

Die Kristallstruktur von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{TeCl}_6$ und über die Einschlußverbindung $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2(\text{CH}_3\text{CN})\text{TeCl}_6$

The Crystal Structure of $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{TeCl}_6$ and the Inclusion Compound $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2(\text{CH}_3\text{CN})\text{TeCl}_6$

Walter Abriel*

Institut für Anorganische Chemie und SFB 173 der Universität Hannover, Callinstraße 9, D-3000 Hannover

Z. Naturforsch. **41b**, 592–598 (1986); eingegangen am 3. Februar 1986

Crystal Structure, Tellurates, Inclusion Compound, Lone Pair Electrons

Both title compounds show an antiferroite-like arrangement of $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ cations and TeCl_6^{2-} anions. The remaining octahedral holes in this array can be filled with CH_3CN molecules forming the inclusion compound by crystallization from CH_3CN solution. $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{TeCl}_6$ (space group $\text{Fd}\bar{3}\text{c}$ with $a = 25.791(3)$ Å at 265(5) K and $Z = 32$) contains almost regular TeCl_6^{2-} octahedra. In contrast, in $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2(\text{CH}_3\text{CN})\text{TeCl}_6$ (space group Cmcm with $a = 12.765(6)$, $b = 14.349(7)$, $c = 12.716(3)$ Å and $Z = 4$) the anion is statically distorted with the approximate point symmetry 4 mm. At temperatures above 320 K the solvent molecules can be removed yielding the $\text{Fd}\bar{3}\text{c}$ phase. Finally, structural relationships between antiferroite-like phases A_2BX_6 and elpasolites $\text{A}_2\text{B}'\text{BX}_6$ considering halogenides and cyanides are discussed.

Einführung

Bei Phasen der Zusammensetzung A_2TeX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) wird mit $\text{A} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$ eine Antiferroite-Anordnung der A^+ -Kationen und der TeX_6^{2-} -Anionen beobachtet. Dabei kristallisieren die jeweiligen Hochtemperaturphasen im kubischen K_2PtCl_6 -Typ [1, 2]. Diese Topologie ist bei einem A^+ -Kation mit $r_{\text{A}^+} < r_{\text{K}^+}$ nicht mehr stabil; eine wasserfreie Phase Na_2TeX_6 existiert offenbar (bei Normaldruck) nicht [3]. Durch die Bildung von Aquakomplexen des Na^+ -Ions können jedoch wieder stabile Phasen erhalten werden, wie für $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]_2\text{TeBr}_6$ nachgewiesen [4]. Die hochsymmetrische Antiferroite-Packung wird jedoch nicht mehr ausgebildet. Beim Übergang zu Kationen mit $r_{\text{A}^+} > r_{\text{Cs}^+}$ wird eine solche mit $\text{A} = (\text{CH}_3)_4\text{N}^+ = \text{TMA}^+$, ein Teilchen mit annähernd kugelförmiger Geometrie, für die Verbindung $(\text{TMA})_2\text{TeBr}_6$ in der Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{c}$ gefunden [5]. Die Volumenverhältnisse der beteiligten Ionen bedingen jedoch eine positionelle Fehlordnung der Methylgruppen von einem Viertel der TMA-Ionen [1]. Eine solche Fehlordnung wurde auch bei der Verbindung $(\text{TMA})_2\text{Cs}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [6] beobachtet. Sie kristallisiert ebenfalls in der Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{c}$ und verhält sich zur $(\text{TMA})_2\text{TeBr}_6$ -Struktur wie in der

Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ der Elpasolith- zum K_2PtCl_6 -Typ [7].

Mit 14 Elektronen in der Valenzschale des Te-Atoms wird für die Anionen TeX_6^{2-} bei azentrischer Punktsymmetrie für das Zentralatom eine statisch verzerrt oktaedrische Koordination erwartet. Mit einem Symmetriezentrum für diese Position (in $(\text{TMA})_2\text{TeBr}_6$ besetzt das Te-Atom die Lage 32c mit der Punktsymmetrie $\bar{3}$) resultiert ein dynamisch verzerrtes Anion mit der gemittelten Symmetrie $\text{m}\bar{3}\text{m}$; geringe Abweichungen davon sind zugelassen. Eine ausführliche Diskussion der Symmetrieregeln zur Stereochemie des freien Elektronenpaares in TeX_6^{2-} -Spezies ist an anderer Stelle [8] publiziert. Es war also von Interesse, ob bei Verkleinerung des Anions beim Übergang zu $(\text{TMA})_2\text{TeCl}_6$ einmal unter Beibehaltung der Raumgruppe alle Methylpositionen festgelegt werden, zum anderen ob bei einer Umorientierung der Packung ein geändertes Kristallfeld zu einer statischen Verzerrung des Anions führen könnte.

Darstellung, röntgenographische und thermische Untersuchungen

1. $(\text{TMA})_2\text{TeCl}_6$: TeO_2 und $(\text{TMA})\text{Cl}$ werden im molaren Verhältnis 1:2 in konzentrierter, heißer Salzsäure gelöst. Nach Abfiltrieren des primären, mikrokristallinen Fällungsprodukts wachsen aus der verbleibenden Lösung in einigen Tagen für die Kri-

* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. W. Abriel.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0340-5087/86/0500-0592/\$ 01.00/0

stallstrukturanalyse geeignete oktaedrische und kub-
 oktaedrische, gelbe, hygroskopische Kristalle. Prä-
 zessionsaufnahmen (MoK α) eines in eine Glaskapil-
 lare eingeschmolzenen Einkristalls legten die aus den
 Auslöschungsgesetzmäßigkeiten eindeutig bestimm-
 bare Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{c}$ (# 228) fest. Um die Tem-
 peraturbewegung der Ionen etwas zu dämpfen, wur-
 den die Einkristallmessungen am Diffraktometer
 (SIEMENS-STOE AED 2 mit MoK α -Strahlung,
 Graphitmonochromator) bei erniedrigter Tempera-
 tur (265(5) K) durchgeführt. Die Gitterkonstante
 ($a = 25,791(3)$ Å) wurde aus 19 Reflexen im Be-
 reich $11^\circ < \theta < 18,5^\circ$ bestimmt. Intensitätsmessung:
 Max. $(\sin \theta)/\lambda = 0,807$ im Bereich für h, k, l von
 0, 0, 0 bis 16, 28, 41 im Ω -Scan-Modus (min. Scan-
 winkel $1,6^\circ$, max. Scanzeit 40 s). Die Reflexe 880,
 088 und 808 dienten der Messung der Standard-Inten-
 sität, deren Variation $< 10\%$ war. 1113 gemessene
 Reflexe wurden zu 1090 symmetrieunabhängigen
 Reflexen gemittelt ($R_{\text{int}} = 0,138$), davon waren
 390 beobachtet mit $F > 3\sigma(F)$. Eine numerische Ab-
 sorptionskorrektur ($\mu = 19,7$ bei $D_x = 1,514$, Kristall-
 volumen $1,17 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^3$, Kristallflächen $\{111\}$,
 min./max. Transmission $0,63/0,69$) wurde durchge-
 führt. Das Strukturmodell wurde von $(\text{TMA})_2\text{TeBr}_6$
 [5] übernommen. Strukturverfeinerung: $R = 0,08$,
 $R_w = \Sigma \Delta F \sqrt{W} / \Sigma F_o \sqrt{W} = 0,055$ ($w = 1/(\sigma(F))^2$)

mit max. $|\Delta|/\sigma = 0,27$ für den x -Parameter des
 Atoms C(1) im letzten Zyklus (31 Parameter). Die
 H-Atome der Methylgruppen mit dem Atom C(2)
 konnten als „rigid group“ bei der Verfeinerung be-
 rücksichtigt werden; dadurch Verbesserung von R
 um etwa 1%. Die Strukturparameter sind der Tab. I
 zu entnehmen. Die maximale und minimale Elektro-
 nendichte aus der abschließenden ΔF -Synthese war
 1,02 bzw. $-0,89 \text{ e}^-/\text{Å}^3$. Die Strukturrechnungen
 wurden durchgeführt mit dem Programmsystem
 SHELX 76 [9] unter Verwendung der den Internatio-
 nalen Tabellen [10] entnommenen Formfaktoren für
 die neutralen Atome*.

2. $(\text{TMA})_2(\text{CH}_3\text{CN})\text{TeCl}_6$: Ein Teil TeCl_4 (Alfa
 Prod.) und zwei Teile $(\text{TMA})\text{Cl}$ werden getrennt in
 wasserfreiem CH_3CN in der Wärme gelöst. Aus den
 vereinigten (noch warmen) Lösungen fällt zuerst ein
 mikrokristallines Pulver, das überwiegend aus
 $(\text{TMA})_2\text{TeCl}_6$ besteht. Nach dessen Abtrennung wird
 die gelbe, klare Lösung auf etwa 260 K abgekühlt.
 Nach einigen Tagen können sehr hygroskopische,

* Eine Liste der beobachteten Strukturparameter kann beim
 Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik,
 D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Angabe
 der Hinterlegungsnummer CSD 51815, des Autors und
 des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Lageparameter:

| Atom | Position | Punktsymmetrie | x | y | z |
|-------|----------|----------------|----------|----------|----------|
| Te | 32 c | $\bar{3}$. | 0 | 0 | 0 |
| Cl | 192 h | 1 | 974(1) | - 105(2) | 95(2) |
| N(1) | 16 a | 23. | 1250 | 1250 | 1250 |
| N(2) | 48 d | 4. | 8750 | 1250 | 1250 |
| C(1) | 64 e | $\bar{3}$. | 1587(12) | 1587(12) | 1587(12) |
| C(2) | 192 h | 1 | 801(7) | 1378(6) | 4075(7) |
| H(21) | 192 h | 1 | 982(7) | 1672(6) | 4313(7) |
| H(22) | 192 h | 1 | 623(7) | 1090(6) | 4321(7) |
| H(23) | 192 h | 1 | 509(7) | 1555(6) | 3833(7) |

Tab. I. Lageparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren* ($\times 10^4$) für $(\text{TMA})\text{TeCl}_6$ bei 265(5) K in der Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{c}$ (Ursprung in $\bar{3}$).

Temperaturfaktoren:

| Atom | U11/U | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Te | 485(4) | 485(4) | 485(4) | 18(9) | 18(9) | 18(9) |
| Cl | 514(12) | 758(39) | 834(41) | 105(16) | - 56(19) | 5(16) |
| N(1) | 418(143) | 418(143) | 418(143) | 0 | 0 | 0 |
| N(2) | 876(127) | 876(127) | 137(109) | 0 | 0 | 0 |
| C(1) | 1292(200) | 1292(200) | 1292(200) | -266(143) | -266(143) | -266(143) |
| C(2) | 784(118) | 632(97) | 870(122) | - 36(90) | 285(76) | - 15(80) |
| H | 874(236) | | | | | |

* Definition: $U = \exp -[2\pi^2(a^{*2}U_{11}h^2 + \dots + 2b^*c^*U_{23}kl)]$.

| Atom | Position | Punktsymmetrie | x | y | z |
|-------|----------|----------------|-----------|----------|---------|
| Te | 4 c | m2m | 0 | 7350(10) | 2500 |
| Cl(1) | 4 c | m2m | 0 | 5625(32) | 2500 |
| Cl(2) | 8 f | m . . | 0 | 7449(22) | 4564(9) |
| Cl(3) | 8 g | . . m | 2947(10) | 2443(19) | 2500 |
| Cl(4) | 4 c | m2m | 0 | 9271(35) | 2500 |
| N | 8 e | 2 . . | 2597(139) | 0 | 0 |

Tab. II. Lageparameter ($\times 10^4$) für das Anion und den Schwerpunkt des Kations (N) in $(\text{TMA})_2(\text{CH}_3\text{CN})\text{TeCl}_6$ bei 293 K, Raumgruppe Cmc.

grün-gelbe Kristalle der Einschlußverbindung gewonnen werden. Vereinfachend kann auch statt der primären Fällungsreaktion direkt das nach 1. dargestellte Produkt in CH_3CN gelöst werden. Nach thermogravimetrischen Untersuchungen (Netzsch STA 429) ist $(\text{TMA})_2(\text{CH}_3\text{CN})\text{TeCl}_6$ nur bei Temperaturen < 320 K stabil. Bei einer Aufheizrate von 2 K/min (Start bei 300 K) ist ein Mol CH_3CN nach etwa 90 min vollständig aus einem Mol der Einschlußverbindung entfernt. Die DTA deutet eine exotherme Umwandlung an. Der zurückbleibende Feststoff ist nach Röntgen-Pulveraufnahmen (HUBER-Guinier-System 600, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) mit der $\text{Fd}\bar{3}\text{c}$ -Phase von $(\text{TMA})_2\text{TeCl}_6$ identisch.

Präzessionsaufnahmen ($\text{MoK}\alpha$) eines in eine Glaskapillare eingeschmolzenen Kristalls lieferten das Diffraktionssymbol mmmC-c- . Mit dem oben genannten Vierkreisdiffraktometer wurden die weiteren Kristalldaten bei 293 K bestimmt. Die Gitterkonstanten ($a = 12,765(6)$, $b = 14,349(7)$, $c = 12,716(3)$ Å) wurden aus 43 Reflexen im Bereich $4,3^\circ < \theta < 13^\circ$ bestimmt. Die aus Intensitätsmessungen (max. $(\sin \theta)/\lambda = 0,53$) gewonnenen Daten waren für eine vollständige Bestimmung der Struktur nicht geeignet. Mit 800 unabhängigen Reflexen konnte immerhin über direkte Methoden ein Modell für die Lage der schweren Atome (Te, Cl) in der Raumgruppe Cmc ($\# 63$) gefunden und verfeinert werden. ΔF -Synthesen lieferten noch die Position des N-Atoms der TMA-Gruppe ($R = 0,11$, Atomparameter Tab. II); starke positionelle Fehlordnung der Methylgruppen und des CH_3CN -Moleküls konnte aus diffusen Restelektronendichten geschlossen werden.

Ergebnisse und Diskussion

Zu $(\text{TMA})_2\text{TeCl}_6$: Die Anordnung der Kationen und Anionen im Kristall ist in Abb. 1 dargestellt, interatomare Abstände und Winkel sind in Tab. III

aufgelistet. Die Struktur entspricht weitgehend der von $(\text{TMA})_2\text{TeBr}_6$ [1, 5], so daß im folgenden nur noch auf die Unterschiede zu dieser eingegangen wird. Die Methylgruppen der in der Punktlage 16a zentrierten TMA-Ionen sind bei $(\text{TMA})_2\text{TeBr}_6$ stark fehlgeordnet, die Lage der Atome C(1) wurde mit $\frac{1}{3}$ Besetzung der 192-zähligen Punktlage beschrieben [1]; alternativ kann hier durch Zulassen eines sehr hohen Temperaturfaktors ($U = 0,182$ Å²) die Situation gleichwertig, mit C(1) auf der Punktlage 64e, dargestellt werden [5]. Mit der Reduzierung des Volumens der Anionen wird in $(\text{TMA})_2\text{TeCl}_6$ eine dichtere Packung ermöglicht. Für C(1), verfeinert in der Punktlage 64e, verkleinert sich der Temperaturfaktor im Vergleich mit der Br-Verbindung ($U = 0,129$ Å²). Somit kann auf das oben genannte und auch im Falle von $(\text{TMA})_2\text{Cs}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ angewandte Splitmodell verzichtet werden, zumal dieses zu verzerrten $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Tetraedern führt und deshalb auch als mangelhaft angesehen wurde [6]. Selbstverständlich muß nach wie vor eine hohe Beweglichkeit der TMA-Gruppe in der Struktur, insbesondere für dieses eine Viertel der Kationen, konstatiert werden. Eine weitere Abkühlung bei der Einkristall-Intensitätsmessung zum Zweck der Vermin-

Tab. III. Interatomare Abstände (Å) und Winkel (°) in $(\text{TMA})_2\text{TeCl}_6$ bei 265(5) K.

| | | | |
|------------|---------------|------------------|------------|
| Te-Cl | (6×) 2,538(5) | Cl-Te-Cl | 88,8(1) |
| Cl-Cl | (2×) 3,553(6) | Cl-Te-Cl | 91,2(1) |
| Cl-Cl | (2×) 3,626(6) | Cl-Te-Cl | 180,0(3) |
| Cl-H(21) | 2,79(2) | C(1)-N(1)-C(1) | 109,5(1,7) |
| Cl-H(22) | 2,76(2) | C(2)-N(2)-C(2) | 109(1) |
| Cl-H(23) | 3,02(2) | C(2)-N(2)-C(2) | 110(1) |
| Cl-C(2) | 3,67(2) | H(22)-C(2)-H(23) | 110(2) |
| Cl-C(1) | 3,72(3) | H(22)-C(2)-H(21) | 109(2) |
| N(1)-C(1) | (4×) 1,51(3) | H(23)-C(2)-H(21) | 109(2) |
| N(2)-C(2) | (4×) 1,47(2) | | |
| C(2)-H(21) | 1,08(2) | | |
| C(2)-H(22) | 1,08(2) | | |
| C(2)-H(23) | 1,08(2) | | |

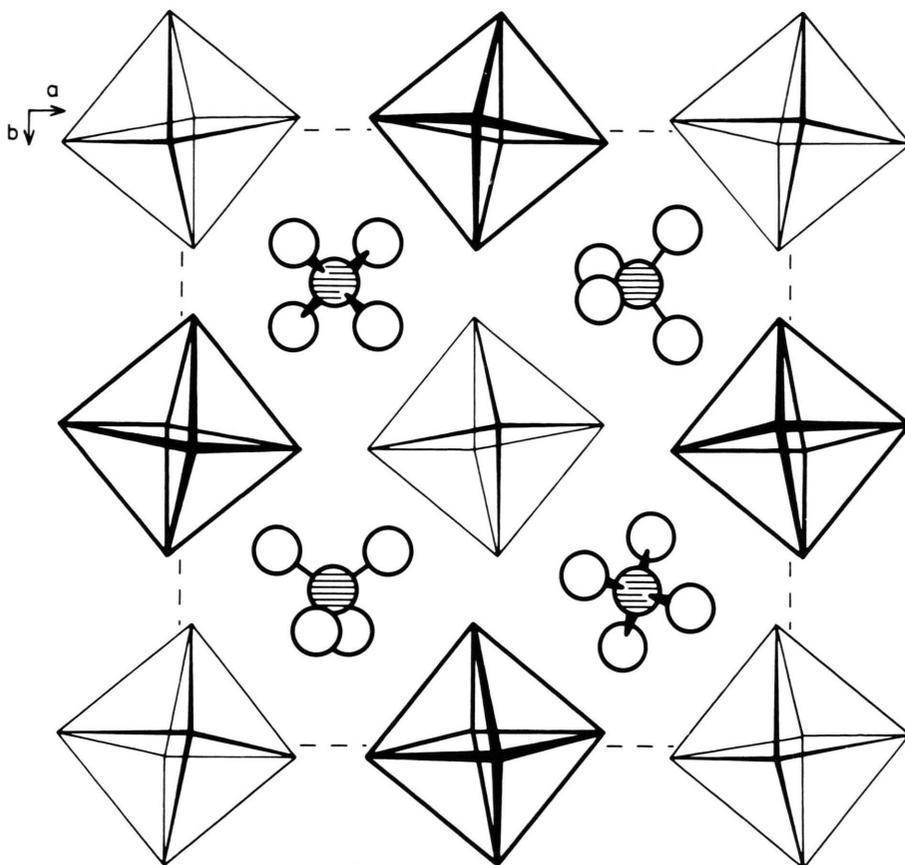


Abb. 1. Ausschnitt aus der Struktur von $(\text{TMA})_2\text{TeCl}_6$, gezeichnet ist $1/16$ der Elementarzelle als Projektion auf (001) . Verschiedene Strichstärken zeigen unterschiedliche Höhen der Oktaederschwerpunkte an (schwach $z=0$ bzw. $1/2$, stark $z=1/4$). Die N-Atome der TMA-Kationen (H-Atome der Methylgruppen nicht gezeichnet) befinden sich in $z=1/8$.

derung der Ionenbewegung ist jedoch nicht möglich. Ein mit einer modifizierten Guinier-Kamera [11] aufgezeichnetes Pulver-Beugungsdiagramm im Temperaturbereich 300–18 K zeigt Phasenumwandlungen bei 259(5) und 107(5) K; die FIR-spektroskopischen Daten in diesem Temperaturbereich ergänzen die röntgenographischen Befunde und lassen auf ein Ausfrieren von Rotationsmoden der TMA-Gruppen schließen [12]. Dabei wird das Gerüst der Struktur umgebaut, was bei Untersuchungen von Einkristallen mit Mosaikaufbau beim Unterschreiten von T_c zur Mehrlingsbildung führt.

Die Rotation der Anionen relativ zur fixierten Lage in der Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (K_2PtCl_6 -Struktur) beträgt $8,3^\circ$ um die $[111]$ -Richtung der Zelle und ist damit etwas kleiner als in $(\text{TMA})_2\text{TeBr}_6$ (dort $9,1^\circ$ [5]). Trotz erniedrigter Punktsymmetrie ($\bar{3}$) kann die

TeCl_6^{2-} -Gruppe nach den an anderer Stelle gegebenen Kriterien [8] noch als reguläres Oktaeder angesehen werden; die entsprechenden Symmetrieregeln [8] zur Stereochemie des freien Elektronenpaares sind erfüllt. Die Abstände $\text{Te}-\text{Cl}$ entsprechen den Erwartungen (Vergleich siehe [8]).

Zu $(\text{TMA})_2(\text{CH}_3\text{CN})\text{TeCl}_6$: Ausgehend von der Zusammensetzung ABX_3 als allgemeine Formel für eine Verbindung mit Perowskitstruktur, wird mit einer Verdopplung der Formeleinheit ($\text{A}_2\text{B}'\text{BX}_6$) die Separierung in zwei unterschiedliche, oktaedrisch koordinierte Teilchen B und B' möglich. In der K_2PtCl_6 -Struktur ist die B'-Position leer ($\text{A}_2\text{B}\square\text{X}_6$). Da die Verbindung $(\text{TMA})_2\text{TeCl}_6$ als analog kristallisierend aufgefaßt werden kann, sind hier noch freie B'-Positionen vorhanden. Die unbesetzten Lücken in der $(\text{TMA})_2\text{TeCl}_6$ -Struktur dienen nun als Käfige,

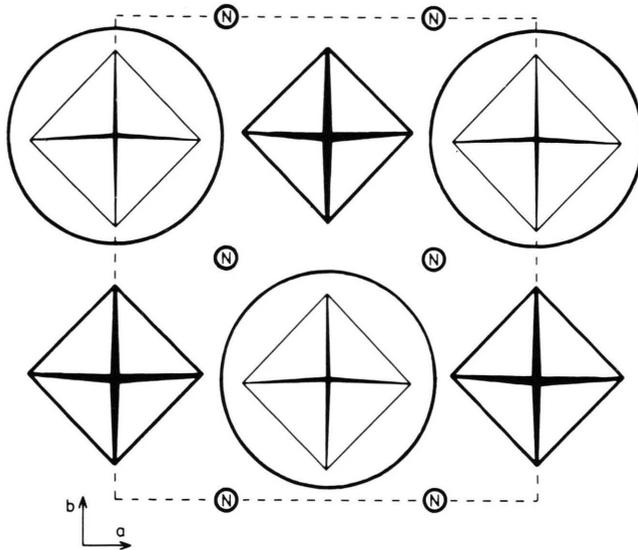


Abb. 2. Projektion der Elementarzelle von $(\text{TMA})_2(\text{CH}_3\text{CN})\text{TeCl}_6$ auf (001). Eingezeichnet sind die TeCl_6^{2-} -Anionen (starker Strich: Oktaederzentrum in $z = 3/4$; schwacher Strich: Oktaederzentrum in $z = 1/4$) und die N-Atome der stark fehlgeordneten $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Kationen (in $z = 0$ bzw. $z = 1/2$). Die Kreise repräsentieren die Käfige mit Zentrum in $z = 3/4$; die entsprechenden Käfige in $z = 1/4$ sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen. Letztere liegen über bzw. unter den Oktaedern in $z = 3/4$.

die je ein Molekül CH_3CN aufzunehmen in der Lage sind. Dabei wird das Volumen pro Formeleinheit $(\text{TMA})_2\text{TeCl}_6$ von $536,11 \text{ \AA}^3$ nach $582,28 \text{ \AA}^3$ vergrößert einhergehend mit einer Verminderung der Packungsdichte der Ionen. Abb. 2 zeigt eine Projektion der Elementarzelle der Einschlußverbindung, die Lage der Käfige ist eingezeichnet.

Mit der Punktsymmetrie $m2m$ für die Position des Te-Atoms ist ein azentrisches Kristallfeld um das TeCl_6^{2-} -Ion als Voraussetzung für dessen statische Verzerrung erfüllt. Da die a - und die c -Achse der Elementarzelle fast gleich lang ist, wird annähernd die Punktsymmetrie $m4m$ erreicht. Damit ist die Struktur des Anions nicht mehr überraschend (Abb. 3), zumal eine statische 4mm -Verzerrung nach den Symmetrieregeln [8] eine der drei möglichen Konfigurationen darstellt: Die Symmetrie der

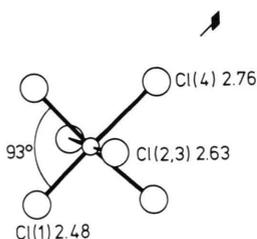


Abb. 3. Struktur des TeCl_6^{2-} -Ions im Kristall von $(\text{TMA})_2(\text{CH}_3\text{CN})\text{TeCl}_6$; Abstände in Å , Winkel in Grad. Die Lage der vierzähligen Achse, entsprechend der idealisierten Punktsymmetrie des Ions, ist eingezeichnet.

verzerrten Spezies ist 4mm , 2mm oder 3m entsprechend der Orientierung einer Komponente der T_{1u} -Deformationsschwingung nach der 4-, 3-, bzw. 2-zähligen Achse des Oktaeders.

Wie im experimentellen Teil ausgeführt, konnte wegen der starken positionellen Fehlordnung der TMA-Ionen und der CH_3CN -Teilchen die Kristallstruktur nicht vollständig bestimmt werden. Deshalb sind die vorgestellten Daten mit relativ großen Fehlern behaftet (Abstände: $\sigma \leq 0,05 \text{ \AA}$). Trotzdem sind die Daten für eine sichere Festlegung des Strukturprinzips signifikant. Der Einschluß von 1 Mol CH_3CN pro Mol $(\text{TMA})_2\text{TeCl}_6$ ist über die Thermogravimetrie eindeutig nachgewiesen. Die exotherme Zersetzung läßt sich über den Gewinn an Gitterenergie beim Austreiben des Lösungsmittel-Moleküls erklären. Die schlechte Qualität der Röntgendaten ist damit nicht verwunderlich: Die Intensitätsmessung erfolgte nur etwa 20 K unterhalb des Zersetzungspunktes. Eine entsprechende Messung bei tieferer Temperatur sollte aber keine Vorteile bieten, denn eine größere Ordnung der Teilchen im Kristall ist auch dann wenig wahrscheinlich.

Strukturelle Analogien von Phasen $A_2\text{BX}_6$ mit Verbindungen der Zusammensetzung $A_2\text{B}'\text{BX}_6$

Die in den Strukturen der K_2PtCl_6 -Typenfamilie ($A_2\text{BX}_6$) leeren Oktaederlücken werden beim Übergang zu den $A_2\text{B}'\text{BX}_6$ -Phasen (Elpasolith-Typenfamilie) mit weiteren Kationen besetzt, bzw. kann in

Tab. IV. Strukturelle Verwandtschaft zwischen $\text{A}_2\text{B}'\text{BX}_6$ -Verbindungen (a: mit $\text{X} = \text{CN}$, b: mit $\text{X} = \text{F}$) und Phasen A_2BX_6 (c: mit $\text{B} = \text{Te}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Die auf zwei Dezimalstellen reduzierten Gitterkonstanten sind in Å und Grad gegeben (siehe Text).

| Verbindung | Raumgruppe | Z | a | b | c | β | Temp. [K] | Lit. |
|--|---------------------|----|-------|------|-------|---------|-----------|--------------|
| a $\text{Cs}_2\text{KFe}(\text{CN})_6$ | $\text{P}2_1/n$ | 2 | 7,64 | 8,10 | 11,12 | 90,2 | 293 | [13] |
| b $\text{Na}_2\text{NaAlF}_6^*$ | $\text{P}2_1/n$ | 2 | 5,46 | 5,61 | 7,80 | 90,2 | 293 | [14] |
| c K_2TeBr_6 | $\text{P}2_1/n$ | 2 | 7,52 | 7,57 | 10,73 | 89,6 | 293 | [15] |
| a $(\text{TMA})_2\text{RbCo}(\text{CN})_6$ | $\text{I}4/m$ | 2 | 8,85 | | 12,33 | | 293 | [16] |
| b $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ | $\text{I}4/m$ | 2 | 6,22 | | 8,90 | | 17 | [17] |
| c Rb_2TeBr_6 | $\text{I}4/m$ | 2 | 7,47 | | 10,70 | | 12 | [2] |
| a $\text{Cs}_2\text{LiCr}(\text{CN})_6$ | $\text{P}4/mnc$ | 2 | 7,60 | | 10,78 | | 293 | [18] |
| b – | | | | | | | | |
| c Rb_2TeI_6 | $\text{P}4/mnc$ | 2 | 8,14 | | 11,81 | | 293 | [19] |
| a $\text{Cs}_2\text{LiFe}(\text{CN})_6$ | $\text{Fm}\bar{3}m$ | 4 | 10,57 | | | | 293 | [20] |
| b $\text{K}_2\text{NaAlF}_6^{**}$ | $\text{Fm}\bar{3}m$ | 4 | 8,32 | | | | 293 | [21] |
| c Rb_2TeBr_6 | $\text{Fm}\bar{3}m$ | 4 | 10,77 | | | | 293 | [2] |
| a $(\text{TMA})_2\text{CsFe}(\text{CN})_6$ | $\text{Fd}\bar{3}c$ | 32 | 25,27 | | | | 293 | [6] |
| b – | | | | | | | | |
| c $(\text{TMA})_2\text{TeCl}_6$ | $\text{Fd}\bar{3}c$ | 32 | 25,79 | | | | 265 | diese Arbeit |

* Kryolith; ** Elpasolith.

diese Lücken, wie oben ausgeführt, auch ein neutrales Teilchen eingelagert werden. Diese rein topologische Betrachtung, die natürlich keine Rücksicht auf die zum Teil großen chemischen Unterschiede nimmt, soll die Verwandtschaft zwischen einigen in den letzten Jahren neu synthetisierten und strukturell charakterisierten Verbindungen aufzeigen helfen.

In Tab. IV sind die entsprechenden Phasen zusammengestellt. Ordnungsprinzip ist die gemeinsame Raumgruppe bei gleicher Anzahl von Formeleinheiten pro Elementarzelle und ähnlichen Gitterkonstanten. Da die jeweiligen Verbindungen nur exemplarisch vorgestellt werden, ist eine Vollständigkeit (mehrere Beispiele für einen Typ) nicht gegeben.

Wie an anderer Stelle aufgezeigt [22], stehen die Raumgruppen der in Tab. IV aufgeführten Phasen

zueinander in einer Gruppe-Untergruppe-Beziehung. Damit werden auch Hoch- und Tieftemperaturphasen, wie z. B. bei K_2TeBr_6 [22, 23, 24], miteinander verknüpft. Somit ist eine Hochtemperaturphase mit der Raumgruppe $\text{P}4/mnc$ auch für ein Fluorid beobachtbar, das wie die Verbindung Rb_2KDyF_6 [25] bei Raumtemperatur in $\text{P}2_1/n$ kristallisiert. Lediglich bei Verbindungen in der Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}c$, welche bisher ausschließlich mit den voluminösen $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Kationen für die Position der A-Teilchen beobachtet wurden, ist noch kein Vertreter mit $\text{X}=\text{F}$ bekannt.

Herrn Jost Kremmler, Hannover, danke ich für die Durchführung der thermoanalytischen Messungen.

- [1] W. Abriel, Habilitationsschrift, Universität Marburg (1983).
 [2] W. Abriel und J. Ihringer, *J. Solid State Chem.* **52**, 274 (1984).
 [3] G. M. Serebrennikova, B. D. Stepin, V. E. Plyushchev, L. M. Shkol'nikova und I. M. Britan, *Russ. J. Inorg. Chem.* **13**, 1324 (1968).
 [4] W. Abriel, *Z. Naturforsch.* **38b**, 1543 (1983).

- [5] R. W. Berg und K. Nielsen, *Acta Chem. Scand.* **A 33**, 157 (1979).
 [6] D. Babel, *Z. Naturforsch.* **37b**, 1534 (1982).
 [7] D. Babel, *Structure and Bonding* **3**, 1 (1967).
 [8] W. Abriel, *Acta Crystallogr.* **B42**, im Druck (1986).
 [9] G. M. Sheldrick, in: *Computing in Crystallography*, Delft University Press, S. 34 (1978).
 [10] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Bd. 4, Kynoch Press, Birmingham 1974.

- [11] J. Ihringer, *J. Appl. Crystallogr.* **15**, 1 (1982).
[12] W. Abriel und E. J. Zehnder, erscheint demnächst.
[13] R. Haegele, W. Verscharen und D. Babel, *Z. Naturforsch.* **30b**, 462 (1975).
[14] S. v. Navary-Szabo und K. Sasvari, *Z. Kristallogr.* **99**, 27 (1938).
[15] I. D. Brown, *Can. J. Chem.* **42**, 2758 (1964).
[16] M. Witzel, Dissertation, Universität Marburg (1985).
[17] J. Ihringer, *Solid State Comm.* **41**, 525 (1982).
[18] R. R. Ryan und B. I. Swanson, *Phys. Rev.* **B 13**, 5320 (1976).
[19] W. Abriel, *Mat. Res. Bull.* **17**, 1341 (1982).
[20] B. I. Swanson und R. R. Ryan, *Inorg. Chem.* **12**, 283 (1973).
[21] L. Helmholz, *J. Chem. Phys.* **31**, 172 (1959).
[22] W. Abriel, *Mat. Res. Bull.* **18**, 1419 (1983).
[23] W. Abriel, *Mat. Res. Bull.* **19**, 313 (1984).
[24] S. C. Abrahams, J. Ihringer, P. Marsh und K. Nassau, *J. Chem. Phys.* **81**, 2082 (1984).
[25] B. V. Beznosikov, I. N. Flerov, M. V. Gorev, S. V. Melnikova, S. V. Misjul und V. N. Voronov, *Ferroelectrics Lett.* **1**, 35 (1983).