

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

Kristallstrukturen der Oxonium-Salze

$[\text{H}_9\text{O}_4]_n[\text{Te}_2\text{Cl}_9]_n$ und $[\text{H}_9\text{O}_4][\text{TeCl}_4\text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

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

Crystal Structures of the Oxonium Salts $[\text{H}_9\text{O}_4]_n[\text{Te}_2\text{Cl}_9]_n$ and $[\text{H}_9\text{O}_4][\text{TeCl}_4\text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

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 $\text{HTe}_2\text{Cl}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (space group $C2/c$, $a = 11.642(6)$, $b = 13.012(4)$, $c = 12.663(5)$ Å, $\beta = 119.64(3)^\circ$ at 140 K) were isolated from a saturated solution of TeCl_4 in conc. HCl . From a solution of more diluted HCl the acid $\text{HTeCl}_4\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**2**) could be prepared (space group $P2_12_12_1$, $a = 7.065(3)$, $b = 8.551(2)$, $c = 18.192(6)$ Å at 140 K). **1** is the first acid isolated from the system $\text{TeCl}_4/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ with a polymeric anion. The novel polynuclear $[\text{Te}_2\text{Cl}_9]_n^{n-}$ 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 $\text{Te}-\text{Cl}$ and 2.805 Å for $\text{Te}-\mu_2\text{Cl}$. **2** contains square-pyramidal $[\text{TeCl}_4\text{OH}]^-$ anions with oxygen in the apical position ($\text{Te}-\text{Cl}$: 2.447–2.552 Å; $\text{Te}-\text{O}$: 1.926 Å). The cations in both structures are $[\text{H}_9\text{O}_4]^+$ hydroxonium ions ($\text{O} \cdots \text{O}$ (**1**): 2.47(3), 2.55(2) and 2.57(1) Å; $\text{O} \cdots \text{O}$ (**2**): 2.550(4), 2.584(4) and 2.588(5) Å). Thus the formulae of the acids have to be written as $[\text{H}_9\text{O}_4]_n[\text{Te}_2\text{Cl}_9]_n$ and $[\text{H}_9\text{O}_4][\text{TeCl}_4\text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. 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 $[\text{TeCl}_4]_4$ [1, 2] aufgefaßt werden. Neben den $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ -Anionen existieren in tellurhaltiger, salzsaurer Lösung bei Verringerung der HCl -Konzentration wegen einsetzen der Hydrolyse verschiedene Gleichgewichte zwischen Chloro-, Chlorohydroxo- und Chloroaqua-Ionen. Aus organischen Lösungsmitteln konnten bisher folgende Hydrolyseprodukte mit voluminösen Kationen isoliert werden:

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}][\text{TeCl}_4\text{OH}] \cdot 0,5 \text{C}_6\text{H}_6$ [3],
 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}][\text{TeCl}_4\text{OH}]$ [4a], $[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}][\text{TeCl}_4\text{OH}]$ [4b], $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}][\text{TeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ [3] und
 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}][\text{TeCl}_4\text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [5a, b].

Shikheeva [6] nimmt aufgrund von Elektronenspektren der verdünnten salzsaurer Lösungen ($0,25 - 1,0 \cdot 10^{-3}$ 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: $[\text{TeCl}_6]^{2-}$, $[\text{Te}(\text{OH})\text{Cl}_4]^-$ und $[\text{TeCl}(\text{OH})_4]^-$. 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 $[\text{H}_9\text{O}_4][\text{TeCl}_4\text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist es gelungen, die Existenz der $[\text{TeCl}_4\text{OH}]^-$ -Anionen in salzsaurer Lösung zu bestätigen.

Die Verbindung $[\text{H}_9\text{O}_4]_n[\text{Te}_2\text{Cl}_9]_n$ 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 $[\text{PCl}_4][\text{TeCl}_5]$ [10, 11] und dem polynuklearen Anion des $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_2[\text{TeI}_7]$ [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 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) eine außerordentlich große Brönsted-Acidität erwarten. Diese Vermutung wird dadurch bestätigt, daß die bislang aus wäßrigen Lösungen isolierten Verbindungen $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{SeBr}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [13], $[\text{H}_7\text{O}_3][\text{TeI}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [14], $[\text{H}_9\text{O}_4][\text{TeBr}_6]$ [15] und $[\text{H}_9\text{O}_4][\text{Te}_3\text{Br}_{13}]$ [15] als Hydronium-Salze zu formulieren sind.

Auch die Säuren $[\text{H}_9\text{O}_4]_n[\text{Te}_2\text{Cl}_9]_n$ und $[\text{H}_9\text{O}_4][\text{TeCl}_4\text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, die ebenfalls als hydratisierte Oxonium-Salze zu interpretieren sind, liegen in wäßriger Lösung nahezu vollständig dissoziiert vor. Das $[\text{TeCl}_4\text{OH}]^-$ -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 $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ -Anion zu stabilisieren. Es kommt durch Kondensationsreaktionen zur Ausbildung höhermolekularer Einheiten, die sich bei der Kristallisation der Säure $[\text{H}_9\text{O}_4]_n[\text{Te}_2\text{Cl}_9]_n$ zu den polymeren $[\text{Te}_2\text{Cl}_9]_n^{n-}$ -Ketten anordnen.

Kühlt man eine bei Raumtemperatur gesättigte Lösung von Tellurtetrachlorid in konzentrierter Salzsäure ab, gelangt man zu gelben nadelförmigen Kristallen der Säure $[\text{H}_9\text{O}_4]_n[\text{Te}_2\text{Cl}_9]_n$. Wird eine solche Lösung zuvor geringfügig eingeeengt, lassen sich hellgelbe Kristalle der Säure $[\text{H}_9\text{O}_4][\text{TeCl}_4\text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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 $[\text{H}_9\text{O}_4]_n[\text{Te}_2\text{Cl}_9]_n$ (**1**) und $[\text{H}_9\text{O}_4][\text{TeCl}_4\text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**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 Kleinste-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 Temperaturfaktoren von **1** (ohne H-Atome) und **2** nach Abschluß der Kleinste-Quadrate-Verfeinerung. Die wichtigsten interatomaren Abstände und Bindungswinkel sind für **1** in Tab. III und für **2** in Tab. V aufgelistet.

$[\text{H}_9\text{O}_4]_n[\text{Te}_2\text{Cl}_9]_n$ (**1**)

Die Kristallstruktur des polymeren Nonachloritellur(IV)säure-tetrahydrats besteht aus kettenförmigen, polymeren Anionen der Bruttozusammensetzung $[\text{Te}_2\text{Cl}_9]_n^{n-}$ und ebenfalls zu Ketten assoziierten $[\text{H}_9\text{O}_4]^+$ -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 $[\text{Te}_2\text{Cl}_9]_n^{n-}$ -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 $[\text{Te}_2\text{Cl}_{10}]^{2-}$ -Einheiten [16, 17] aufgefaßt werden. Die Kantenverknüpfung der Oktaeder haben beide gemeinsam mit dem $[\text{Te}_3\text{Cl}_{13}]^-$ [18, 19], das wie das $[\text{Te}_2\text{Cl}_{10}]^{2-}$ als Abbauprodukt des cubanarti-

Formel	$\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl}_9\text{Te}_3$	$\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Cl}_4\text{Te}$
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 [Å]	11,642(6)	7,065(3)
b [Å]	13,012(4)	8,551(2)
c [Å]	12,663(5)	18,192(6)
β [°]	119,64(3)	90
Volumen der Elementarzelle [Å 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	$\theta-2\theta$ -Scan	$\theta-2\theta$ -Scan
Meßgeschwindigkeit [°/min in 2θ]	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 μ [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 [Å²] mit Standardabweichungen.

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

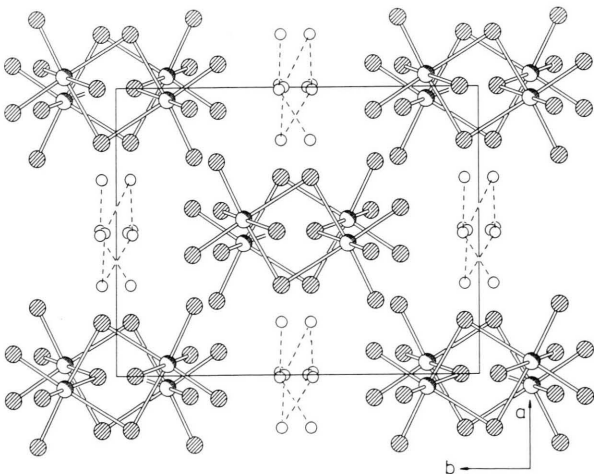


Abb. 1. Elementarzelle von $[\text{H}_9\text{O}_4]_n[\text{Te}_2\text{Cl}_9]_n$ parallel [001].

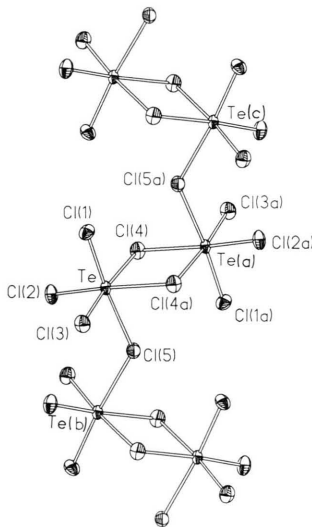


Abb. 2. $[\text{Te}_2\text{Cl}_9]_n^{n-}$ -Anionen-Kette in der Kristallstruktur von $[\text{H}_9\text{O}_4]_n[\text{Te}_2\text{Cl}_9]_n$ (50-proz. Schwingungsellipsoide bei 140 K).

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. $[\text{H}_9\text{O}_4]^+[\text{Te}_2\text{Cl}_9]^-$: Interatomare Abstände [Å] und Valenzwinkel [°] mit Standardabweichungen.

Symmetrioperationen, bezogen auf die Koordinaten in Tab. II

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

$[\text{H}_9\text{O}_4]^+$ -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 ($< 3,60 \text{ Å}$)

O–H···Cl	$d_{\text{O} \cdots \text{Cl}}$	$d_{\text{H} \cdots \text{Cl}}$	$\angle_{\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{Cl}}$
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)		

Symmetrioperationen, 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	x	y	z	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 $[\text{\AA}^2]$ 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 $[TeCl_5]^-$ -Polyanionen des $[PCl_4^+][TeCl_5^-]$ [10, 11] und den $[TeI_6]^-$ -Anionen des $[(CH_3)_3NH]_2[TeI_7]$ [12] sind die TeX_6 -Oktaeder über *cis*- bzw. *trans*-ständige Halogenatome zu Ketten verbunden.

Das Telluratome ist im $[Te_2Cl_9]^-$ 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 Telluratome 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-

misch aktiven freien Elektronenpaar am Telluratome kann die trigonal-pyramidale $[TeCl_3]^+$ -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 $Cl_{term.} - Te - Cl_{term.}$ -Winkel führt. Diese Aufweitung bewirkt wiederum eine Stauchung der $\mu_2 Cl - Te - \mu_2 Cl$ -Bindungswinkel. Die gemittelten Werte von $92,4^\circ$ für die terminalen und $86,2^\circ$ für die verbrückenden Chloratome zeigen diesen Effekt deutlich.

Die Hydronium-Ionen der Nonachloroditellur(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-

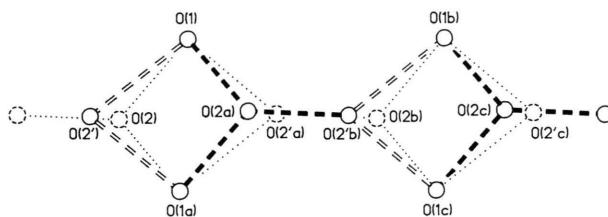


Abb. 3. Mögliche Sauerstoffpositionen in der $[H_9O_4]^+$ -Kette von $[H_9O_4]_n[Te_2Cl_9]_n^-$.

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)		

Tab. V. $[\text{H}_9\text{O}_4][\text{TeCl}_4\text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$: Interatomare Abstände [Å] und Valenzwinkel [°] mit Standard-Abweichungen.

$[\text{H}_9\text{O}_4]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Einheit

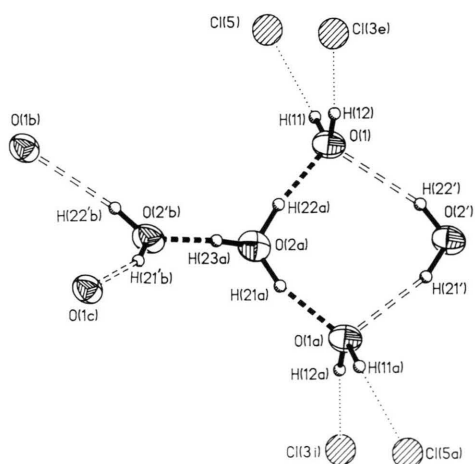
O(2)–H(21)	0,81(6)	O(5)–H(51)	0,60(8)
O(2)–H(22)	0,65(8)	O(5)–H(52)	0,79(6)
O(3)–H(31)	0,83(5)	O(5)–H(53)	0,91(6)
O(3)–H(32)	0,84(6)	O(6)–H(61)	0,89(6)
O(4)–H(41)	0,96(5)	O(6)–H(62)	0,78(6)
O(4)–H(42)	0,74(8)		
H(21)–O(2)–H(22)	121(7)	H(51)–O(5)–H(53)	122(8)
H(31)–O(3)–H(32)	109(5)	H(52)–O(5)–H(53)	114(5)
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	$d_{\text{O} \cdots \text{X}}$	$d_{\text{H} \cdots \text{X}}$	$\angle_{\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{X}}$
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)

Symmetrieoperationen, 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: $1-x, 0,5+y, -0,5+z$.



Bindungen zu Ketten aneinander, die parallel zu den $[\text{Te}_2\text{Cl}_9]^{n-}$ -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. $[\text{H}_9\text{O}_4][\text{Te}_2\text{Cl}_9]_n$: Hydronium-Ion $[\text{H}_9\text{O}_4]^+$ mit Sauerstoff- und Chlorumgebung.

läßt sich ein bemerkenswertes kooperatives Fehlordnungsmo-
dell kettenförmig über H-Brücken asso-
ziierter $[\text{H}_9\text{O}_4]^+$ -Struktureinheiten ableiten. Dies-
es Modell folgt eindeutig aus sterischen Argu-
menten (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 Aus-
schnitt aus dem Sauerstoffgerüst dieser $[\text{H}_9\text{O}_4]^+$ -
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 O_4 -Gerüst eines Hydro-
nium-Ions $[\text{H}_9\text{O}_4]^+$, dessen $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstände 2,55,
2,57 und 2,47 Å den Erwartungswerten für typi-
sche starke H-Brücken in dieser vierkernigen Ein-
heit entsprechen (siehe Tab. VII in [15]). O(1) und
O(1a) bilden dann schwache H-Brückenbindun-
gen zu O(2') mit $\text{O}\cdots\text{O}$ -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 Trans-
lation entlang der kristallographischen *c*-Achse
(durch die *c*-Gleitspiegelebene, z. B. geht O(2c)
aus O(2a) hervor) zu Ketten der in Abb. 3 gezei-
gten Art assoziieren. Für die Richtung dieser ko-
operativen 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 $[\text{H}_9\text{O}_4]^+$ -Ein-
heit). Die Fehlordnung der Kristallstruktur be-
steht in einer statistischen Anordnung dieser bei-
den Ketten-Enantiomeren. Aus Abb. 4 wird deut-
lich, daß der Rest der Kristallstruktur durch diese
Fehlordnung nicht wesentlich gestört wird, da die
intermolekularen Kation-Anion-Wechselwirkun-
gen im wesentlichen durch die invarianten O(1)-
Wassermolekeln bestimmt sind. Kation-Kation-
Wechselwirkungen sind auszuschließen, da der
kürzeste $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstand zwischen den Hydro-
nium-Ketten 6,41 Å beträgt.

In Abb. 4 sind die H-Atome für eine der beiden
Fehlordnungs-Alternativen eingezeichnet. Die
nicht fehlgeordneten Atome H(11) und H(12) wur-
den direkt aus der Differenz-Fouriersynthese ent-
nommen (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 ge-
schätzt (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 $\text{O}\cdots\text{Cl}$ -Abstän-
den zwischen 3,37 Å und 3,843 Å in Kontakt mit
den polymeren Anionen. In Tab. III sind $\text{O}\cdots\text{Cl}$ -
und $\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Abstände sowie $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ -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 zen-
tralen Atom O(2a) in der $[\text{H}_9\text{O}_4]^+$ -Einheit kom-
men allerdings Cl(2e) und Cl(1i) über direkte
 $\text{O}\cdots\text{Cl}$ -Kontakte mit 3,37 Å bzw. 3,48 Å recht
nahe. Vergleicht man die $\text{O}\cdots\text{Cl}$ -Abstände in den
 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Brücken z. B. mit dem Mittelwert von
3,142 Å im $\text{HCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [21], so zeigt sich, daß die
H-Brücken-Wechselwirkungen zwischen den An-
ionen- und Kationen-Ketten in der Nonachlorodi-
tellur(IV)säure wegen der geringen Ladungsdichte
und der damit verbundenen schwächeren Akzep-
torstärke der voluminösen $[\text{Te}_2\text{Cl}_9]^{n-}$ -Einheiten
nur recht schwach sind.

$[\text{H}_9\text{O}_4][\text{TeCl}_4\text{OH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2)

Die Kristallstruktur von $[\text{H}_9\text{O}_4][\text{TeCl}_4\text{OH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$
besteht aus $[\text{TeCl}_4\text{OH}]^-$ -Anionen, die jeweils über
ein Wassermolekül mit den $[\text{H}_9\text{O}_4]^+$ -Kationen ver-
knüpft sind (Abb. 5). Abb. 7 zeigt eine stereosko-
pische Darstellung der Elementarzelle. Die
 $[\text{TeCl}_4\text{OH}]^-$ -Einheiten bilden über schwache
 $\text{Te}-\text{Cl}\cdots\text{Te}$ -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

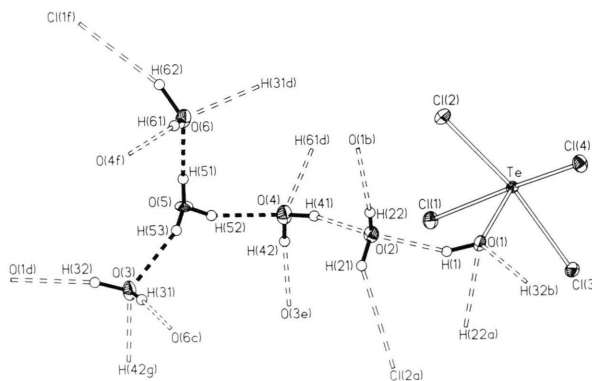


Abb. 5. $[\text{H}_9\text{O}_4][\text{TeCl}_4\text{OH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$: Asymmetrische Einheit mit Sauerstoff- und Chlorumgebung (50-proz. Schwingungsellipsoide bei 140 K).

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 $\text{Te}\cdots\text{Cl}$ -Brückenbindungen mit zwei weiteren Anionen verknüpft, so daß sich insgesamt $[\text{TeCl}_4\text{OH}]^-$ -Einheiten in Form von Zickzackketten ergeben (Abb. 6). Die $\text{Te}\cdots\text{Cl}$ -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 $\text{O}\cdots\text{O}$ -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 $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abständen von 2,751

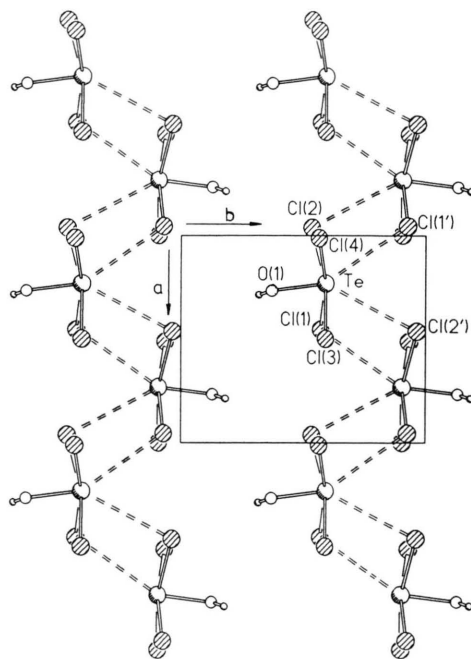


Abb. 6. $[\text{TeCl}_4\text{OH}]^-$ -Ketten parallel der *a*-Achse.

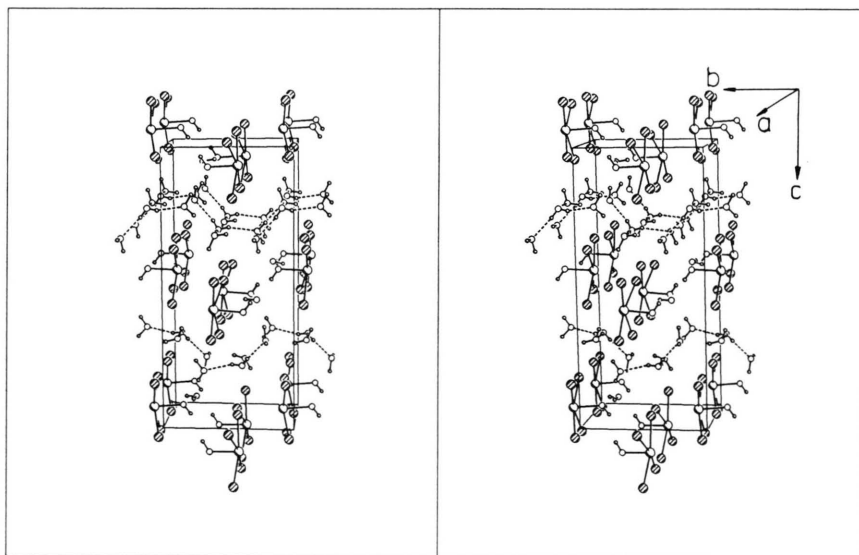


Abb. 7. Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von $[\text{H}_9\text{O}_4][\text{TeCl}_4\text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

und 2,645 Å signifikant schwächer. Ebenso stehen die $[\text{H}_9\text{O}_4]^+$ -Einheiten über mittelstarke bis schwache Wasserstoffbrücken-Bindungen mit $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abständen von 2,808 bis 3,004 Å miteinander in Kontakt; das Hydratsystem bildet so ein dreidimensionales Netzwerk aus (Abb. 5 und Tab. V).

Neben den Sauerstoffatomen bieten sich ebenfalls Chloratome benachbarter $[\text{TeCl}_4\text{OH}]^-$ -Anionen als H-Akzeptoren an. Die $\text{O} \cdots \text{Cl}$ -Abstände betragen 3,210 Å und 3,308 Å (Tab. V). Vergleicht man diese Sauerstoff-Chlorabstände mit denen im Hexahydrat der Salzsäure $\text{HCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [21] von 3,142 Å und denen im Tetrahydrat der Nonachloroditellur(IV)säure $[\text{H}_9\text{O}_4]^+[\text{Te}_2\text{Cl}_9]^-$ (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 $[\text{H}_9\text{O}_4]^+[\text{Te}_2\text{Cl}_9]^-$ weist vier Linien bei 374 (rel. Intensität 8), 348(9), 248(10) und 142(3) cm^{-1} auf. Zur Zuordnung können die terminalen $[\text{TeCl}_3]^+$ -Gruppierungen separiert von dem sehr viel schwächer gebundenen polymeren $[\text{Te}_3(\mu_2\text{Cl})_3]_n$ -Gerüst betrachtet werden. Für ideale pyramidale $[\text{TeCl}_3]^+$ -Einheiten ergeben sich vier Grundschrwingungen: die symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingungen $\nu_1(\text{A}_1)$ bzw. $\nu_3(\text{E})$ sowie die entsprechenden Deformationsschwingungen $\nu_2(\text{A}_1)$ und $\nu_4(\text{E})$, die jeweils IR- und Raman-aktiv sind. Die Zuordnung der Banden ist durch den Vergleich mit anderen Verbindungen, die eine ähnliche $[\text{TeCl}_3]^+$ -Gruppe enthalten, leicht möglich: $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ [22]: ν_1 374, ν_3 342, ν_2 191, ν_4 143 cm^{-1} ; $[\text{TeCl}_3][\text{AsF}_6]$ [23]: ν_1 412, ν_3 385, ν_2 170, ν_4 150 cm^{-1} ; $[\text{TeCl}_3][\text{AlCl}_4]$ [24]: ν_1 391, ν_3 367, ν_2 185, ν_4 139 cm^{-1} . Die Frequenzen oberhalb 300 cm^{-1} sind den Valenzschwingungen $\nu_1(\text{A}_1)$ und $\nu_3(\text{E})$ (für idealisierte C_{3v} -Symmetrie), die Banden bei 248 und 142 cm^{-1} den Deformationsschwingungen $\nu_2(\text{A}_1)$ und $\nu_4(\text{E})$ zuzuordnen.

Das Raman-Spektrum von $[\text{H}_9\text{O}_4][\text{TeCl}_4\text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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

$[\text{H}_9\text{O}_4]^+[\text{Te}_2\text{Cl}_9]^-$

Löst man 4,7 g TeCl_4 (17,45 mmol) in 1,5 ml 37-proz. HCl-Lösung ($\rho = 1,19 \text{ g/ml}$) (18,11 mmol), so erhält man eine bei R.T. gesättigte, gelbe Lösung. Nach einstündigem Rühren 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.

$[\text{H}_9\text{O}_4][\text{TeCl}_4\text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

10,0 g TeCl_4 (37,12 mmol) werden in 10 ml 37-proz. HCl-Lösung ($\rho = 1,19 \text{ g/ml}$) gelöst. Anschließend wird die Lösung am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 85°C eingedunstet 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 $18-20^\circ\text{C}$. 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 Auslöschungen und aus der Verteilung der normalisierten Strukturfaktoren abgeleitet. Die Reflexintensitäten wurden bei $140 \pm 3 \text{ K}$ auf einem Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer mit Mo–K α -Strahlung ($\lambda = 0,71069 \text{ Å}$, 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 $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ 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: $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o|$ und $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w F_o^2]^{1/2}$. 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...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...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 ergebenden höheren H-Akzeptorstärke gegenüber schwächeren H-Brücken Rechnung zu tragen, wurden die O-H-Abstände des Oxonium-Ions auf $0,95 \text{ \AA}$ und alle übrigen auf $0,90 \text{ \AA}$ festgelegt.

Ramanspektren

Die Raman-Spektren der Schmelzen von **1** und **2** wurden bei 20°C mit einem CODERG-T800-Spektrometer mit Kr-Laser (Erregerlinie $\lambda = 647,1 \text{ nm}$) gemessen. Die Proben waren unter Schutzgas in Schmelzpunktröhrchen 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.* **B28**, 1260 (1972).
- [12] H. Kiriya, 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.* **B34**, 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.