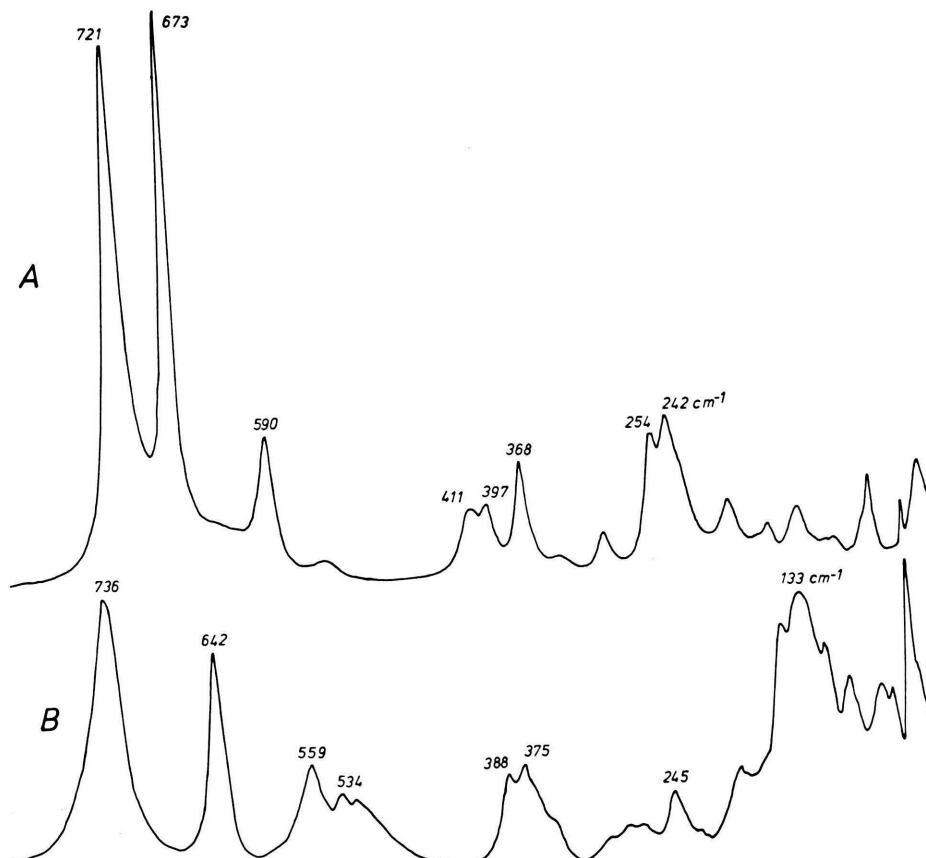


Abb. 5. Ramanspektrum des  $\text{K}_4\text{Te}_2\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$  (A) und des  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_4\text{Te}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$  (B).

entspricht der Deformationsschwingung des Kristallwassers. Ihre Koinzidenz mit einer schwachen Bank beim Guanidiniumsalz ist zufällig. Die letztere hat ihre Ursache in einer N-H-Schwingung des Kations.

### Experimentelles

*Kaliumditellurat-heptahydrat*,  $K_4Te_2O_6(OH)_4 \cdot 7 H_2O$  (701,73)

10 ml einer kaltgesättigten wäßrigen Lösung von Orthotellursäure (ca. 40-proz.) werden mit 30 ml Wasser verdünnt und auf 80 °C erwärmt. Unter Rühren werden langsam 15 ml einer 3,6 m KOH zugetropft. Die Verbindung kristallisiert bei vorsichtigem Einengen.

Ber. Te 36,37 K 22,29,  
Gef. Te 36,10 K 22,10.

*Guanidiniumditellurat*  $[C(NH_2)_3]_4Te_2O_6(OH)_4$  (659,55)

Zu 40 ml einer kaltgesättigten Lösung des Kaliumsalzes werden 20 ml einer gesättigten Guanidinium-

chloridlösung gegeben. Es fällt ein mikrokristalliner Niederschlag. Bei mehrtätigem Stehen werden durch Rekristallisation Einkristalle ausreichender Größe erhalten. Eine Fällung aus verdünnter Lösung bringt keinen Vorteil, da das nach Einengung erhaltene Produkt ebenfalls zunächst mikrokristallin anfällt.

Ber. Te 38,69 C 7,28 N 25,49 H 4,28,  
Gef. Te 38,65 C 7,04 N 24,73 H 4,28.

Tellur wurde gravimetrisch nach Reduktion mit Kaliumhypophosphit nach Vorschrift von Clauder [12] bestimmt, Kalium mit Kalignost nach Sporek und Williams [13]. Die C-, H-, N-Bestimmung wurde vom analytischen Labor des Instituts für anorganische Chemie der Freien Universität Berlin durchgeführt. Für die röntgenographischen Messungen stand ein Syntex-Vierkreisdiffraktometer P2<sub>1</sub> zur Verfügung. Die Ramanspektren wurden mit dem Gerät Cary 82, die IR-Spektren mit dem Beckman-Gerät 7 R 4240 aufgenommen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

- 
- [1] F. Mylius, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 2215 (1901).  
[2] M. Patry, Bull. Soc. Chim. Fr. **3**, 845 (1936).  
[3] P. Lammers und J. Zemann, Z. Anorg. Chem. **334**, 225 (1965).  
[4] P. Lammers, Naturwissenschaften **51**, 552 (1964).  
[5] J. Moret, M. Maurin und E. Philippot, Rev. Chim. Minérale **16**, 39 (1979).  
[6] G. Klüsener, Dissertation, Freie Universität, Berlin 1961.  
[7] G. Jander und F. Kienbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **316**, 41 (1962).  
[8] F. Brito und H. C. Kaehler, An. Quim. **67**, 1185 (1971).  
[9] D. A. Everest und W. J. Popiel, J. Inorg. Chem. **6**, 153 (1958).  
[10] O. Lindqvist und G. Lundgren, Acta Chem. Scand. **20**, 2138 (1966).  
[11] O. Lindqvist, Acta Chem. Scand. **23**, 3062 (1969).  
[12] O. E. Clauder, Z. Analyt. Chem. **133**, 241 (1951).  
[13] K. Sporek und A. F. Williams, Analyst **80**, 347 (1955).