

Fehlordnung von Kationen und Kristallwasser bei kubischen Alkalitetrabromo- und -iodothallaten(III)

Disorder of Cations and Water Molecules in Cubic Tetrabromo- and -iodothallates

Heinz W. Rotter und Gerhard Thiele*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität,
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Z. Naturforsch. **37b**, 995–1004 (1982); eingegangen am 3. März 1982

Thallium, Tetrabromothallate, Disorder, Tetraiodothallate, Crystal Structure

Tetrabromo- and -iodothallates(III) of the alkali cations crystallise from aqueous solutions as cubic hydrates $MTlX_4 \cdot nH_2O$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4$; $X = Br, I$; $n = 1-2$). The tetraiodothallates retain their cubic structure on dehydration, while the tetrabromothallates undergo structural changes. The X-ray structure analyses of $RbTlBr_4 \cdot H_2O$, $NH_4TlBr_4 \cdot 2H_2O$ and $KTlBr_4 \cdot 2H_2O$ ($-50^\circ C$) showed that these compounds consist of a three-dimensional framework of $TlBr_4$ tetrahedra and MBr_{12} ikosahedra which reminds of zeolites. In cavities of this framework $2/3$ of the alkali cations and the crystal water molecules are accommodated in a disordered manner.

In vorausgegangenen Arbeiten untersuchten wir das Koordinationsverhalten des d^{10} -Kations Thallium(III) in Chlorothallaten [1–9]. Während bei den im tetragonalen Scheelittyp kristallisierenden, wasserfreien Tetrachlorothallaten $MTlCl_4$ ($M = K, Rb, NH_4, Tl$) [4, 5] und in gemischten Tetrachlorobromothallaten [3] tetraedrische Anionen gefunden wurden, treten bei Hexachlorothallaten M_3TlCl_6 und kristallwasserhaltigen Pentachlorothallaten $M_2TlCl_5 \cdot nH_2O$ die Anionen $TlCl_6^{3-}$, $Tl_2Cl_{10}^{2-}$ oder $TlCl_5(OH_2)^{2-}$ mit oktaedrisch koordiniertem Thallium auf [6, 7, 9]. Bei Bromo- und Iodothallaten sollte auf Grund der stärkeren kovalenten Bindungsanteile die Ausbildung von tetraedrischen Baugruppen bevorzugt sein. Um so ungewöhnlicher erschien es, daß nach den Ergebnissen von Röntgenstrukturanalysen in kubischen Tetrabromo- und Tetraiodothallaten $MTlX_4 \cdot nH_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$; $X = Br, I$; $n = 0-2$) das Thallium(III) angeblich quadratisch-planar von vier Halogenatomen umgeben ist [10, 11]. Bei den Hydraten kann angenommen werden, daß die beiden Kristallwassermoleküle die Koordination am Thallium(III) zu einem trans-konfigurierten $TlX_4(OH_2)_2$ -Oktaeder ($X = Br, I$) ergänzen. Nach Angaben der Autoren bleibt die kubische Kristallstruktur auch erhalten, wenn bei $CsTlBr_4 \cdot H_2O$ und bei den Iodverbindungen das Kristallwasser vollständig abgegeben wird.

Die Ergebnisse schwingungsspektroskopischer Untersuchungen der Verbindungen widersprechen diesen Angaben und deuten auf das Vorliegen tetraedrischer Baugruppen hin [7, 8, 12]. Als wir den Sachverhalt durch Röntgenstrukturanalysen klären wollten, bestätigte sich die Vermutung einer fehlerhaften Strukturanalyse, denn in den Strukturen wurden tetraedrische $TlBr_4$ - bzw. TlI_4 -Baugruppen aufgefunden [7, 8]. Die Lokalisierung eines Teiles der Alkalikationen und der Kristallwassermoleküle bereitete jedoch Schwierigkeiten, die auf eine statistische Verteilung und auf Fehlordnung zurückzuführen waren. In der vorliegenden Arbeit wird über die Ergebnisse von Röntgenbeugungsuntersuchungen an drei Tetrabromothallaten mit den Gegenkationen Rubidium, Kalium und Ammonium berichtet.

Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen

Zur Darstellung der Tetrabromothallate wurde nach Vorschriften von Pratt [13] und Garrote [14] verfahren, indem zu einer durch Oxidation von Thallium(I)-bromid erhaltenen wäßrigen Lösung von Thallium(III)-bromid bekannter Konzentration eine äquimolekulare Menge des entsprechenden Alkalibromids zugesetzt wurde. Anders als im Chlorosystem ist bei den Bromothallaten offensichtlich die tetraedrische Koordination soweit bevorzugt, daß keine mit Hexabromothallaten verunreinigten Produkte entstehen. Beim Einengen der Lösungen über Trockenmittel im Exsikkator bildeten sich hellgelbe Kristalle in Form von Kuboktaedern mit würfeligem oder oktaedrischem Habitus und mit bis zu 2 mm Kantenlänge. Die von der Mutterlauge abgetrennten Verbindungen geben im

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Thiele.
0340-5087/82/0800-0995/\$ 01.00/0

Fälle der Kalium-, Rubidium-, Cesium- und Ammoniumverbindungen beim Liegen an der Luft Kristallwasser ab, während die Lithium- und Natriumverbindungen hygroskopisch sind. Beim Aufbewahren unter Paraffinöl bleiben die Kristalle stabil. Beim Erwärmen dieser Hydrate auf Temperaturen von 70–100 °C werden wasserfreie Tetrabromothallate gebildet. Mit der Abgabe des Kristallwassers ist eine Änderung des strukturellen Aufbaus verbunden. Die Röntgenbeugungsdiagramme der bei der Entwässerung der Hydrate und der durch direkte Reaktion von Alkalihalogeniden mit Thallium(I)-bromid und Brom erhaltenen Proben waren identisch. Einkristalle der Verbindungen wurden erhalten, indem Gemische der festen Bromide im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 mit einem geringen Überschuß an Brom für 2–3 Tage in einer dickwandigen Glasampulle auf ca. 250 °C erhitzt und anschließend langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt wurde. Über die Ergebnisse der Strukturbestimmungen an den wasserfreien Verbindungen wird an anderer Stelle berichtet [15].

Die wasserhaltigen Tetraiodothallate konnten auf den von Pratt [16] und Kashiwagi [11] angegebenen Wegen erhalten werden. Im ersten Falle wird Thallium(I)-iodid mit der äquimolaren Menge an Alkaliiodid fein verrieben und zu einer Lösung des zur Komplexbildung erforderlichen Iods in einem 4 : 1-Gemisch von Diethylether und Wasser gegeben. Diese Lösung wird nach Zugabe des Halogenidgemisches ca. 1 h bei Zimmertemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. An Stelle von Ether können auch andere polare Lösungsmittel, z. B. Ethanol, Methanol und Aceton verwendet werden.

Bei der zweiten Methode wird Thallium(I)-iodid zu einer Lösung von Iod in konzentrierter Iodwasserstoffsäure gegeben und diese Lösung über Trockenmittel bis zur Ausfällung von schwarzem TI_3 eingengt. Dieses wird anschließend in einem 4 : 1-Ether-Wasser-Gemisch mit der äquivalenten Menge an Alkaliiodid umgesetzt.

Nach vorsichtigem Abziehen des Lösungsmittels blieben dunkelrote Kristalle zurück, die unter *n*-Heptan aufbewahrt werden können.

Im Falle des Cesiums entstand stets ein Gemisch, das neben den dunkelroten Kristallen der wasserhaltigen kubischen Verbindung größere Mengen von hellroten Kristallen des wasserfreien, monoklinen CsTlBr_4 enthielt [8]. Diese konnten unter dem Mikroskop abgetrennt werden. In wasserfreier Form entstehen Tetraiodothallate MTlI_4 ($M = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$), wenn in wasserfreiem Ether unter Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet wird.

Präparate mit identischen Röntgenbeugungsdiagrammen werden auch erhalten, wenn äquimolekulare Mengen von fein verriebenem Thallium(I)-iodid und Alkaliiodid mit einem Überschuß an Iod in einer geschlossenen, dickwandigen Glasampulle zunächst für 24 h auf 250 °C und anschließend für 48 h auf 120 °C erhitzt werden.

Alle Präparate wurden analytisch, röntgenographisch und durch thermische Analysen charakterisiert (s. Tab. I). Zur Analyse wurde der Thalliumgehalt komplexometrisch und durch Atomabsorption (Gerät AAS-MM 400, Fa. Perkin-Elmer), der Halogenidgehalt nach Reduktion von TI(III) mit As_2O_3 argentometrisch und der Alkaligehalt flammenphotometrisch bestimmt. Ammoniumsalze wurden nach den Methoden der N–H-Mikroanalyse untersucht.

Der Wassergehalt ergab sich aus thermischen Analysen (Simultane DTA/TG im N_2 -Strom mit dem Thermoanalyzer Netzsch STA 429) und durch Differenzbildung der Analysenwerte. Die kontinuierlich verlaufene Wasserabspaltung setzt bei ca. 70 °C ein und ist unterhalb 100 °C abgeschlossen. Frisch aus der Mutterlauge isolierte Kristalle zeigten Gewichtsverluste, die im Rahmen der Fehlergrenzen der Zusammensetzung von Dihydraten $\text{MTlX}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsprachen. Ausnahmen bildeten die Bromothallate von Rb und Cs, bei denen auch klare, unverwitterte Einkristalle einen deutlich verringerten Kristallwassergehalt zeigten und im Mittel die Zusammensetzung von Monohydraten aufwiesen. Im Falle von $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ konnten damit die Angaben der Literatur bestätigt werden [10, 13]. Nach Angaben von Watanabe [10] soll die kubische Cs-Verbindung aus der Mutterlauge in wasserfreier Form auskristallisieren. Nach unseren Untersuchungen entsteht auch in diesem Falle zunächst das Monohydrat, das jedoch nur beim Aufbewahren unter Paraffinöl stabil ist. An der Luft verwittern die Kristalle rasch unter Bildung des rhombischen, wasserfreien CsTlBr_4 [8, 15].

Offensichtlich kann bei kubischen Tetrabromo- und -iodothallaten der Kristallwassergehalt innerhalb der Grenzen des Dihydrates und der wasserfreien Verbindung schwanken, aber nur bei Iodothallaten bleibt der kubische Aufbau auch bei der wasserfreien Form erhalten.

Röntgenographische Untersuchungen an den kubischen Tetrabromo- und -iodothallaten

Die röntgenographischen Untersuchungen (Guinier-technik, Einkristallaufnahmen) ergaben, daß bei den in der Tab. I aufgeführten Verbindungen Phasen des kubischen Strukturtyps existieren. Die Einkristallaufnahmen zeigen die Reflexionsbedingungen der Raumgruppen $\text{Fm } 3\text{c}$ bzw. $\text{F } 43\text{c}$. Die Zellkonstanten stehen in relativ guter Übereinstimmung mit den von Watanabe [10], Kashiwagi [11] und Glaser [17] angegebenen Werten. Die Abweichungen können entweder auf die verbesserte Meßtechnik oder auf das im vorstehenden Kapitel beschriebene Problem des Wassergehaltes zurückgeführt werden. Der von Watanabe [10] angegebene Meßwert für $\text{NH}_4\text{TlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist sicher fehlerhaft, da er größer als die Gitterkonstanten der Cesiumverbindungen ist.

Tab. I. Kristalldaten und Analysenwerte der kubischen Tetrahalogenothallate(III).

Verbindung MTlX ₄ · n H ₂ O	Gitterkonstanten [pm]	Dichte		Rel. Molmasse	Analyse [%]			
		d _{ber.}	d _{gef.}		Tl	X	M	H ₂ O
KTlI ₄ · 2 H ₂ O	1982,8(4)	4,02	3,93	787,1	Ber. 26,0	64,5	5,0	4,6
					Gef. 25,8	64,3	5,1	4,8
NH ₄ TlI ₄ · 2 H ₂ O	1991,2(2)	3,86	3,85	760,6	Ber. 26,7	66,3	2,3	4,7
					Gef. 26,6	66,6	2,5	4,2
RbTlI ₄ · 2 H ₂ O	1991,0(4)	4,21	4,21	833,4	Ber. 24,5	61,0	10,3	4,3
					Gef. 24,5	61,2	10,4	3,9
CsTlI ₄ · 2 H ₂ O	2003,0(8)	4,37	4,31	880,9	Ber. 23,2	57,6	15,1	4,1
					Gef. 23,3	58,0	15,3	3,3
KTlI ₄	1981,4(3)	3,85	3,82	751,9	Ber. 27,3	67,6	5,2	
					Gef. 27,2	67,1	5,4	
NH ₄ TlI ₄	1990,0(4)	3,69	3,72	730,0	Ber. 28,0	69,5	2,5	
					Gef. 27,8	69,3	2,9	
RbTlI ₄	1986,5(4)	4,05	3,98	797,4	Ber. 25,4	63,7	10,7	
					Gef. 25,6	63,6	10,8	
LiTlBr ₄ · 2 H ₂ O*	1844,6(5)	3,60		567,0				
NaTlBr ₄ · 2 H ₂ O	1848,8(4)	3,67		583,0	Ber. 35,0	54,8	4,0	6,2
					Gef. 34,4	55,7	3,9	6,9
NH ₄ TlBr ₄ · 2 H ₂ O	1865,9(5)	3,52	3,45	578,0	Ber. 35,4	55,3	3,1	5,0
					Gef. 34,8	56,6	3,3	6,2
KTlBr ₄ · 2 H ₂ O	1854,4(4)	3,71	3,67	599,1	Ber. 34,1	53,4	6,5	6,0
					Gef. 33,7	54,4	6,7	5,6
RbTlBr ₄ · H ₂ O	1867,6(7)	3,87	3,85	627,5	Ber. 32,6	50,9	13,6	2,9
					Gef. 32,5	50,9	13,5	3,3
CsTlBr ₄ · H ₂ O	1868,7(6)	4,12	4,03	674,9	Ber. 30,0	47,3	19,4	2,7
					Gef. 29,7	47,9	19,4	2,6

* Für LiTlBr₄ · 2 H₂O konnten keine verlässlichen Analysenwerte erhalten werden. Im Röntgenbeugungsdiagramm der untersuchten Proben waren stets Verunreinigungen zu erkennen.

Ein Vergleich der Zellabmessungen (s. Tab. I) ergibt, daß sich bei der Variation des Gegenkations und des Wassergehalts die Gitterkonstanten der kubischen Zellen nur sehr wenig ändern. Dieses Ergebnis wird bei Berücksichtigung des Aufbaus der Verbindungen verständlich, denn 2/3 der Gegenkationen und die Kristallwasser sind in einem Gerüst der TlX₄-Tetraeder (X = Br, I) eingelagert.

Temperaturgesteuerte Guinieraufnahmen (Guinier-Simon, Fa. Nonius) zeigten z. B. bei KTlBr₄ · 2 H₂O zunächst im Bereich von –20 °C bis +75 °C die erwartete kontinuierliche thermische Aufweitung des Gitters. Bei ca. 75 °C setzt eine Verringerung der Gitterkonstanten ein, die auf die Abgabe des Kristallwassers zurückzuführen ist. Bei 90 °C verschwindet schließlich das kubische Linienmuster und bei ca. 135 °C erscheint das des rhombischen KTlBr₄ [8]. Die Kontraktion des Gitters bei der Abgabe des Kristallwassers liegt bei Bromothallaten im Bereich von ca. 0,5% der Gitterkonstanten, während bei den Iodothallaten ein kaum meßbarer Effekt auftritt. Bei der üblichen Präparation von Proben für Röntgenbeugungsaufnahmen ist eine Veränderung des Kristallwassergehaltes kaum auszuschließen. So wurden für RbTlBr₄ · H₂O mit Guiniertechnik Gitterkonstanten im Bereich von $a = 1867,6(7)$ pm bis $a = 1876,6(7)$ pm gefunden.

Die Abweichung von 9 pm macht mehr als den zehnfachen Betrag der auf die Meßwerte bezogenen Standardabweichungen aus. Bei den in der Tab. I zusammengestellten Gitterkonstanten der kristallwasserhaltigen Verbindungen ist diese zusätzliche Unsicherheit zu berücksichtigen.

Der Aufbau der Verbindungen wurde durch Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen von RbTlBr₄ · H₂O, KTlBr₄ · 2 H₂O und NH₄TlBr₄ · 2 H₂O ermittelt.

Hierzu wurden die Reflexintensitäten an einem Philips-Diffraktometer PW 1100 mit Graphitmonochromator gemessen. (Meßbedingungen s. Tab. II.) Zur Vermeidung von Intensitätsverfälschungen wurde versucht, die Kristalle in Amylalkohol soweit anzulösen, daß annähernd kugelförmige Kristalle entstanden. Bei RbTlBr₄ · H₂O wurde dieses Ziel weitgehend erreicht, während in den beiden anderen Fällen eher tetraederförmige Gebilde mit abgerundeten Kanten entstanden.

Nach Umrechnung der Meßwerte auf Struktur-faktoren F_0 wurde zunächst mit dem durch Mitteilung in der Laue-Gruppe Fm3m erhaltenen Datensatz das von Watanabe [10] angegebene Struktur-

modell überprüft. In der Raumgruppe Fm3c sollten die 24 Tl-Atome die parameterfreie Lage 24d (Lagesymmetrie 4/m), die 24 Alkaliatome die parameterfreie Lage 24c (Lagesymmetrie $\bar{4}2m$) und die 96 Br-Atome die Punktlage 96i (Lagesymmetrie m) besetzen. Unter Verwendung der angegebenen Koordinaten für die Br-Atome ergibt sich für die Tl-Atome eine planare, für die Alkalikationen eine verzerrt würfelförmige Umgebung. Mit diesem Modell war keine Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen F-Werten zu erzielen. Die Berechnungen ergaben, daß die Tl-Atome die für die Alkalikationen angegebene Punktlage der Lagesymmetrie $\bar{4}2m$ belegen und tetraedrisch von vier Br-Atomen umgeben sind. Von den 24 Alkalikationen waren in der Fouriersynthese nur acht auf der parameterfreien Lage 8a zu finden, während die restlichen 16 Kationen und das Kristallwasser im Kristall fehlgeordnet vorliegen.

Für die Lokalisierung dieser Atome wurde bei der Rubidiumverbindung ein Datensatz unter Verwendung von Ag-K α -Strahlung erstellt, der 282 unabhängige Daten umfaßte. Da der E-Test auf das Fehlen eines Symmetriezentrums hindeutete, wurde bei der Suche und Verfeinerung des vollständigen Strukturmodells die azentrische Raumgruppe F $\bar{4}3c$ zu Grunde gelegt. Durch die Bildung von tetraederförmigen Gebilden bei Löseversuchen wurde diese Annahme gestützt.

Für die Atome innerhalb der TlBr₄-Gruppen ergaben sich bei diesem Übergang von der Lagesymmetrie $\bar{4}2m$ zu $\bar{4}$ nahezu keine Änderungen. Durch eine Folge von Fourier- und Differenzen-Fourier-Synthesen konnten die Positionen der restlichen 16 Rb-Kationen und der 24 Kristallwassermoleküle bestimmt werden. Hierbei ergab sich, daß die 16 Rb-Atome zweimal die 96-zählige allgemeine Lage der Raumgruppe F $\bar{4}3c$ mit gleichem Gewicht besetzen, d. h. auf insgesamt 192 Positionen verteilt sind. Die 24 Wassermoleküle sind ebenfalls auf einer 96-zähligen

Lage fehlgeordnet. Die abschließende Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Tl-, Br-, und die Rb1-Atome und isotropen Temperaturfaktoren für die fehlgeordneten Atome ergab für dieses Modell einen konventionellen *R*-Wert von 6,58% (gewichtet *R*_w = 4,6%). Alle Berechnungen wurden mit Hilfe des Programmsystems SHELX-76 [18] an der Rechenanlage TR 440 des Regionalen Rechenzentrums Erlangen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tabn. II–IV zusammengefaßt. Eine Tabelle der Strukturfaktoren ist bei den Autoren erhältlich.

Um den Einfluß der Kationen und der Temperatur auf die Fehlordnung zu studieren, wurden Messungen der Ammoniumverbindung NH₄TlBr₄·2H₂O bei 25 °C und der Kaliumverbindung KTlBr₄·2H₂O bei –50 °C durchgeführt. Leider stand für diese Untersuchungen nur MoK α -Strahlung zur Verfügung. Gegenüber der Strukturbestimmung an RbTlBr₄·H₂O konnten deshalb nur verkleinerte Datensätze erhalten werden, die zudem wegen des durch Fluoreszenz erhöhten Streuuntergrundes und der mehr ins Gewicht fallenden Absorptionseinflüsse weniger zuverlässige Reflexintensitäten enthielten.

Bei den Berechnungen wurde in Analogie zu RbTlBr₄·H₂O die azentrische Raumgruppe F $\bar{4}3c$ zugrunde gelegt, jedoch ergaben sich erwartungsgemäß erhebliche Schwierigkeiten bei der Lokalisierung der fehlgeordneten Kationen und Kristallwassermoleküle. In den Differenzenfouriersynthesen waren nur sehr breite Maxima zu finden, die bei der Least-Squares-Verfeinerung kaum zu lokalisieren waren. Die Ergebnisse sind in den Tabn. II–IV enthalten. Nachdem die Verteilung der fehlgeordneten

Tab. II. Meßbedingungen und Parameter der Strukturbestimmungen von TbTlBr₄·H₂O, KTlBr₄·2H₂O und NH₄TlBr₄·2H₂O.

	RbTlBr ₄ ·H ₂ O	KTlBr ₄ ·2H ₂ O	NH ₄ TlBr ₄ ·2H ₂ O
Röntgenstrahlung	Ag-K α	Mo-K α	Mo-K α
Meßtemperatur [°C]	25 °C	–50 °C	25 °C
Meßbereich [°]	$2 \leq \theta \leq 20$	$2 \leq \theta \leq 20$	$2 \leq \theta \leq 20$
Scangeschwindigkeit [°s ^{–1}]	0,2	0,2	0,1
Scanbreite [°]	$0,9 + 0,2 \cdot \tan \theta$	$1,0 + 0,2 \cdot \tan \theta$	$0,8 + 0,2 \cdot \tan \theta$
Max. Scanzahl	10	2	2
Zahl der vermessenen Reflexe	2783	1940	3777
Unabhängige Daten	282	147	275 (201 mit $I \geq 3\sigma(I)$)
Zahl der verf. Parameter	25	19	21
Absorptionskoeffizient [cm ^{–1}]	195	341	289
Maximal. $\mu \cdot R$	2,15	4,0	2,6
R-Wert*	0,066	0,102	0,069 ($I \geq 3\sigma(I)$)
Gewicht. R-Wert**	0,046	0,070	0,077 (alle Reflexe)

* $R = \Sigma \Delta / \Sigma F_0$, mit $\Delta = ||F_0| - |F_c||$; ** $R_w = \Sigma \Delta W^{1/2} / \Sigma F_0 W^{1/2}$ mit $W = 1/(\sigma^2 F_0 + 0,0001 F_0^2)$.

Tab. III. Ortskoordinaten und Temperaturfaktoren.

Verbindung		Tl	Br	M(1)	M(2)	M(3)	O(H ₂ O)
RbTlBr ₄ · H ₂ O	<i>x</i>	0,25	0,11433(11)	0	0,1566(18)	0,1479(20)	0,2684(56)
	<i>y</i>	0	—0,00196(43)	0	0,1802(23)	0,1875(18)	0,2263(49)
	<i>z</i>	0	0,17371(11)	0	0,2005(18)	0,2670(18)	0,3714(18)
	U ₁₁	0,04479(71)	0,0814(14)	0,0766(16)	0,096(11)	0,094(11)	0,084(13)
	U ₂₂	0,06692(59)	0,1122(19)	U ₁₁	isotrop	isotrop	isotrop
	U ₃₃	U ₂₂	0,0722(14)	U ₁₁			
	U ₂₃	0	—0,0320(31)	0			
	U ₁₃	0	—0,0244(11)	0			
	U ₁₂	0	—0,0150(37)	0			
	Gew.	1	1	1	1/12	1/12	1/4
KTlBr ₄ · 2 H ₂ O	<i>x</i>	0,25	0,1128(4)	0	0,326(4)		0,29(3)
	<i>y</i>	0	0,0091(7)	0	<i>x</i>		0,21(2)
	<i>z</i>	0	0,1723(4)	0	<i>x</i>		0,34(2)
	U ₁₁	0,0122(31)	0,0467(52)	0,055(15)	0,123(4)		0,25(12)
	U ₂₂	0,0303(22)	0,0147(62)	U ₁₁	isotrop		isotrop
	U ₃₃	U ₂₂	0,0333(47)	U ₁₁			
	U ₂₃	0	0,0004(59)	0			
	U ₁₃	0	0,0177(38)	0			
	U ₁₂	0	0,0088(63)	0			
	Gew.	1	1	1	1/2		1/2
NH ₄ TlBr ₄ · 2 H ₂ O	<i>x</i>	0,25	0,1115(2)	0	0,197(9)		0,135(11)
	<i>y</i>	0	0,0057(6)	0	0,157(6)		0,259(16)
	<i>z</i>	0	0,1732(2)	0	0,314(11)		0,293(11)
	U ₁₁	0,0502(14)	0,0942(30)	0,207(28)	0,216(50)		0,14(5)
	U ₂₂	0,0712(11)	0,0950(37)	U ₁₁	isotrop		isotrop
	U ₃₃	U ₂₂	0,0808(26)	U ₁₁			
	U ₂₃	0	0,0075(48)	0			
	U ₁₃	0	0,0326(21)	0			
	U ₁₂	0	0,0091(51)	0			
	Gew.	1	1	1	1/6		1/2

Tab. IV. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] in Tetrabromothallaten.

	RbTlBr ₄ · H ₂ O	KTlBr ₄ · 2 H ₂ O	NH ₄ TlBr ₄ · 2 H ₂ O
TlBr ₄ -Tetraeder			
Tl—Br	256,7(3)	254,9(11)	253,1(9)
Br—Br	410,1(3); 427,4(3)	414,5(13); 419,7(11)	411,3(9); 417,1(6)
Br—Tl—Br	107,9(2); 112,67(24)	108,8(3); 110,8(4)	108,7(3); 111,0(3)
MBr ₁₂ -Ikosaeder			
M—Br	388,6(5)	381,8(8)	384,9(5)
Br—Br	398,0(6); 410,2(6); 427,4(3)	374,6(13); 419,4(13); 419,7(10)	387,5(9); 415,9(9); 417,1(6)
Umgebung der fehlgeordneten Kationen			
M2—Br	335,9(3); 351,4(4); 393,1(3); 386,5(5)	357,8(6) (3 ×)	340(11); 396(16); 392(15)
M3—Br	325,3(4); 399,3(4); 399,0(3); 413,7(3)	—	—
M2—O	271(4); 304(9)	276(30) (3 ×)	275(34); 282(40); 353(29)
M3—O	297(8); 306(9)	—	—

Atome offensichtlich in erheblichem Maße von der Art des Kations und der Meßtemperatur beeinflusst wird, werden weitere Messungen an verschiedenen Vertretern dieses Strukturtyps bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Zur Beschreibung der Struktur genügt die Betrachtung eines Achtelwürfels der Elementarzelle, da dieser alle Baugruppen der Struktur enthält. Die

Ecken dieser Achtelwürfel sind von den nicht fehlgeordneten Alkalikationen und die Kantenmitten von TlBr_4 -Tetraedern besetzt (s. Abb. 2). Auf den Flächen der Würfel bilden die Br-Atome von vier TlBr_4 -Gruppen annähernd Quadrate, deren Diagonalen gegen den Diagonalen der Würfelflächen um $13,5^\circ$ geneigt sind, auf gegenüberliegenden Flächen jeweils in entgegengesetzten Richtungen. Lediglich in dieser Anordnung der Br-Atome auf den Flächen ergibt sich eine Beziehung zu dem von Watanabe [10] angegebenen Aufbauprinzip. Die Tl-Atome besetzen jedoch nicht wie dort angegeben die Positionen auf den Flächenmitten in den Zentren der Quadrate, sondern Lagen der Symmetrie $4-S_4$ mit tetraedrischer Umgebung auf den Kantenmitten. Die Tl-Br-Abstände innerhalb der TlBr_4 -Tetraeder liegen bei den drei untersuchten Verbindungen mit 253–256 pm (s. Tab. IV) im für Tetrabromothallate typischen Bereich von 251 pm [19] bis 255 pm [8].

Die Alkalikationen an den Würfecken sind mit den Kanten von sechs TlBr_4 -Tetraedern derart benachbart, daß ikosaedrische MBr_{12} -Gruppen entstehen (s. Abb. 1). Die M-Br-Abstände ändern sich beim Übergang von der Kalium- zur Rubidiumverbindung nur wenig (381 pm zu 388 pm).

Die acht Alkalikationen auf den Würfecken bilden zusammen mit den TlBr_4 -Tetraedern auf den Kantenmitten eine ReO_3 -analoge Anordnung (s. Abb. 2–5). Die restlichen $2/3$ der Alkalikationen und

die Kristallwassermoleküle besetzen Positionen um die Zentren der Würfel, d. h. um die Ca-Plätze einer Perowskitanordnung.

Im Mittel sind der Zusammensetzung entsprechend in jedem der Würfel zwei Alkalikationen und maximal sechs Wassermoleküle enthalten. Für die Anordnung spielt der Platzbedarf der Kationen und eventuell die Temperatur eine Rolle, denn es wurden bei $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KTlBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{TlBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jeweils unterschiedliche Verteilungen gefunden. Die Positionen der fehlgeordneten Atome bzw. Moleküle konnten Differenzenfouriersynthesen entnommen werden. Die Zuordnung und Verfeinerung der Maxima wurde durch den Vergleich der drei unterschiedlichen Datensätze erleichtert und gesichert. Idealisiert läßt sich die Anordnung der fehlgeordneten Kationen als ein Würfel betrachten, dessen Flächen von den Kristallwassermolekülen zentriert werden.

Die Auswertung der Vermessung der Rubidiumverbindung bei 25°C ergab, daß die 16 Kationen auf zwei 96-zählige Lagen verteilt waren. Die Positionen dieser beiden Lagen bilden um die Zentren der Achtelwürfel jeweils Tetraeder mit abgeflachter Spitze, die sich zu einem Kuboktaeder mit würfeligem Habitus ergänzen (s. Abb. 2).

Von den 24 Positionen der Kuboktaeder sind im statistischen Mittel nur zwei besetzt. Innerhalb der Fehlergrenzen der Messung sind die Positionen

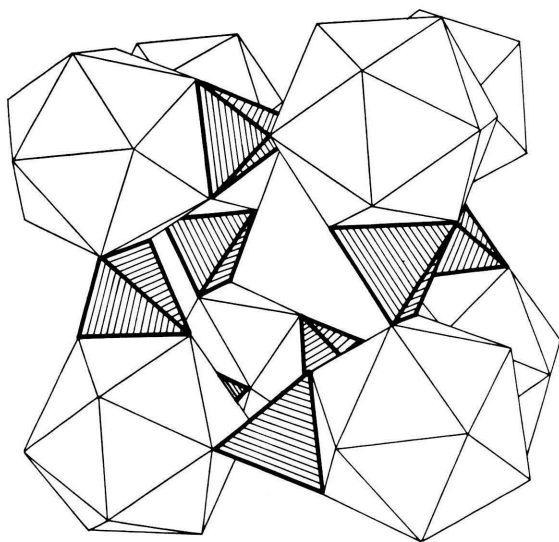


Abb. 1. Verknüpfung von RbBr_{12} -Ikosaedern und TlBr_4 -Tetraedern zu einem zeolithartigen Gerüst.

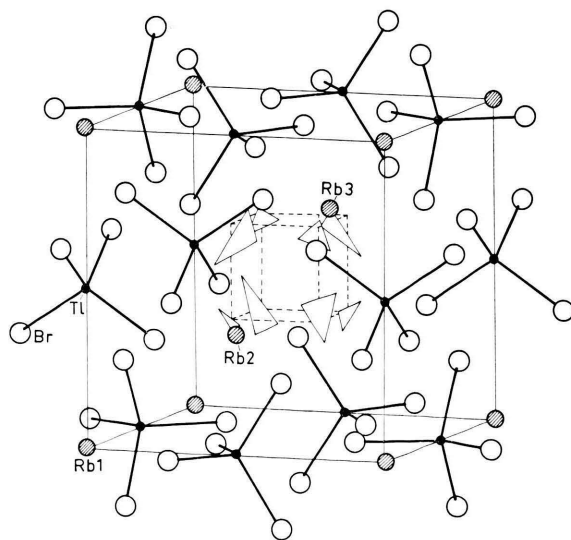


Abb. 2. Anordnung der TlBr_4 -Tetraeder und mögliche Positionen für Rb-Kationen innerhalb eines Achtelwürfels der Elementarzelle von $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

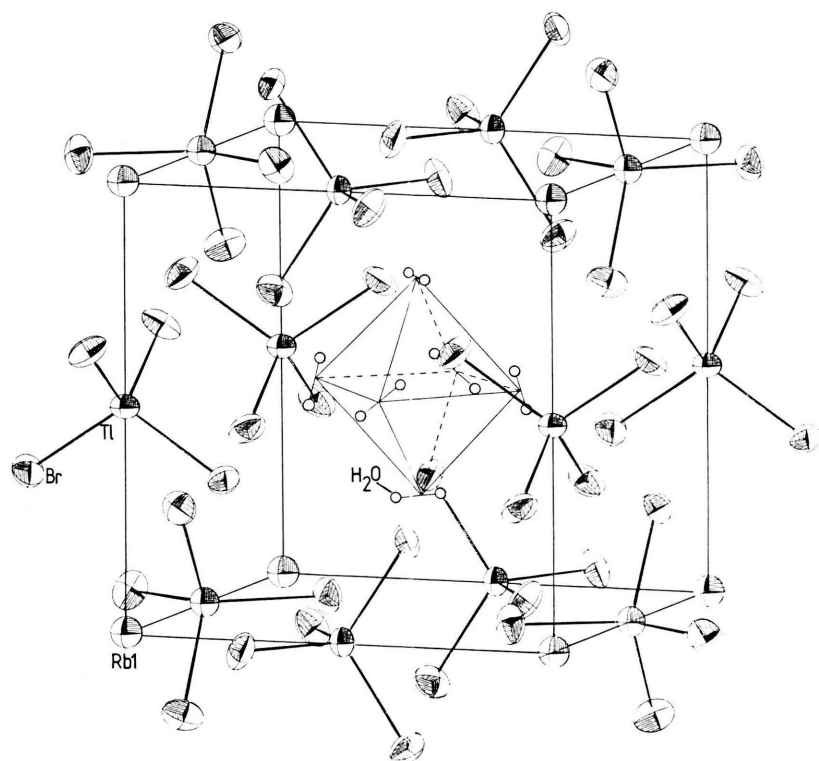


Abb. 3. Positionen der fehlgeordneten Kristallwassermoleküle innerhalb eines Achtelwürfels der Elementarzelle von $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

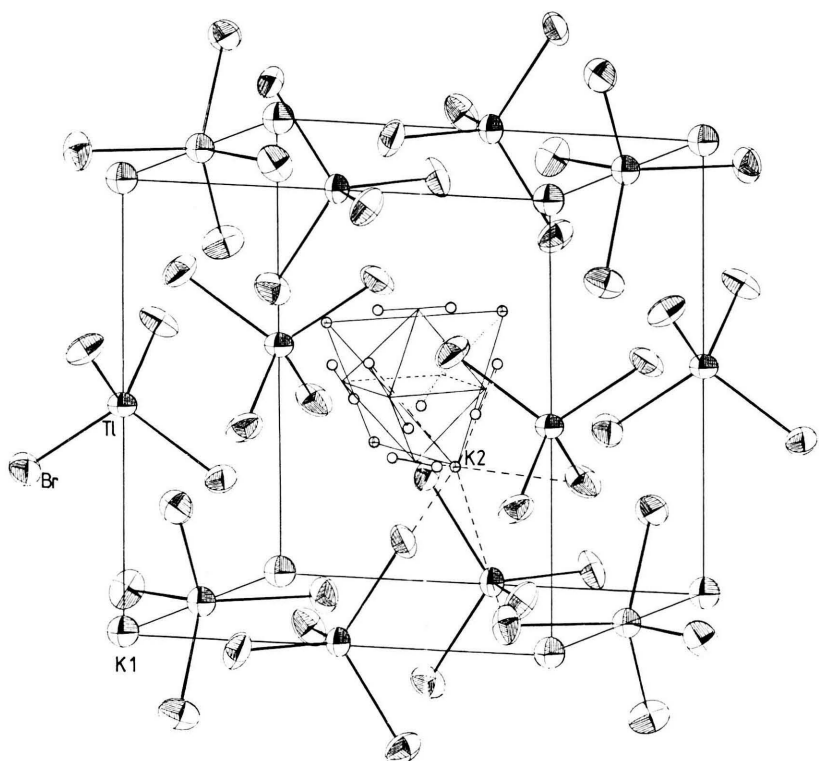


Abb. 4. Positionen der fehlgeordneten Kaliumkationen und Kristallwassermoleküle bei $\text{KTlBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Meßtemperatur -50°C).

gleichwertig belegt. Sie sind jeweils vier Br-Atomen im Abstand von 325–414 pm benachbart.

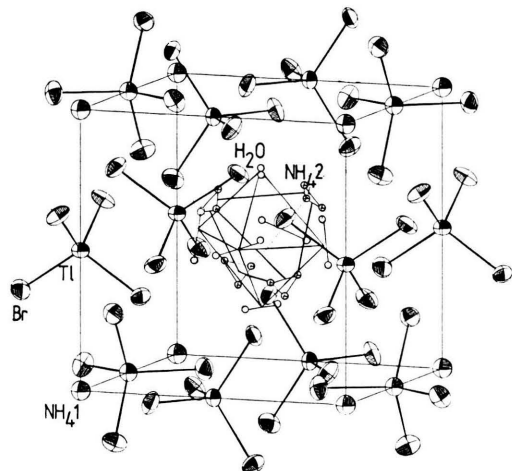


Abb. 5. Positionen der fehlgeordneten NH_4 -Kationen und Kristallwassermoleküle bei $\text{NH}_4\text{TlBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Die Koordination der Rb-Atome wird durch Kristallwassermoleküle ergänzt, die in statistischer Verteilung die zwölf Positionen eines Oktaeders mit doppelten Spitzen belegen (s. Abb. 2). Bei der Zusammensetzung eines Dihydrates würden sechs der Positionen belegt, so daß sich eine für Rb-Atome nicht ungewöhnliche siebenfache Koordination ergäbe. Bei dem untersuchten Kristall war jedoch der Wassergehalt deutlich niedriger.

In Übereinstimmung mit den Angaben anderer Autoren [10, 13] fanden wir, daß die Rubidium- und Cäsiumtetrabromothallate weniger als zwei mol Kristallwasser enthielten, während bei den Iodothallaten aller Alkaliverbindungen die maximale Menge von zwei mol Kristallwasser aufgenommen werden kann. Dieser Befund ist auf Platzgründe zurückzuführen. Beim Einbau der großvolumigen Rb- und Cs-Kationen werden die durch die Abmessungen der TlBr_4 -Tetraeder bestimmten Hohlräume der Struktur soweit gefüllt, daß der volle Kristallwassergehalt nicht mehr erreicht werden kann. Die Koordinationsbedürfnisse der größeren Kationen wird auch ohne Einbau von Kristallwasser durch die Wechselwirkungen mit den Halogenatomen erfüllt.

Die Vermessung der Ammoniumverbindung bei 25 °C ergab, daß eine wesentlich geordnetere Verteilung der Kationen vorlag, da nur eine der 96-zähligen Lagen besetzt war. An Stelle des Kub-

oktaeders bei der Rb-Verbindung bilden die Positionen der fehlgeordneten NH_4 -Kationen ein Tetraeder mit abgeflachten Spitzen (s. Abb. 3). Die Verteilung der Kristallwassermoleküle entspricht der bei der Rb-Verbindung gefundenen Anordnung. Damit ergibt sich wiederum eine Koordination durch maximal vier Br-Atome aus drei TlBr_4 -Tetraedern und drei Molekülen Kristallwasser.

Die Lokalisierung der NH_4 -Kationen und H_2O -Moleküle bereitete erhebliche Schwierigkeiten. Die Elektronendichte auf den Positionen der NH_4 -Kationen war gegenüber dem erwarteten Wert deutlich erhöht, so daß nicht auszuschließen ist, daß ein Teil der Kristallwassermoleküle ebenfalls diese Positionen belegen. Zur Klärung des Sachverhaltes wird eine Tieftemperaturmessung durchgeführt werden.

Die Auswertung der Messung von $\text{KTlBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei –50 °C ergab, daß unter diesen Bedingungen eine noch stärkere Ordnung der Kationen vorliegt. Die Abflachung der Tetraeder verschwindet, indem die drei freien Parameter der 96-zähligen Lage im Rahmen der Fehlergrenzen identische Werte erhalten, d.h. nur eine 32-zählige Lage besetzt wird (s. Abb. 4). Jede der K-Positionen ist drei Br-Atomen im Abstand von 358 pm und drei Wassermolekülen im Abstand von 275–300 pm benachbart. Die Positionen der Kristallwassermoleküle entsprechen der bei den anderen Verbindungen gefundenen Anordnung.

Nach dem vorläufigen Abschluß unserer Untersuchungen [8] erhielten wir Kenntnis von den Ergebnissen einer Strukturuntersuchung von $\text{KTlBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 25 °C durch Glaser [17]. Hierbei wurden unsere Befunde im wesentlichen bestätigt, jedoch ergeben sich Unterschiede bei der Wahl der Raumgruppe und bei der Deutung der Fehlordnung.

Die Parameter der Struktur von $\text{KTlBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden von Glaser [17] in der zentrischen Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{c}$ verfeinert, während wir bei unserer Untersuchung von $\text{KTlBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Übereinstimmung mit der Strukturbestimmung von $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ die azentrische Raumgruppe $\text{F}\bar{4}3\text{c}$ zugrunde legten. Bei der Rubidiumverbindung sprach der E-Test eindeutig für das Fehlen eines Symmetriezentrums. Auch der Gang der Verfeinerung und das Entstehen tetraederförmiger Gebilde beim Lösen der Kristalle können als Hinweise auf das Vorliegen der azentrischen Struktur gelten.

Für die im Gerüst der TlBr_4 - und MBr_{12} -Baugruppen befindlichen Atome wurden bei der Ver-

feinerung in der azentrischen Raumgruppe Ortskoordinaten gefunden, die einer zentrischen Anordnung entsprechen. Erst bei der Berücksichtigung der fehlgeordneten Alkalikationen und Kristallwassermoleküle ergeben sich azentrische Verteilungen. Nach Glaser [17] besetzen die fehlgeordneten Kaliumkationen zwei unterschiedliche Lagen der zentrischen Raumgruppe $Fm\bar{3}c$. Die Anordnung der Positionen innerhalb eines Achtelwürfels der Zelle entspricht der Überlagerung eines Kuboktaeders mit würfeligem Habitus (32 K auf 192j verteilt) und eines Oktaeders (8 K auf 48f verteilt). Die 48 Kristallwassermoleküle besetzen die 192-zählige allgemeine Lage derart, daß ebenfalls ein Würfel mit abgeflachten Ecken gebildet wird. Berücksichtigt man die bei Annahme der zentrischen Raumgruppe $Fm\bar{3}c$ gegenüber der von uns bestimmten Raumgruppe $F\bar{4}3c$ folgende Verdoppelung der Positionen, so entspricht das Bild der von Glaser gefundenen Elektronendichteverteilung nahezu vollständig unserem Befund für $RbTiBr_4 \cdot H_2O$. Allerdings müssen die Positionen der Wassermoleküle mit denen der Alkaliatome auf der Lage 48f vertauscht werden. Die größere Streukraft der Rb-Kationen ermöglichte uns trotz der geringen Besetzungshäufigkeit eine zweifelsfreie Zuordnung der Alkali- und Kristallwasserpositionen und die Entscheidung für die Raumgruppe, während im Falle der Ammonium- und Kaliumverbindung eine Zuordnung der gefundenen Elektronendichteverteilung in den Hohlräumen Schwierigkeiten bereitet hätte.

Austausch von Alkalikationen und Kristallwasser

Wie beschrieben, bilden die TiX_4 -Anionen und MX_{12} -Ikosaeder der nicht fehlgeordneten Alkalikationen einen lockeren Verband mit großen Hohlräumen, in denen sich die fehlgeordneten Kationen und das Kristallwasser befinden (s. Abb. 1). Diese Hohlräume sind über Kanäle verbunden, die parallel

zu den kristallographischen Achsen verlaufen. Der freie Querschnitt der durch die beschriebenen X_4 -Quadrate auf den Flächen der Achtelwürfel begrenzten Kanäle beträgt *ca.* 210–220 pm. Dieser zeolithartige Aufbau und die Fehlordnung lassen erwarten, daß kleinere Kationen (Li^+ , Na^+) und das Kristallwasser in den Kanälen ausgetauscht werden können. Der Befund, daß die Hydrate bereits bei tiefen Temperaturen unter Erhalt der kubischen Struktur und nahezu ohne Änderung der Abmessungen der Elementarzelle das Kristallwasser abgeben können, kann in diesem Sinne gedeutet werden. Orientierende Messungen der Leitfähigkeit von zu Tabletten verpreßten Proben der Verbindungen nach der Impedanzmethode [20] im Frequenzbereich 1 Hz–150 kHz konnten bisher noch nicht eindeutig klären, ob auch ein Austausch von Kationen möglich ist. Bei der Lithiumverbindung wurde bei 50 °C ein sprunghaftes Ansteigen der Leitfähigkeit von *ca.* $10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ auf Werte um $10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ registriert. Beim weiteren Erwärmen sank die Leitfähigkeit der Proben wieder auf Werte um $10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Der Vorgang verlief reversibel. Leider waren die verwendeten Proben aber nicht analysenrein zu erhalten, so daß dieser Effekt auch auf Verunreinigungen der Proben zurückzuführen sein könnte. Weiterhin war bei den bisherigen Untersuchungen der hygroskopischen Proben eine Änderung des Kristallwassergehaltes nicht auszuschließen. Untersuchungen an Iodothallaten und an wasserfreien Proben sind im Gange.

Herrn Dr. G. Lier (Erlangen) danken wir für die Unterstützung bei den Diffraktometermessungen, den Herren Prof. Dr. A. Rabenau und Dr. W. Weppner (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart) für die Unterstützung bei den Messungen der Leitfähigkeit. Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Unterstützung mit Sachbeihilfen zu Dank verpflichtet.

-
- [1] G. Thiele, K. H. Kilian, W. Weigl und K. Brodersen, *Z. Naturforsch.* **22b**, 1217 (1967).
 - [2] K. Brodersen, J. Rath und G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **394**, 13 (1972).
 - [3] G. Thiele und W. Rink, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **414**, 47 (1975).
 - [4] G. Thiele und W. Rink, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **414**, 231 (1975).
 - [5] G. Thiele, B. Grunwald und D. Breiteringer, *Z. Naturforsch.* **34b**, 1512 (1979).
 - [6] R. Böhme, J. Rath, B. Grunwald und G. Thiele, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1366 (1980).
 - [7] G. Thiele, B. Grunwald und H. Rotter, Vortrag Chemiedozententagung, Berlin 1978.
 - [8] H. Rotter, Dissertation, Erlangen–Nürnberg 1980.
 - [9] B. Grunwald, Dissertation, Erlangen–Nürnberg 1977.
 - [10] T. Watanabe, Y. Saito, R. Schiono und N. Atoij, *Structure Report* **11**, 393 (1947–48).

- [11] H. Kashiwagi, D. Nakamura und N. Kubo, J. Phys. Chem. **71**, 4443 (1967).
- [12] T. G. Spiro, Inorg. Chem. **6**, 569 (1967).
- [13] J. H. Pratt, Z. Anorg. Allg. Chem. **9**, 19 (1895).
- [14] M. del P. C. Garotte, Acta Salmanticensia Ser. Ciene **3**, 127 (1961).
- [15] G. Thiele u. H. Rotter, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [16] J. H. Pratt, Am. J. Sci. **49**, 397 (1895).
- [17] J. Glaser, Acta Chem. Scand. **A 34**, 157 (1980).
- [18] G. M. Sheldrick, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976, Fassung für TR 440 von W. Kehr, Erlangen 1979.
- [19] A. C. Hazell, Acta Crystallogr. **16**, 71 (1963).
- [20] W. Weppner, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart. Persönliche Mitteilung.