

Synthese, Struktur und Eigenschaften der Nonachloroditellur(IV)- und Tetrachlorohydroxotellur(IV)säure-Hydrate.

Kristallstrukturen der Oxonium-Salze

$[H_9O_4]_n[Te_2Cl_9]_n$ und $[H_9O_4][TeCl_4OH] \cdot H_2O$

Synthesis, Structure and Properties of Nonachloroditellurous and Tetrachlorohydroxotellurous Acid Hydrates.

Crystal Structures of the Oxonium Salts $[H_9O_4]_n[Te_2Cl_9]_n$ and $[H_9O_4][TeCl_4OH] \cdot H_2O$

Bernt Krebs*, Stefan Bonmann und Klaus Gretenkord

Anorganisch-Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster,
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-4400 Münster

Herrn Prof. Joseph Grobe zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **47b**, 93–103 (1992); eingegangen am 6. Juni 1991

Nonachloroditellurous Acid, Tetrachlorohydroxotellurous Acid, Oxonium Salts,
Crystal Structure, Hydronium Compounds

Light yellow needles of crystalline nonachloroditellurous acid with the formal composition $HTe_2Cl_9 \cdot 4H_2O$ (**1**) (space group $C2/c$, $a = 11.642(6)$, $b = 13.012(4)$, $c = 12.663(5)\text{\AA}$, $\beta = 119.64(3)^\circ$ at 140 K) were isolated from a saturated solution of $TeCl_4$ in conc. HCl. From a solution of more diluted HCl the acid $HTeCl_4OH \cdot 5H_2O$ (**2**) could be prepared (space group $P2_12_12_1$, $a = 7.065(3)$, $b = 8.551(2)$, $c = 18.192(6)\text{\AA}$ at 140 K). **1** is the first acid isolated from the system $TeCl_4/HCl/H_2O$ with a polymeric anion. The novel polynuclear $[Te_2Cl_9]^{n-}$ chains are built from alternately corner-sharing and edge-sharing distorted octahedral $TeCl_6$ units. The mean bond distances are 2.356 Å for terminal Te–Cl and 2.805 Å for Te– μ_2 Cl. **2** contains square-pyramidal $[TeCl_4OH]^-$ anions with oxygen in the apical position (Te–Cl: 2.447–2.552 Å; Te–O: 1.926 Å). The cations in both structures are $[H_9O_4]^+$ hydronium ions (O···O (**1**): 2.47(3), 2.55(2) and 2.57(1) Å; O···O (**2**): 2.550(4), 2.584(4) and 2.588(5) Å). Thus the formulae of the acids have to be written as $[H_9O_4]_n[Te_2Cl_9]_n$ and $[H_9O_4][TeCl_4OH] \cdot H_2O$. Raman spectra of both compounds are reported.

Einleitung

In einer wäßrigen Lösung von TeO_2 oder $TeCl_4$ in konzentrierter Salzsäure bildet sich die hypothetische Säure H_2TeCl_6 . Sie kann als Endprodukt der Abbaureihe des tetrameren $[TeCl_4]_4$ [1, 2] aufgefaßt werden. Neben den $[TeCl_6]^{2-}$ -Anionen existieren in tellurhaltiger, salzsaurer Lösung bei Verringerung der HCl-Konzentration wegen einsetzender Hydrolyse verschiedene Gleichgewichte zwischen Chloro-, Chlorohydroxo- und Chloraqua-Ionen. Aus organischen Lösungsmitteln konnten bisher folgende Hydrolyseprodukte mit voluminösen Kationen isoliert werden:

$[(C_6H_5)_4As][TeCl_4OH] \cdot 0.5C_6H_6$ [3],
 $[(C_6H_5)_4P][TeCl_4OH]$ [4a], $[(C_3H_7)_4N][TeCl_4OH]$ [4b], $[(C_6H_5)_4As][TeCl_5 \cdot H_2O]$ [3] und
 $[(C_6H_5)_4As][TeCl_4OH] \cdot H_2O$ [5a, b].

Shikheeva [6] nimmt aufgrund von Elektronenspektren der verdünnten salzsauren Lösungen ($0.25\text{--}1.0 \cdot 10^{-3}$ M an Te(IV)) an, daß ein sukzessiver Austausch der Cl-Liganden gegen Oxo-, Hydroxo- bzw. Aqua-Gruppen in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration stattfindet. Milne und Mahadevan [7] gehen dagegen aufgrund von Elektronen- und Raman-Spektren davon aus, daß in solchen Lösungen nur drei Spezies existieren: $[TeCl_6]^{2-}$, $[Te(OH)Cl_4]^-$ und $[TeCl(OH)_4]^-$. Entscheidend dafür, welche Spezies überwiegen, ist nach Versuchen von Nabivanets und Kapantsyan [8] neben der Chlorid-Ionen-Konzentration naturgemäß besonders die Konzentration an Wasserstoff-Ionen.

Mit der Darstellung der Säure $[H_9O_4][TeCl_4OH] \cdot H_2O$ ist es gelungen, die Existenz der $[TeCl_4OH]^-$ -Anionen in salzsaurer Lösung zu bestätigen.

Die Verbindung $[H_9O_4]_n[Te_2Cl_9]_n$ enthält neben dem hydratisierten Oxonium-Ion ein neuartiges polymeres Chlorotellurat(IV)-Anion. Es konnte

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. B. Krebs.

kürzlich von Seppelt *et al.* unabhängig als Tetraphenylphosphoniumsalz isoliert werden [9]. Gegenüber dem ebenfalls polymeren Lewis-Säure/Lewis-Base-Addukt $[PCl_4][TeCl_5]$ [10, 11] und dem polynuklearen Anion des $[(CH_3)_3NH_2][TeI_7]$ [12] liegt hier ein anderes Verknüpfungsprinzip innerhalb der polymeren Einheit vor.

Im folgenden wird über die Darstellungen, Eigenschaften und Kristallstrukturen dieser beiden Verbindungen berichtet.

Darstellung und Eigenschaften

Die hohe Bildungstendenz der oktaedrischen Halogenotellurat(IV)-Anionen lässt für die entsprechenden Säuren H_2TeX_6 ($X = Cl, Br, I$) eine außerordentlich große Brönsted-Acidität erwarten. Diese Vermutung wird dadurch bestätigt, daß die bislang aus wäßrigen Lösungen isolierten Verbindungen $[H_5O_2]_2[SeBr_6] \cdot 4H_2O$ [13], $[H_5O_3]_2[TeI_6] \cdot 2H_2O$ [14], $[H_9O_4]_2[TeBr_6]$ [15] und $[H_9O_4][Te_3Br_{13}]$ [15] als Hydronium-Salze zu formulieren sind.

Auch die Säuren $[H_9O_4]_n[Te_2Cl_9]_n$ und $[H_9O_4][TeCl_4OH] \cdot H_2O$, die ebenfalls als hydratisierte Oxonium-Salze zu interpretieren sind, liegen in wäßriger Lösung nahezu vollständig dissoziert vor. Das $[TeCl_4OH]^-$ -Anion kann als Hydrolyseprodukt des Hexachlorotellurats(IV) angesehen werden. Diese Hydrolyse, also der Austausch zweier Chlorid-Liganden durch Hydroxo-Gruppen und anschließende Eliminierung einer der beiden OH-Gruppen, kann verhindert werden, wenn in konzentrierter Salzsäure gearbeitet wird. Erhöht man zusätzlich das Te(IV)/HCl-Verhältnis, enthält die Lösung oberhalb einer bestimmten $TeCl_4$ -Konzentration nicht mehr genügend Chlorid-Ionen, um das $[TeCl_6]^{2-}$ -Anion zu stabilisieren. Es kommt durch Kondensationsreaktionen zur Ausbildung höhermolekularer Einheiten, die sich bei der Kristallisation der Säure $[H_9O_4]_n[Te_2Cl_9]_n$ zu den polymeren $[Te_2Cl_9]^{n-}$ -Ketten anordnen.

Kühlt man eine bei Raumtemperatur gesättigte Lösung von Tellurtetrachlorid in konzentrierter Salzsäure ab, gelangt man zu gelben nadelförmigen Kristallen der Säure $[H_9O_4]_n[Te_2Cl_9]_n$. Wird eine solche Lösung zuvor geringfügig eingeengt, lassen sich hellgelbe Kristalle der Säure $[H_9O_4][TeCl_4OH] \cdot H_2O$ ebenfalls durch Abkühlen isolieren. Die Kristalle beider Verbindungen sind sehr zerfließlich. Sie schmelzen bereits unterhalb

Raumtemperatur und sind nur bei tiefen Temperaturen außerhalb ihrer Mutterlauge stabil.

Kristallstrukturen und Bindungsverhältnisse

Die Säure-Hydrate $[H_9O_4]_n[Te_2Cl_9]_n$ (**1**) und $[H_9O_4][TeCl_4OH] \cdot H_2O$ (**2**) wurden durch vollständige Einkristall-Röntgenstrukturanalysen charakterisiert. Die Beugungsdaten wurden bei 140 K gemessen. **1** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$, die Kristallstruktur von **2** ist orthorhombisch (Raumgruppe $P2_12_12_1$). Die in Tab. I wiedergegebenen Gitterkonstanten wurden bei 140 K durch Kleinst-Quadrate-Verfeinerungen aus Vierkreis-Diffraktometerkoordinaten von 22 Reflexen ermittelt. Beide Strukturen konnten durch direkte Methoden gelöst werden. In Tab. I sind weitere Details zur Strukturanalyse einschließlich der Daten zur Intensitätsmessung und Verfeinerung aufgeführt. Tab. II und IV enthalten die Atomkoordinaten und die Koeffizienten der isotropen Temperatutfaktoren von **1** (ohne H-Atome) und **2** nach Abschluß der Kleinst-Quadrate-Verfeinerung. Die wichtigsten interatomaren Abstände und Bindungswinkel sind für **1** in Tab. III und für **2** in Tab. V aufgelistet.

$[H_9O_4]_n[Te_2Cl_9]_n$ (**1**)

Die Kristallstruktur des polymeren Nonachloroditellur(IV)säure-tetrahydrats besteht aus kettenförmigen, polymeren Anionen der Bruttozusammensetzung $[Te_2Cl_9]_n^{n-}$ und ebenfalls zu Ketten assoziierten $[H_9O_4]^+$ -Einheiten. Die Kettenrichtungen fallen mit der Nadelachse des Kristalls parallel der c -Achse zusammen. Abb. 1 zeigt eine Projektion der Struktur parallel [001]. Das Atom Cl(5) liegt als einziges speziell auf der zweizähligen Drehachse 0, y , $1/4$.

Das $[Te_2Cl_9]_n^-$ -Anion, das in Abb. 2 als Ausschnitt dargestellt ist, besteht aus verzerrten $TeCl_6$ -Oktaedern, die abwechselnd über Ecken und Kanten zu Ketten verknüpft sind. Dieser in der Strukturchemie der Hauptgruppenelemente erstmals beobachtete Polyanionen-Typ kann auch als Kondensationsprodukt zweier kantenverknüpfter $[Te_2Cl_{10}]^{2-}$ -Einheiten [16, 17] aufgefaßt werden. Die Kantenverknüpfung der Oktaeder haben bei gemeinsam mit dem $[Te_3Cl_{13}]^-$ [18, 19], das wie das $[Te_2Cl_{10}]^{2-}$ als Abbauprodukt des cubanarti-

| | | |
|--|--|---|
| Formel | $\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl}_9\text{Te}_2$ | $\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Cl}_4\text{Te}$ |
| Kristalldimensionen [mm] | $0,26 \times 0,24 \times 0,50$ | $0,40 \times 0,40 \times 0,40$ |
| Molgewicht [a. m. u.] | 647,35 | 377,50 |
| Kristallsystem | monoklin | orthorhombisch |
| Gitterkonstanten $a [\text{\AA}]$ | 11,642(6) | 7,065(3) |
| $b [\text{\AA}]$ | 13,012(4) | 8,551(2) |
| $c [\text{\AA}]$ | 12,663(5) | 18,192(6) |
| $\beta [^\circ]$ | 119,64(3) | 90 |
| Volumen der Elementarzelle [\AA^3] | 1667,0 | 1099,0 |
| Raumgruppe (Nr.) | C 2/c (15) | P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19) |
| Formeleinheiten/Zelle | 4 | 4 |
| Dichte (röntg.) [g/cm ³] | 2,58 | 2,28 |
| Meßtemperatur [K] | 140 | 140 |
| Strahlung | Molybdän-K α | Molybdän-K α |
| Meßmethode | $0-2\theta$ -Scan | $0-2\theta$ -Scan |
| Meßgeschwindigkeit [$^\circ/\text{min}$ in 2 θ] | 3,3–29,3 | 5,8–29,3 |
| Meßbereich | $4^\circ < 2\theta < 54^\circ$ | $4^\circ < 2\theta < 54^\circ$ |
| gemessene Reflexe | 2899 | 1955 |
| symmetrieunabhängige Reflexe | 1835 | 1870 |
| beobachtete Reflexe ($I > 1,96 \sigma_I$) | 1776 | 1422 |
| Absorptionskoeffizient $\mu [\text{mm}^{-1}]$ | 4,96 | 3,68 |
| Zahl der Variablen | 79 | 136 |
| Wichtungsfaktor | 0,000005 | 0,0001 |
| $R, (R_w) [\%]$ | 4,78 (5,85) | 1,74 (2,25) |

Tab. I. Kristalldaten, Details der Datensammlung und Strukturlösung von $[\text{H}_9\text{O}_4]_n[\text{Te}_2\text{Cl}_9]_n$ und $[\text{H}_9\text{O}_4][\text{TeCl}_4\text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

| Atom | x | y | z | U_{eq}^* |
|-------|--------------|-------------|--------------|------------|
| Te | 0,04155(4) | 0,14262(3) | 0,07321(4) | 0,0129(2) |
| Cl(1) | 0,07198(17) | 0,20551(13) | -0,08568(16) | 0,0220(7) |
| Cl(2) | -0,08088(18) | 0,28646(13) | 0,06895(17) | 0,0241(7) |
| Cl(3) | 0,24145(17) | 0,21799(13) | 0,22477(16) | 0,0233(7) |
| Cl(4) | -0,18718(17) | 0,04003(13) | -0,08961(16) | 0,0220(7) |
| Cl(5) | 0,00000 | 0,05219(18) | 0,25000 | 0,022(1) |
| O(1) | 0,3168(5) | -0,0401(4) | 0,4091(5) | 0,029(2) |
| O(2) | 0,5094(14) | -0,0437(10) | 0,6292(12) | 0,029(6) |
| O(2') | 0,5022(13) | -0,0326(11) | 0,6814(12) | 0,030(6) |

Tab. II. $[\text{H}_9\text{O}_4]_n[\text{Te}_2\text{Cl}_9]_n$: Atomkoordinaten und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [\AA^2] mit Standardabweichungen.

* Die U_{eq} -Werte ergeben sich als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

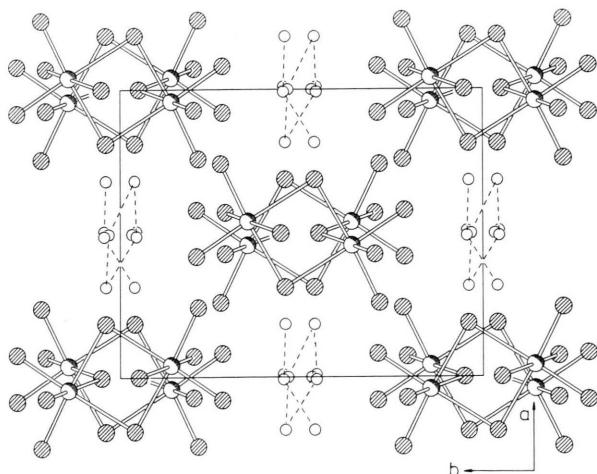


Abb. 1. Elementarzelle von $[\text{H}_9\text{O}_4]_n[\text{Te}_2\text{Cl}_9]_n$ parallel [001].

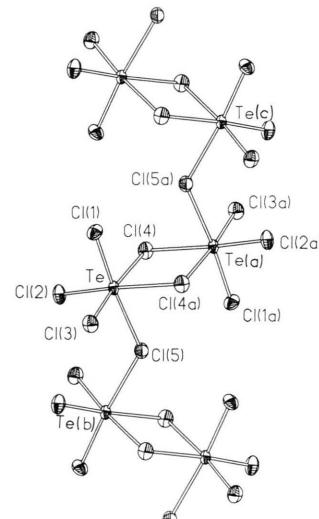


Abb. 2. $[\text{Te}_2\text{Cl}_9]_n$ -Anionen-Kette in der Kristallstruktur von $[\text{H}_9\text{O}_4]_n[\text{Te}_2\text{Cl}_9]_n$ (50-proz. Schwingungsellipsoide bei 140 K).

| | | | |
|-----------------|----------|-----------------|----------|
| Te—Cl(1) | 2,355(3) | Te—Cl(4) | 2,774(2) |
| Te—Cl(2) | 2,337(2) | Te—Cl(4a) | 2,867(2) |
| Te—Cl(3) | 2,375(2) | Te—Cl(5) | 2,775(2) |
| Cl(1)—Te—Cl(2) | 92,9(1) | Cl(3)—Te—Cl(4a) | 88,6(1) |
| Cl(1)—Te—Cl(3) | 92,6(1) | Cl(3)—Te—Cl(4) | 174,9(1) |
| Cl(2)—Te—Cl(3) | 91,8(1) | Cl(3)—Te—Cl(5) | 90,9(1) |
| Cl(1)—Te—Cl(4) | 91,5(1) | Cl(4)—Te—Cl(4a) | 88,3(1) |
| Cl(1)—Te—Cl(4a) | 90,9(1) | Cl(4)—Te—Cl(5) | 84,8(1) |
| Cl(1)—Te—Cl(5) | 175,0(1) | Cl(4a)—Te—Cl(5) | 85,6(1) |
| Cl(2)—Te—Cl(4) | 91,0(1) | Cl(5)—Te—Te(a) | 83,3(1) |
| Cl(2)—Te—Cl(4a) | 176,2(1) | Cl(1)—Te—Te(a) | 91,7(1) |
| Cl(2)—Te—Cl(5) | 90,6(1) | | |
| Te—Cl(4)—Te(a) | 91,7(1) | Te—Cl(5)—Te(b) | 129,8(1) |
| Te—Cl(4a)—Te(a) | 91,7(1) | | |
| Te···Te(a) | 4,046(2) | | |
| Te···Te(b) | 5,025(2) | | |
| Cl(1)···Cl(2) | 3,399(4) | Cl(4)···Cl(4b) | 3,930(4) |
| Cl(1)···Cl(3) | 3,421(3) | Cl(1)···Cl(4) | 3,687(3) |
| Cl(2)···Cl(3) | 3,383(3) | Cl(1)···Cl(4a) | 3,740(3) |
| Cl(5)···Cl(4) | 3,741(3) | Cl(2)···Cl(4) | 3,659(3) |
| Cl(5)···Cl(4a) | 3,833(3) | Cl(3)···Cl(4a) | 3,678(3) |

Tab. III. $[H_9O_4]_n[Te_2Cl_9]_n$: Interatomare Abstände [Å] und Valenzwinkel [$^\circ$] mit Standardabweichungen.

Symmetrieeoperationen, bezogen auf die Koordinaten in Tab. II

a: $-x, -y, -z$; b: $-x, +y, +0,5-z$.

$[H_9O_4]^+$ -Einheit:

| | | | |
|--------------------|----------|-------------------|---------|
| O(2a)···O(1) | 2,55(2) | O(1)···O(2') | 3,03(1) |
| O(2a)···O(1a) | 2,57(1) | O(1a)···O(2') | 3,01(2) |
| O(2a)···O(2'b) | 2,47(3) | | |
| O(1)—O(2a)—O(1a) | 97,8(6) | O(1)—O(2')—O(1a) | 79,4(4) |
| O(1)—O(2a)—O(2'b) | 126,1(6) | O(2')—O(1)—O(2a) | 91,0(5) |
| O(1a)—O(2a)—O(2'b) | 127,8(8) | O(2')—O(1a)—O(2a) | 91,1(5) |

O—H···Cl-Wasserstoffbrücken, O···Cl-Abstände ($< 3,60 \text{ \AA}$)

| O—H···Cl | $d_{O\cdots Cl}$ | $d_{H\cdots Cl}$ | $\angle_{O-H\cdots Cl}$ |
|---------------------|------------------|------------------|-------------------------|
| O(1)···Cl(4g) | 3,464(8) | | |
| O(1)—H(11)···Cl(5) | 3,428(5) | 2,44 | 164 |
| O(1)···Cl(1d) | 3,597(7) | | |
| O(1)—H(12)···Cl(3e) | 3,479(6) | 2,61 | 170 |
| O(2a)···Cl(1i) | 3,37(1) | | |
| O(2a)···Cl(2e) | 3,48(1) | | |
| O(2'b)···Cl(3c) | 3,55(1) | | |
| O(2'b)···Cl(4h) | 3,47(1) | | |
| O(2'b)···Cl(1j) | 3,58(1) | | |
| O(2'b)···Cl(4f) | 3,39(2) | | |

Symmetrieeoperationen, bezogen auf die Koordinaten in Tab. II

a: $1-x, -y, 1-z$; b: $x, -y, -0,5+z$; c: $1-x, +y, 0,5-z$; d: $+x, -y, 0,5+z$;
e: $0,5-x, -0,5+y, 0,5-z$; f: $-x, -y, -z$; g: $-x, +y, 0,5-z$;
h: $1+x, -y, 0,5+z$; i: $0,5+x, 0,5-y, 0,5-z$; j: $0,5-x, 0,5-y, -z$.

| Atom | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | U_{eq}^* |
|-------|-------------|-------------|--------------|------------|
| Te(1) | 0,26760(4) | 0,40681(2) | 0,05516(1) | 0,00749(7) |
| Cl(1) | 0,04529(15) | 0,42821(8) | -0,05491(4) | 0,0142(3) |
| Cl(2) | 0,53733(15) | 0,46504(9) | -0,03104(4) | 0,0137(3) |
| Cl(3) | 0,00127(15) | 0,40741(10) | 0,14269(4) | 0,0144(3) |
| Cl(4) | 0,48766(16) | 0,43488(9) | 0,15821(4) | 0,0141(3) |
| O(1) | 0,23272(41) | 0,62987(24) | 0,06076(11) | 0,0112(8) |
| O(2) | 0,31577(51) | 0,80234(27) | -0,05553(14) | 0,0122(8) |
| O(3) | 0,19947(50) | 1,20301(26) | -0,30698(13) | 0,0163(9) |
| O(4) | 0,20238(55) | 0,72752(29) | -0,19586(13) | 0,0136(9) |
| O(5) | 0,30949(49) | 0,91570(31) | -0,29630(14) | 0,0138(9) |
| O(6) | 0,67579(47) | 0,91506(29) | -0,29920(12) | 0,0145(8) |
| H(1) | 0,246(8) | 0,681(6) | 0,030(3) | 0,017 |
| H(21) | 0,250(8) | 0,875(7) | -0,043(3) | 0,018 |
| H(22) | 0,408(11) | 0,806(8) | -0,052(3) | 0,018 |
| H(31) | 0,234(9) | 1,258(6) | -0,272(3) | 0,024 |
| H(32) | 0,220(8) | 1,250(7) | -0,346(3) | 0,024 |
| H(41) | 0,253(9) | 0,744(6) | -0,148(3) | 0,020 |
| H(42) | 0,098(11) | 0,724(7) | -0,191(3) | 0,020 |
| H(51) | 0,392(11) | 0,915(8) | -0,303(3) | 0,021 |
| H(52) | 0,289(9) | 0,865(6) | -0,261(3) | 0,021 |
| H(53) | 0,241(11) | 1,006(6) | -0,298(3) | 0,021 |
| H(61) | 0,734(10) | 1,007(6) | -0,293(3) | 0,022 |
| H(62) | 0,708(9) | 0,888(6) | -0,338(3) | 0,022 |

Tab. IV. $[H_9O_4][TeCl_4OH] \cdot H_2O$: Atomkoordinaten und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren [\AA^2] mit Standardabweichungen.

* Die U_{eq} -Werte der Te-, Cl- und O-Atome ergeben sich als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

gen Te_4Cl_{16} anzusehen ist (vgl. auch [20]). In den beiden bekannten Poly(halogenotelluraten) herrscht dagegen Eckenverknüpfung der Koordinationspolyeder vor: In den $[TeCl_5^-]_n$ -Polyanionen des $[PCl_4^+][TeCl_5^-]$ [10, 11] und den $[TeI_6^-]_n$ -Anionen des $[(CH_3)_3NH_2][TeI_7]$ [12] sind die TeX_6 -Oktaeder über *cis*- bzw. *trans*-ständige Halogenatome zu Ketten verbunden.

Das Telluratom ist im $[Te_2Cl_9^-]_n$ von drei terminalen und drei zweifach-verbrückenden Chloratomen umgeben. Die Te–Cl-Bindungsabstände zu den endständigen Chloratomen (Mittelwert: 2,356 Å) sind wie in anderen Te–Cl-Verbindungen [20] erheblich kürzer als die Abstände zu den jeweils in *trans*-Stellung stehenden μ_2 -Chloratomen (Mittelwert: 2,805 Å). Obwohl die terminalen und die verbrückenden Cl-Atome sich untereinander in ihren Abständen zum zentralen Telluratom nicht sehr unterscheiden, zeigt sich eine Korrelation zwischen den *trans* zueinander stehenden Bindungen: Der längsten Brückenbindung Te–Cl(4a) steht die kürzeste endständige Bindung Te–Cl(2) gegenüber. Die große Differenz von 0,45 Å in den beiden Typen von Te–Cl-Bindungslängen lässt in Analogie zu den Tellurtetrahalogeniden im ionischen Grenzfall eine Formulierung der Bindungsverhältnisse als $([TeCl_3^+]_2[Cl^-]_3)_n$ zu. Mit dem stereoche-

mischi aktiven freien Elektronenpaar am Telluratom kann die trigonal-pyramidalen $[TeCl_3]^+$ -Einheit auch als ψ -tetraedrisch angesehen werden.

Mit Annäherung der terminalen Cl-Atome an das Tellur kommt es zu einer erhöhten Abstoßung untereinander, die zu einer Aufweitung der $Cl_{\text{term.}}-\text{Te}-Cl_{\text{term.}}$ -Winkel führt. Diese Aufweitung bewirkt wiederum eine Stauchung der $\mu_2\text{Cl}-\text{Te}-\mu_2\text{Cl}$ -Bindungswinkel. Die gemittelten Werte von 92,4° für die terminalen und 86,2° für die verbrückenden Chloratome zeigen diesen Effekt deutlich.

Die Hydronium-Ionen der Nonachloroditelur(IV)säure-Struktur bestehen aus $[H_9O_4]^+$ -Einheiten, die als dreifach hydratisierte Oxonium-Ionen $[H_3O]^+$ zu formulieren sind (Abb. 3 und 4). Sie lagern sich über schwache Wasserstoffbrücken-

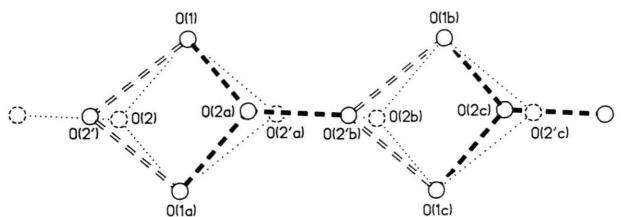


Abb. 3. Mögliche Sauerstoffpositionen in der $[H_9O_4]^+$ -Kette von $[H_9O_4][Te_2Cl_9]_n$.

| | | | |
|--|----------|--------------------|----------|
| Te—Cl(1) | 2,552(1) | Te—Cl(3) | 2,465(1) |
| Te—Cl(2) | 2,518(1) | Te—Cl(4) | 2,447(1) |
| Te—O(1) | 1,926(2) | O(1)—H(1) | 0,72(6) |
| Cl(1)—Te—Cl(2) | 87,9(1) | Cl(3)—Te—Cl(4) | 89,4(1) |
| Cl(1)—Te—Cl(3) | 92,1(1) | Cl(1)—Te—O(1) | 83,8(1) |
| Cl(1)—Te—Cl(4) | 170,1(1) | Cl(2)—Te—O(1) | 86,2(1) |
| Cl(2)—Te—Cl(3) | 168,4(1) | Cl(3)—Te—O(1) | 82,3(1) |
| Cl(2)—Te—Cl(4) | 88,7(1) | Cl(4)—Te—O(1) | 86,8(1) |
| H(1)—O(1)—Te | 118,8(1) | | |
| [H₉O₄⁺]·H₂O-Einheit | | | |
| O(2)—H(21) | 0,81(6) | O(5)—H(51) | 0,60(8) |
| O(2)—H(22) | 0,65(8) | O(5)—H(52) | 0,79(6) |
| O(3)—H(31) | 0,83(5) | O(5)—H(53) | 0,91(6) |
| O(3)—H(32) | 0,84(6) | O(6)—H(61) | 0,89(6) |
| O(4)—H(41) | 0,96(5) | O(6)—H(62) | 0,78(6) |
| O(4)—H(42) | 0,74(8) | | |
| H(21)—O(2)—H(22) | 121(7) | H(51)—O(5)—H(53) | 122(8) |
| H(31)—O(3)—H(32) | 109(5) | H(52)—O(5)—H(53) | 114(5) |
| H(41)—O(4)—H(42) | 106(6) | H(61)—O(6)—H(62) | 104(5) |
| H(51)—O(5)—H(52) | 109(8) | | |
| O(3)···O(5)···O(4) | 124,4(1) | O(4)···O(5)···O(6) | 108,1(1) |
| O(3)···O(5)···O(6) | 107,5(1) | | |

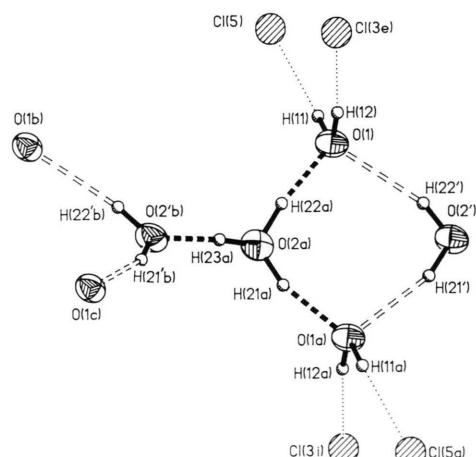
O—H···X-Wasserstoffbrücken (X = O, Cl)

| O—H···X | d _{O···X} | d _{H···X} | < _{O—H···X} |
|---------------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| O(1)—H(1)···O(2) | 2,645(3) | 1,93(6) | 172(6) |
| O(2)—H(21)···Cl(2a) | 3,210(3) | 2,43(6) | 161(5) |
| O(2)—H(22)···O(1b) | 3,004(5) | 2,37(8) | 166(7) |
| O(3)—H(31)···O(6c) | 2,792(3) | 1,97(6) | 171(6) |
| O(3)—H(32)···O(1d) | 2,839(3) | 2,00(6) | 178(6) |
| O(4)—H(41)···O(2) | 2,751(4) | 1,80(6) | 170(5) |
| O(4)—H(42)···O(3e) | 2,847(5) | 2,11(8) | 173(5) |
| O(5)—H(51)···O(6) | 2,588(5) | 2,00(8) | 167(8) |
| O(5)—H(52)···O(4) | 2,550(4) | 1,78(6) | 166(5) |
| O(5)—H(53)···O(3) | 2,584(4) | 1,72(6) | 158(7) |
| O(6)—H(61)···O(4f) | 2,808(4) | 1,95(6) | 161(5) |
| O(6)—H(62)···Cl(1f) | 3,308(3) | 2,633(6) | 145(6) |

Symmetrieroberungen, bezogen auf die Koordinaten in Tab. IV

a: -0,5+x, 1,5-y, -z; b: 0,5+x, 1,5-y, -z; c: 1-x, 0,5+y, -0,5-z; d: 0,5-x, 2,0-y, -0,5+z; e: -x, -0,5+y, -0,5-z; f: 1-x, 0,5+y, -0,5+z.

Tab. V. [H₉O₄][TeCl₄OH]·H₂O: Interatomare Abstände [Å] und Valenzwinkel [°] mit Standard-Abweichungen.



Bindungen zu Ketten aneinander, die parallel zu den [Te₂Cl₉]_n⁻-Ketten verlaufen.

Wie die Strukturanalyse zeigt, ist eines der beiden Sauerstoffatome in der asymmetrischen Einheit von **1** über zwei (im Verhältnis 1:1 besetzte) kristallographische Positionen O(2) und O(2') fehlgeordnet (Tab. II). Sie sind 0,72 Å etwa in Richtung der c-Achse voneinander entfernt. Hieraus

Abb. 4. [H₉O₄]_n[Te₂Cl₉]_n: Hydronium-Ion [H₉O₄]⁺ mit Sauerstoff- und Chlorumgebung.

läßt sich ein bemerkenswertes kooperatives Fehlordinationsmodell kettenförmig über H-Brücken assoziierter $[H_9O_4]^+$ -Struktureinheiten ableiten. Dieses Modell folgt eindeutig aus sterischen Argumenten (z. B. ist die gleichzeitige Besetzung der Positionen O(2)/O(2'), O(2'a)/O(2'b) oder O(2a)/O(2b) nicht möglich) und aus der Notwendigkeit eines konsistenten H-Brückensystems. Ein Ausschnitt aus dem Sauerstoffgerüst dieser $[H_9O_4^+]_n$ -Ketten ist in Abb. 3 dargestellt (vgl. auch Tab. III). Dort bildet O(2a) zusammen mit O(1), O(1a) und O(2'b) das O₄-Gerüst eines Hydroxium-Ions $[H_9O_4]^+$, dessen O···O-Abstände 2,55, 2,57 und 2,47 Å den Erwartungswerten für typische starke H-Brücken in dieser vierkernigen Einheit entsprechen (siehe Tab. VII in [15]). O(1) und O(1a) bilden dann schwache H-Brückenbindungen zu O(2') mit O···O-Abständen von 3,01 und 3,03 Å aus, ebenso O(2'b) zu O(1b) und O(1c). Dieses Strukturmotiv muß sich nun durch Translation entlang der kristallographischen *c*-Achse (durch die *c*-Gleitspiegelebene, z. B. geht O(2c) aus O(2a) hervor) zu Ketten der in Abb. 3 gezeigten Art assoziieren. Für die Richtung dieser kooperativen Ketten-Assoziate gibt es nun zwei Möglichkeiten (die zweite Alternative ist in Abb. 3 dünn gezeichnet, O(2b) als Zentralatom bildet z. B. mit O(1b), O(1c) und O(2'a) eine $[H_9O_4]^+$ -Einheit). Die Fehlordinierung der Kristallstruktur besteht in einer statistischen Anordnung dieser beiden Ketten-Enantiomeren. Aus Abb. 4 wird deutlich, daß der Rest der Kristallstruktur durch diese Fehlordinierung nicht wesentlich gestört wird, da die intermolekularen Kation-Anion-Wechselwirkungen im wesentlichen durch die invarianten O(1)-Wassermolekülen bestimmt sind. Kation-Kation-Wechselwirkungen sind auszuschließen, da der kürzeste O···O-Abstand zwischen den Hydroxium-Ketten 6,41 Å beträgt.

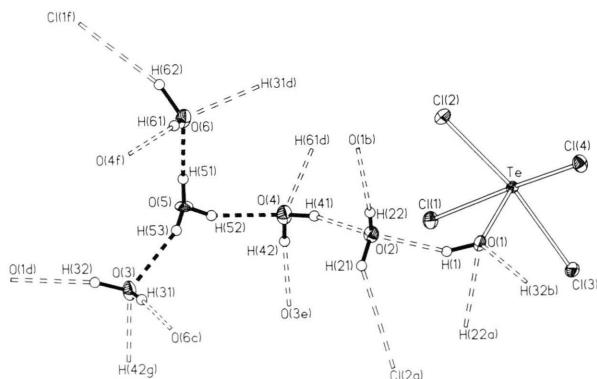
In Abb. 4 sind die H-Atome für eine der beiden Fehlordinations-Alternativen eingezeichnet. Die nicht fehlgeordneten Atome H(11) und H(12) wurden direkt aus der Differenz-Fouriersynthese entnommen (exp. Bindungslängen und -winkel: O(1)–H(11) 1,01 Å, O(1)–H(12) 0,88 Å, H(11)–O(1)–O(12) 105°), für die fehlgeordneten H-Atome an O(2) und O(2') wurden die Koordinaten geschätzt (vgl. Experimentelles). Aus Abb. 3 und Abb. 4 wird klar, daß nur O(2) den Charakter eines Oxonium-O, O(2') den eines Wasser-O hat.

Die Hydrat-Ketten stehen mit O···Cl-Abständen zwischen 3,37 Å und 3,843 Å in Kontakt mit den polymeren Anionen. In Tab. III sind O···Cl- und H···Cl-Abstände sowie O–H···Cl-Winkel aufgelistet. Man erkennt, daß nur die äußeren H-Atome H(11) und H(12) H-Brückenkontakte zu den Anionen-Ketten besitzen (Abb. 4). Dem zentralen Atom O(2a) in der $[H_9O_4]^+$ -Einheit kommen allerdings Cl(2e) und Cl(1i) über direkte O···Cl-Kontakte mit 3,37 Å bzw. 3,48 Å recht nahe. Vergleicht man die O···Cl-Abstände in den O–H···Cl-Brücken z. B. mit dem Mittelwert von 3,142 Å im $HCl \cdot 6H_2O$ [21], so zeigt sich, daß die H-Brücken-Wechselwirkungen zwischen den Anionen- und Kationen-Ketten in der Nonachloroditellur(IV)säure wegen der geringen Ladungsdichte und der damit verbundenen schwächeren Akzeptorstärke der voluminösen $[Te_2Cl_9]^{n-}$ -Einheiten nur recht schwach sind.

$[H_9O_4][TeCl_4OH] \cdot H_2O$ (2)

Die Kristallstruktur von $[H_9O_4][TeCl_4OH] \cdot H_2O$ besteht aus $[TeCl_4OH]^-$ -Anionen, die jeweils über ein Wassermolekül mit den $[H_9O_4]^+$ -Kationen verknüpft sind (Abb. 5). Abb. 7 zeigt eine stereoskopische Darstellung der Elementarzelle. Die $[TeCl_4OH]^-$ -Einheiten bilden über schwache Te–Cl···Te-Brücken Ketten aus, die parallel der kristallographischen *a*-Achse verlaufen.

Das Telluratom ist leicht verzerrt quadratisch-pyramidal koordiniert, wobei das Sauerstoffatom die apikale Position einnimmt. Bezieht man das stereochemisch aktive freie Elektronenpaar in



trans-Stellung zum O-Atom mit ein, kann das Koordinationspolyeder als ψ -oktaedrisch bezeichnet werden. Das Telluratom befindet sich 0,23 Å unterhalb der Basisfläche der quadratischen Pyramide. Daraus ergibt sich, daß alle Cl–Te–O-Bindungswinkel kleiner sind als 90° (Mittelwert: 84,8°).

Die $[\text{TeCl}_4\text{OH}]^-$ -Anionen sind über jeweils zwei lange Te–Cl-Brückenbindungen mit zwei weiteren Anionen verknüpft, so daß sich insgesamt $[\text{TeCl}_4\text{OH}]_n^-$ -Einheiten in Form von Zackzkettten ergeben (Abb. 6). Die Te–Cl-Abstände in der Brücke sind mit 3,472 und 3,598 Å beide deutlich kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien von 4,0 Å. Für das Vorhandensein einer zumindest schwachen Wechselwirkung spricht auch, daß die Te–Cl-Abstände innerhalb einer $[\text{TeCl}_4\text{OH}]^-$ -Einheit für die beiden verbrückenden Chloratome Cl(1) und Cl(2) mit 2,552 bzw. 2,518 Å deutlich länger sind als für die beiden nichtverbrückenden Chloratome Cl(3) und Cl(4) mit 2,465 und 2,447 Å. Das Cl(4) mit dem kürzesten Te–Cl-Abstand befindet sich dabei in *trans*-Stellung zu Cl(1), dem Chloratom mit dem längsten Te–Cl-Abstand.

Das Hydratsystem besteht aus $[\text{H}_9\text{O}_4]^+$ -Kationen, die jeweils über ein Wassermolekül mit der Hydroxo-Gruppe der $[\text{TeCl}_4\text{OH}]^-$ -Einheit und untereinander dreidimensional verknüpft sind. Die $[\text{H}_9\text{O}_4]^+$ -Einheit wird aus einem zentralen $[\text{H}_3\text{O}]^+$ -Ion und drei Wassermolekülen aufgebaut, die über

starke Wasserstoffbrücken mit typischen mittleren O–O-Abständen von 2,574 Å (Tab. V) miteinander in Kontakt stehen (vgl. Tab. VII in [15]). Die Wasserstoffbrücken des $[\text{H}_9\text{O}_4]^+$ -Kations und des $[\text{TeCl}_4\text{OH}]^-$ -Anions zu dem verbrückenden Wassermolekül sind mit O–O-Abständen von 2,751

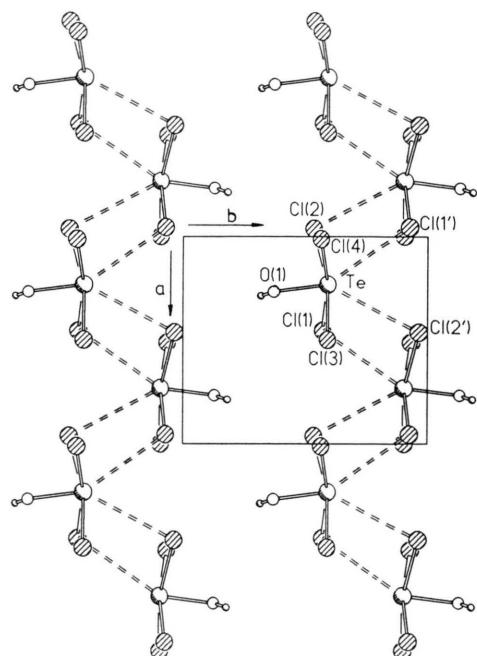


Abb. 6. $[\text{TeCl}_4\text{OH}]_n^-$ -Ketten parallel der *a*-Achse.

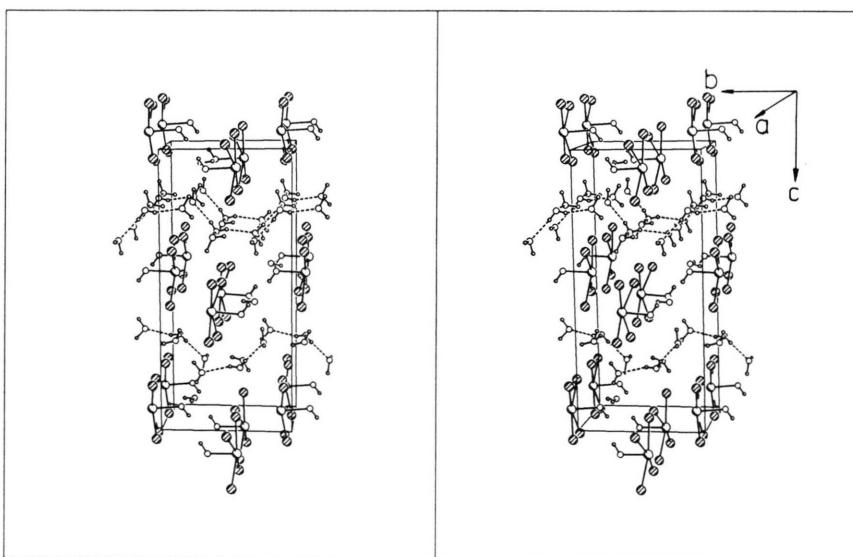


Abb. 7. Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von $[\text{H}_9\text{O}_4][\text{TeCl}_4\text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

und 2,645 Å signifikant schwächer. Ebenso stehen die $[H_9O_4]^+$ -Einheiten über mittelstarke bis schwache Wasserstoffbrücken-Bindungen mit O···O-Abständen von 2,808 bis 3,004 Å miteinander in Kontakt; das Hydratensystem bildet so ein dreidimensionales Netzwerk aus (Abb. 5 und Tab. V).

Neben den Sauerstoffatomen bieten sich ebenfalls Chloratome benachbarter $[TeCl_4OH]^-$ -Anionen als H-Akzeptoren an. Die O···Cl-Abstände betragen 3,210 Å und 3,308 Å (Tab. V). Vergleicht man diese Sauerstoff-Chlorabstände mit denen im Hexahydrat der Salzsäure $HCl \cdot 6H_2O$ [21] von 3,142 Å und denen im Tetrahydrat der Nonachloroditellur(IV)säure $[H_9O_4^+][Te_2Cl_9^-]$ (s. o.) von 3,37 bis 3,843 Å, zeigt sich auch hier die Korrelation zwischen der Akzeptorstärke der Chloratome und der Größe des Anions und der damit geringer werdenden formalen Ladung pro Cl-Atom.

Schwingungsspektren

Das Raman-Spektrum von $[H_9O_4]_n[Te_2Cl_9]_n$ weist vier Linien bei 374 (rel. Intensität 8), 348(9), 248(10) und 142(3) cm^{-1} auf. Zur Zuordnung können die terminalen $[TeCl_3]^+$ -Gruppierungen separiert von dem sehr viel schwächer gebundenen polymeren $[Te_3(\mu_2Cl)_3]_n$ -Gerüst betrachtet werden. Für ideale pyramidale $[TeCl_3]^+$ -Einheiten ergeben sich vier Grundschwingungen: die symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingungen $v_1(A_1)$ bzw. $v_3(E)$ sowie die entsprechenden Deformationsschwingungen $v_2(A_1)$ und $v_4(E)$, die jeweils IR- und Raman-aktiv sind. Die Zuordnung der Banden ist durch den Vergleich mit anderen Verbindungen, die eine ähnliche $[TeCl_3]^+$ -Gruppe enthalten, leicht möglich: Te_4Cl_{16} [22]: v_1 374, v_3 342, v_2 191, v_4 143 cm^{-1} ; $[TeCl_3][AsF_6]$ [23]: v_1 412, v_3 385, v_2 170, v_4 150 cm^{-1} ; $[TeCl_3][AlCl_4]$ [24]: v_1 391, v_3 367, v_2 185, v_4 139 cm^{-1} . Die Frequenzen oberhalb 300 cm^{-1} sind den Valenzschwingungen $v_1(A_1)$ und $v_3(E)$ (für idealisierte C_{3v} -Symmetrie), die Banden bei 248 und 142 cm^{-1} den Deformationsschwingungen $v_2(A_1)$ und $v_4(E)$ zuzuordnen.

Das Raman-Spektrum von

$[H_9O_4][TeCl_4OH] \cdot H_2O$ zeigt folgende Linien: 657(5), 289(10), 264(6), 146(1) und 61(1) cm^{-1} . Eine ungefähre Zuordnung gelingt durch den Vergleich des Spektrums mit dem von Tetrafluorohydroxotellurat(IV) $KTeF_4OH$ [25]: 697, 502, 465, 427, 378, 342, 266, 223, 205, 125 cm^{-1} . Die Bande bei 657 cm^{-1} lässt sich als Te-O-Valenzschwin-

gung interpretieren. Die Frequenzen oberhalb von 250 cm^{-1} sind Valenzschwingungen, die Banden bei 146 und 61 cm^{-1} Deformationsschwingungen zuzuordnen.

Experimentelles

Arbeitsvorschriften

$[H_9O_4]_n[Te_2Cl_9]_n$

Löst man 4,7 g $TeCl_4$ (17,45 mmol) in 1,5 ml 37-proz. HCl-Lösung ($\varrho = 1,19$ g/ml) (18,11 mmol), so erhält man eine bei R.T. gesättigte, gelbe Lösung. Nach einstündigem Röhren wird die Lösung zur Bildung von Kristallkeimen für einige Stunden auf -30 °C abgekühlt. Sobald sich feste Bestandteile gebildet haben, wird die Temperatur auf 7 °C erhöht. Bei dieser Temperatur (die Kristallisationstemperatur ist vom Sättigungsgrad der Lösung abhängig) bilden sich gelbe nadelförmige Kristalle aus. Außerhalb der Mutterlauge nimmt die kristalline Säure Wasser auf, wobei bei fortschreitender Hydrolyse TeO_2 gebildet wird. Die Zersetzung kann verhindert werden, wenn die Kristalle unter getrocknetem *n*-Hexan aufbewahrt werden. Bei einer Temperatur von 20 °C schmilzt die Säure auch in diesem unpolaren Lösungsmittel.

$[H_9O_4][TeCl_4OH] \cdot H_2O$

10,0 g $TeCl_4$ (37,12 mmol) werden in 10 ml 37-proz. HCl-Lösung ($\varrho = 1,19$ g/ml) gelöst. Anschließend wird die Lösung am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 85 °C eingengt bis sich ein Niederschlag bildet. Man lässt die festen Bestandteile absetzen und dekantiert die klare gelbe Lösung. Zur Bildung von Kristallkeimen wird auf -30 °C abgekühlt. Nach Beginn der Kristallisation erhöht man die Temperatur wieder auf 18–20 °C. Die Kristallzüchtung erfolgt dann bei einer Temperatur von etwa 15 °C. Die Kristalle zerfließen an der Luft und ebenfalls unter *n*-Hexan sobald die Temperatur 18 °C übersteigt.

Strukturanalysen

Die Raumgruppen wurden aus den systematischen Auslöschen und aus der Verteilung der normalisierten Strukturfaktoren abgeleitet. Die Reflexintensitäten wurden bei 140 ± 3 K auf einem Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,71069$ Å, paralleler Graphitmonochromator) gemessen. Für die Kühlung der Kristalle stand eine modifizierte Syntex-LT-1-Anlage zur Verfügung. Reflexen mit einer Intensität $I < 1,96 \sigma(I)$ wurde das Gewicht $w = 0$ zugeordnet.

Die Intensitäten wurden empirisch auf der Basis von ψ -Scans um die Beugungsvektoren von jeweils 3 Reflexen auf Absorption korrigiert. Die weiteren Daten zur Strukturanalyse einschließlich der Gitterkonstanten, Raumgruppen und Details zur Intensitätsmessung und Verfeinerung sind in Tab. I zusammengestellt.

Die Anfangsparameter der Te- und Cl-Atome von **1** und **2** wurden durch direkte Methoden mit Hilfe des SHELXTL-PLUS-Programmsystems von G. M. Sheldrick ermittelt. Weitere Differenz-Fourier-Synthesen lieferten die Koordinaten der O- und H-Atome, wobei bei **1** nur die H-Positionen von H(11) und H(12) ermittelt werden konnten, die bei den weiteren Verfeinerungen festgehalten wurden. Bei **2** gelang es, die Wasserstofflagen mit den Temperaturfaktoren $U(H) = 1,5 U(O)$ zu verfeinern. In der Struktur von **1** wurde O(2) in zwei Teilpositionen O(2) und O(2') aufgespalten; für die verfeinerten Werte der Besetzungsfaktoren ergaben sich innerhalb der Fehlergrenzen Werte von 1/2. Eine Verfeinerung in der Raumgruppe Cc mit geordneter Struktur der Kationenketten war nicht erfolgreich. Lange belichtete Precession-Aufnahmen zeigten keine Anzeichen zusätzlicher Reflexe oder diffuser Beugungseffekte, die auf eine partielle Ordnung des Kationensystems hingedeutet hätte.

Die Strukturen wurden nach dem Kleinste-Quadrat-Verfahren mit anisotropen Temperaturfaktoren für Te, Cl und O verfeinert, wobei der Ausdruck $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ minimiert wurde. Dabei wurde jeweils das Wichtungsschema $1/w = [\sigma(F_o)]^2 + c \cdot F_o^2$ mit $\sigma(F_o) = \sigma(I)/(2 \cdot |F_o| \cdot L_p)$ verwandt (I : Nettointensität, L_p : Lorentz- und Polarisationsfaktor). Bei Verwendung eines zusätzlichen Wichtungsschemas, das die Hochwinkel-Reflexe stärker berücksichtigt indem die Wichtungsfaktoren multiplikativ mit dem Ausdruck $1 - \exp(-B(\sin\theta/\lambda)^2)$ mit $B = 5$ verknüpft sind, ließen sich bei **2** die Wasserstoffatome verfeinern. Für **2** wurde die absolute Konfiguration des untersuchten Kristalls durch Verfeinerung beider enantiomerer Formen (ohne H-Atome) und anschließenden Vergleich der R -Werte ($R = 0,020$ gegenüber $0,027$) bestimmt. Die

gewichteten und ungewichteten Residual-Werte wurden berechnet nach: $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\sum |F_o|$ und $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$. Die Atomformfaktoren für neutrale Atome und für gebundene H, einschließlich der Korrekturen für anomale Dispersion, wurden den International Tables [26] entnommen.

Die angenäherten Positionen der aus der Differenz-Fourier-Synthese nicht ermittelbaren Wasserstoffatome bei **1** wurden aufgrund kristallchemischer Überlegungen in folgender Weise abgeleitet: Sieht man die Richtung der äußeren O-Atome zu dem zentralen O-Atom in der $[H_9O_4]^+$ -Einheit als wahrscheinlichste für O–H \cdots O-Brücken geeignete H-Positionen des Oxonium-Ions an, so ergibt sich gleichzeitig jeweils eine Position eines freien Elektronenpaares der umgebenden Wassermoleküle. Die noch verbleibenden Tetraederecken wurden unter Berücksichtigung der aus Differenz-Fourier-Synthesen ermittelten Nachbar-Atome (O- und H-Atome) berechnet, wobei davon ausgegangen wurde, daß in einer O–H \cdots O-Brücke die direkt gebundenen H-Atome in Richtung auf die freien Elektronenpaare der Akzeptor-Sauerstoffe weisen. Die stärksten H-Brücken liegen in der $[H_9O_4]^+$ -Einheit vor. Um der sich daraus ergebenen höheren H-Akzeptorstärke gegenüber schwächeren H-Brücken Rechnung zu tragen, wurden die O–H-Abstände des Oxonium-Ions auf 0,95 Å und alle übrigen auf 0,90 Å festgelegt.

Ramanspektren

Die Raman-Spektren der Schmelzen von **1** und **2** wurden bei 20 °C mit einem CODERG-T800-Spektrometer mit Kr-Laser (Erregerlinie $\lambda = 647,1$ nm) gemessen. Die Proben waren unter Schutzgas in Schmelzpunkttröhrchen eingeschlossen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes NRW und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung unserer Arbeit.

- [1] B. Buss und B. Krebs, Angew. Chem. **82**, 446 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 463 (1970).
- [2] B. Buss und B. Krebs, Inorg. Chem. **10**, 2795 (1971).
- [3] B. Krebs und V. Paulat, Z. Naturforsch., in Vorbereitung.
- [4] a) B. Krebs und K. Büscher, Z. Naturforsch., in Vorbereitung;
b) M. A. James, O. Knop und T. S. Cameron, Can. J. Chem., im Druck.
- [5] a) P. H. Collins und M. Webster, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1974**, 1545;
b) J. B. Milne, E. J. Gabe und C. Bensimon, Can. J. Chem. **69**, 648 (1991).
- [6] L. V. Shikheeva, Russ. J. Inorg. Chem. **13**, 1528 (1968).
- [7] J. Milne und M. Mahadevan, Inorg. Chem. **23**, 268 (1984).
- [8] B. I. Nabivanets und E. E. Kapantsyan, Russ. J. Inorg. Chem. **13**, 946 (1968).
- [9] K. Seppelt, persönliche Mitteilung.
- [10] B. Krebs, B. Buss und W. Berger, Z. Anorg. Allg. Chem. **397**, 1 (1973).
- [11] P. H. Collins und M. Webster, Acta Crystallogr. B **28**, 1260 (1972).
- [12] H. Kiriyama, Y. Mizuhashi und J. Oottani, Bull. Chem. Soc. Jpn. **59**, 581 (1986).
- [13] B. Krebs und M. Hein, Z. Naturforsch. **34b**, 1666 (1979).
- [14] D. Katryniok, R. Kniep und D. Mootz, Z. Anorg. Allg. Chem. **461**, 96 (1980).
- [15] B. Krebs, S. Bonmann und K. Erpenstein, Z. Naturforsch. **46b**, 919 (1991).
- [16] B. Krebs und V. Paulat, 2. European Crystallographic Meeting, Keszthely (1974).
- [17] B. Krebs, V. Paulat und K. Büscher, Z. Naturforsch., in Vorbereitung.
- [18] B. Krebs und V. Paulat, Angew. Chem. **85**, 662 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 666 (1973).
- [19] B. Krebs und V. Paulat, Z. Naturforsch. **34b**, 900 (1979).
- [20] B. Krebs und F.-P. Ahlers, Adv. Inorg. Chem. **35**, 235 (1990).
- [21] I. Taesler und J.-O. Lundgren, Acta Crystallogr. B **34**, 2424 (1978).
- [22] H. Gerding und H. Houtgraaf, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **73**, 737 (1954).
- [23] W. Sawodny und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **349**, 169 (1967).
- [24] H. Gerding und H. Houtgraaf, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **73**, 759 (1954).
- [25] J. B. Milne und D. Moffett, Inorg. Chem. **13**, 2750 (1974).
- [26] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, S. 99 ff., Kynoch Press, Birmingham (1974).
- [27] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen (Koordinaten der H-Atome von **1**, Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren und Tabellen der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren) können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55581, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.