

Die Kristallstrukturen von Verbindungen des Typs A_2TeX_6 ($A = K, NH_4, Rb, Cs$; $X = Cl, Br, I$)

The Crystal Structures of Compounds A_2TeX_6 ($A = K, NH_4, Rb, Cs$; $X = Cl, Br, I$)

Walter Abriel* und André du Bois

Institut für Anorganische Chemie und SFB 173 der Universität Hannover,
Callinstraße 9, D-3000 Hannover 1

Z. Naturforsch. **44b**, 1187–1194 (1989); eingegangen am 8. März/20. April 1989

Tellurates, Crystal Structure, Phase Transitions, Ferroelastics

With the determination of the crystal structure of $(NH_4)_2TeI_6$ the list of the descriptions of A_2TeX_6 structures is further completed. At 293 K three structure types are observed with an antiferroite packing of cations and anions: The cubic K_2PtCl_6 type structure (space group $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$), the tetragonal Rb_2TeI_6 type structure (space group $P4/mnc$, $Z = 2$), and the monoclinic K_2TeBr_6 type structure (space group $P2_1/n$, $Z = 2$). The latter type was found for $(NH_4)_2TeI_6$ with $a = 8.0694(7)$, $b = 8.0926(9)$, $c = 11.7498(8)$ Å and $\beta = 89.605(8)^\circ$ and refined to a final R_w of 0.065. From ionic radii ratios the symmetry of the A_2MX_6 type structures can be predicted including a prediction of low temperature instability (soft mode condensation). Group-subgroup relationships connect the corresponding space groups and the space groups of the high/low temperature polymorphs.

Einführung

Komplexe Halogeno-Anionen mit Te(IV) als Zentralatom sind in der Form der Hexahalogenotellurate TeX_6^{2-} mit $X = Cl, Br, I$ relativ stabil; das Anion TeF_6^{2-} ist unter Normalbedingungen instabil und konnte bis heute noch nicht synthetisiert werden [1]. Bei den Pentahalogenotelluraten(IV) sind die Stabilitäten umgekehrt: TeF_5^- kann leicht aus wäßrigen HF-Lösungen gewonnen werden [2], während die Synthese diskreter TeX_5^- -Spezies mit den schweren Halogenen erst bei Verwendung genügend großer Gegenionen gelingt [3]. Daneben konnten in letzter Zeit auch Salze mit gemischten Halogenotellurat-Anionen, wie $(TeBr_3Cl_3)^{2-}$ und $(TeBr_4Cl_2)^{2-}$ [4] sowie $(TeCl_3Br)^{2-}$ [5] dargestellt werden.

In unseren früheren Arbeiten [6–8] wurden die VSEPR-Regeln [9, 10] für AX_6E -Systeme, die lange Zeit als deren Ausnahme angesehen wurden, modifiziert und ergänzt. Als prominente Beispiele dazu wurden Salze mit TeX_6^{2-} -Anionen ($X = Cl, Br, I$) strukturell untersucht. Demnach ist die Beobachtung einer dynamischen bzw. statischen Verzerrung des AX_6 -Oktaeders abhängig von der Symmetrie des umgebenden Kristallfelds. Die präparativ leicht zu-

gänglichen Alkali- und NH_4^+ -Salze zeigen die dynamisch verzerrte Struktur mit einem zentrischen Kristallfeld um das elektronisch instabile AX_6E -Anion [6].

Neben den Untersuchungen zur Stereochemie des freien Elektronenpaares wurden die Alkalisalze A_2TeX_6 auch für das Studium gitterdynamischer Fragestellungen herangezogen. Für Phasenumwandlungen, die auf das Ausfrieren von Gitterschwingungen (soft modes) zurückgeführt werden können, dienen diese Verbindungen als Modellsubstanzen [11–13], deren Verhalten bei anderen Verbindungen der K_2PtCl_6 - bzw. Elpasolith-Strukturfamilie analog zu beobachten ist [14].

Mit der bislang noch fehlenden Kristallstrukturanalyse von $(NH_4)_2TeI_6$, die in dieser Arbeit vorgestellt wird, können die im Titel benannten Verbindungen zusammenfassend diskutiert werden. Symmetriebeziehungen und Phasenumwandlungen stehen dabei im Vordergrund der Betrachtungen.

Darstellung und Kristallstrukturanalyse von $(NH_4)_2TeI_6$

Die Darstellung von $(NH_4)_2TeI_6$ wird zwar in der Literatur erwähnt [15], detaillierte kristallographische Daten sind jedoch dazu nicht bekannt geworden. Grundsätzlich tritt bei der Darstellung von TeI_6^{2-} -Salzen aus wäßriger HI-saurer Lösung das Problem auf, daß mit der Bildung von I_3^- und damit

* Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Abriel.

Neue Adresse: Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Postfach 397, D-8400 Regensburg.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932-0776/89/1000-1187/\$ 01.00/0

mit der Verunreinigung des Produkts zu rechnen ist. Daneben führt die hohe Pseudosymmetrie der Kristalle (siehe Diskussion) zu Mehrlingsbildung. Die Standardmethoden [4] sind also für die Darstellung von Einkristallen, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet sind, nicht zu gebrauchen. Wie so oft hat auch hier der Zufall geholfen. Bei Versuchen zur Darstellung von Einkristallen der Verbindung $[H_3N(CH_2)_3NH_3]TeI_6$, wobei ähnliche Probleme wie die oben geschilderten auftraten, wurde eine Festkörperreaktion durchgeführt. Dabei wurde wie folgt verfahren:

Durch Neutralisation von 1,3-Diaminopropan (Sigma) mit konzentrierter Iodwasserstoffsäure wurde das entsprechende Iodid erhalten. Die Säure wurde vorher durch Destillation mit H_3PO_2 von enthaltenem Triiodid befreit. Das getrocknete $[H_3N(CH_2)_3NH_3]I_2$ und TeI_4 (Alfa Products) wurde in äquimolaren Mengen unter Vakuum in eine Glasampulle eingeschmolzen. Der mit den Edukten gefüllte Teil der Ampulle blieb leicht geneigt 48 h bei 300 °C im Röhrenofen. Abb. 1 zeigt die Anordnung der Produkte in der Ampulle nach Ablauf der Reaktionszeit. Die nahezu schwarzen Kristalle der mittleren Produktzone waren teilweise sehr gut ausgebildet (Abb. 2).

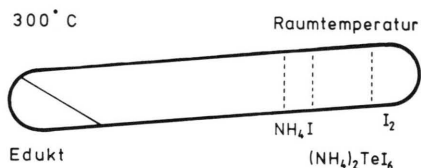


Abb. 1. Glasampulle mit Reaktionsprodukten.

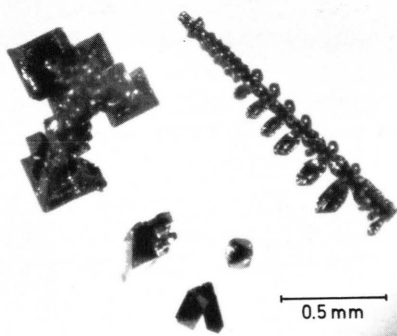


Abb. 2. Kristalle von $(NH_4)_2TeI_6$.

Ein Einkristall aus dieser Zone (EDX-Analyse zeigte die Elemente Te und I) wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen und einer Kristallstrukturanalyse unterzogen. Die Bestimmung der Metrik der Elementarzelle auf dem Vierkreisdiffraktometer (Siemens AED2, $MoK\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator) ergab Werte, die eine Isotypie zum K_2TeBr_6 -Typ [16] nahelegte: $a = 8,0694(7)$, $b = 8,0926(9)$, $c = 11,7498(8)$ Å, $\beta = 89,605(8)^\circ$, Raumgruppe $P2_1/n$ (#14) mit $Z = 2$. Somit ist nicht das gewünschte Produkt entstanden, sondern nach einer Zersetzungsreaktion wurden aus der Gasphase Kristalle von $(NH_4)_2TeI_6$ (neben I_2 und NH_4I) abgeschieden.

Intensitätsmessung: $\text{Max. } \sin\theta/\lambda = 0,8067 \text{ \AA}^{-1}$; hkl -Bereich von $-13, -13,0$ bis $13,13, 15$; ω -Abtastung (min. Abtastwinkel $1,2^\circ$, max. Abtastzeit 36 sec). Die Reflexe $\bar{1}34$, $\bar{1}\bar{3}\bar{4}$ und 323 wurden zur Messung der Standard-Intensität herangezogen; ihre Abweichung war kleiner als 1,3%. 3740 gemessene Reflexe ergaben nach Mittelung 1734 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,095$), davon wurden 1188 mit $F > 3\sigma(F)$ als beobachtet angesehen. Eine numerische Absorptionskorrektur ($\mu = 130,9 \text{ cm}^{-1}$) wurde mit einer min./max. Transmission von 0,33/0,46 durchgeführt. Strukturverfeinerung: Modell analog K_2TeBr_6 -Typ, Verfeinerung auf der Basis von 1188 F-Werten ergab $R = 0,097$, $R_w = \Sigma \Delta F \sqrt{W} / \Sigma F_o \sqrt{W} = 0,065$ ($W = 1/\sigma^2(F)$), $S(\text{GOF}) = 3,68$, max. shift/esd $< 0,001$ im letzten Verfeinerungszyklus (38 Parameter). Eine abschließende Differenzfouriersynthese ergab $-3,09 \leq \Delta \leq 2,29 \text{ e \AA}^{-3}$; die H-Atome konnten nicht lokalisiert werden. Die Streufaktoren der neutralen Atome wurden den Internationalen Tabellen [17] entnommen. Für die Strukturrechnungen wurde das Programm STRUCSY aus dem Software-Paket des Diffraktometers verwendet*.

Die verfeinerten Strukturparameter sind Tab. I zu entnehmen, Tab. II zeigt die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel. Abb. 3 und Abb. 4d zeigen verschiedene Projektionsrichtungen der Struktur von $(NH_4)_2TeI_6$.

* Eine Liste der Strukturfaktoren kann beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53784, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Atom	Lage	x	y	z	U
Te	2a	0	0	0	300
I(1)	4e	415(3)	26(3)	−2479(1)	604
I(2)	4e	−2103(2)	2950(2)	−169(1)	504
I(3)	4e	2932(2)	2120(2)	228(1)	514
N	4e	70(40)	−5380(30)	2510(30)	860(80)

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Te	330(10)	270(10)	296(9)	10(10)	−33(7)	21(7)
I(1)	680(10)	860(20)	267(8)	−30(10)	33(7)	11(8)
I(2)	432(9)	395(9)	680(10)	125(8)	27(7)	71(8)
I(3)	412(8)	444(9)	690(10)	−133(8)	−53(7)	−4(8)

Tab. I. Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung der letzten Stelle in Klammern) bzw. äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (ohne Standardabweichung) definiert als $1/3$ der Spur der orthogonalisierten Matrix U) sowie die Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter (Definition: $U = \exp[-2\pi^2(a^{*2}U_{11}h^2 + \dots + 2b^*c^*U_{23}kl)]$. Alle Parameter $\times 10^4$.

Tab. II. Interatomare Abstände und Winkel (in Å, °).

Geometrie des Anions		Abstände Kation–Anion	
Te–I(1) (2×)	2,930(1)	N–I(3)	3,72(3)
I(2) (2×)	2,937(2)	I(2)	3,75(3)
I(3) (2×)	2,936(2)	I(1)	3,77(3)
I(1)–I(2)	4,125(3)	I(1)	3,79(3)
I(3)	4,148(2)	I(2)	3,86(3)
I(3)	4,148(3)	I(3)	3,89(3)
I(2)	4,171(2)	I(3)	4,07(3)
I(2)–I(3)	4,148(2)	I(2)	4,13(3)
I(3)	4,158(2)	I(1)	4,32(3)
I(1)–Te–I(2)	89,37(5)	I(1)	4,35(3)
I(3)	90,00(5)	I(2)	4,76(3)
I(3)	90,00(5)	I(3)	4,82(3)
I(2)	90,63(5)	Abstände zwischen Anionen	
I(1)	180,0(1)	I(1)–I(2)	4,074(2)
I(2)–Te–I(3)	89,86(4)	I(3)	4,085(3)
I(3)	90,14(4)	I(3)	4,205(2)
I(2)	180,00(7)	I(2)	4,208(3)
I(3)–Te–I(3)	180,00(7)	I(2)–I(3)	4,046(2)
		I(3)	4,086(2)

Diskussion

1. Vergleichende Übersicht

Mit den im Laufe der letzten 25 Jahre unternommenen Strukturuntersuchungen an der im Titel genannten Substanzklasse läßt sich ein fast lückenloses Schema mit den wichtigsten kristallographischen Daten (bei 293 K) aufzeigen (Tab. III).

Obwohl nicht von sämtlichen der in Tab. III aufgeführten Phasen vollständige Strukturanalysen vorliegen, können folgende Strukturtypen als gesichert gelten: Der kubische K_2PtCl_6 -Typ (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$), der tetragonale Rb_2TeI_6 -Typ (Raumgruppe $P4/mnc$) und der monokline K_2TeBr_6 -Typ (Raumgruppe $P2_1/n$). All diesen Strukturen liegt als gemeinsames Bauprinzip eine Anti-Fluorit-Anordnung der Kationen und Anionen(-Schwerpunkte) zugrunde. Entsprechend der Größe der Bausteine (Ionenradien) und der daraus resultierenden Gitterdynamik (unterschiedliche Kraftkonstanten) kann die Dichte der Packung durch Verzerrung der kubischen Struktur erhöht werden.

Diese Verzerrungen werden durch Auslenkung der oktaedrischen TeX_6^{2-} -Anionen erreicht. Die Abb. 4a–d, die Projektionen des K_2PtCl_6 -Typs sowie dessen tetragonale und monokline Substrukturen parallel [001] zeigen, sollen dies näher erläutern. Entsprechend der Flächenzentrierung der kubischen Zelle zeigen benachbarte (001)-Ebenen unterschiedliche Positionen für die Anionen. Verschiedene Höhen in Projektionsrichtung sind durch verschiedene

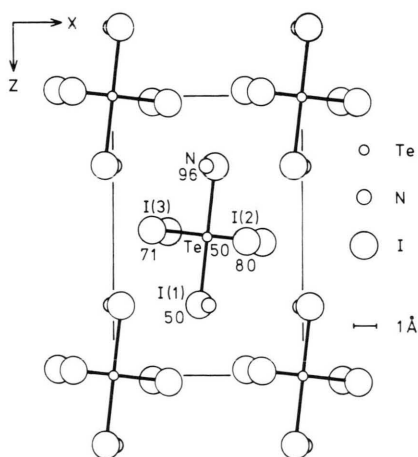


Abb. 3. Projektion der Kristallstruktur von $(NH_4)_2TeI_6$ auf (010). Die Höhen der Atome über der Projektionsebene sind in Prozent der b -Achse angegeben. Die Elementarzelle ist eingezeichnet.

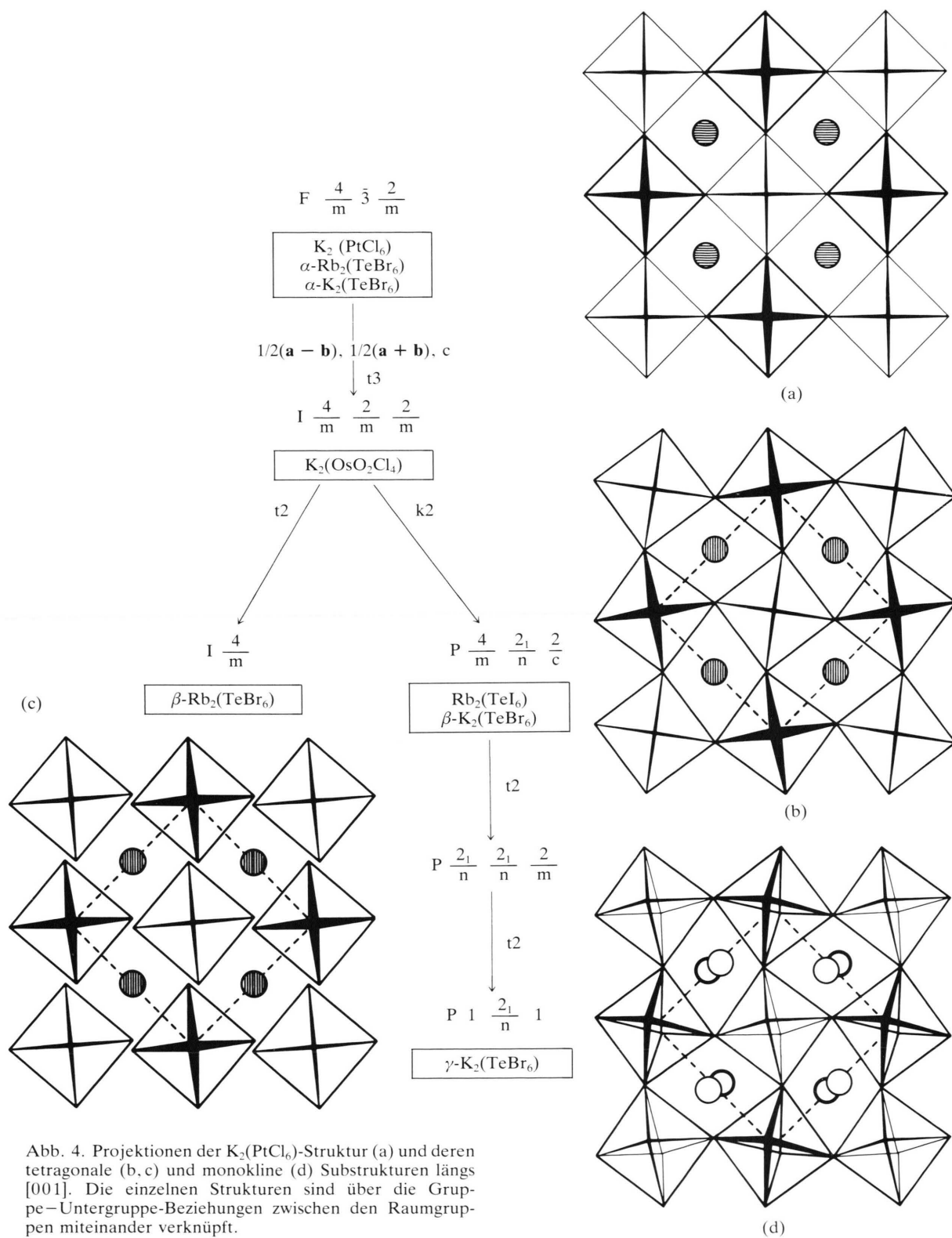


Abb. 4. Projektionen der $K_2(PtCl_6)$ -Struktur (a) und deren tetragonale (b, c) und monokline (d) Substrukturen längs [001]. Die einzelnen Strukturen sind über die Gruppe–Untergruppe-Beziehungen zwischen den Raumgruppen miteinander verknüpft.

Tab. III. Kristallographische Daten für Verbindungen A_2TeX_6 : Raumgruppe, Anzahl der Formeleinheiten/Elementarzelle, Gitterkonstanten (in Å, °) und Literaturhinweis. Für die mit * gekennzeichneten Verbindungen liegt eine vollständige Kristallstrukturanalyse vor. Einheitlich nach der ersten Strukturbestimmung des K_2TeBr_6 -Typs [16] wurde bei den mit ** gekennzeichneten Winkelangaben abweichend von der Originalarbeit der entsprechende Wert mit $\beta < 90^\circ$ angegeben; die Bezeichnung der Achsen erfolgt analog.

X = Cl			X = Br			X = I		
A = K	$P2_1/n$ $a = 7,165(1)$ $b = 7,175(1)$ $c = 10,189(1)$ Henke, 1980 [18]	$Z = 2$ $\beta = 89,76(1)^{**}$	* $P2_1/n$ $a = 7,521(3)$ $b = 7,574(4)$ $c = 10,730(4)$ Brown, 1964 [16]	$Z = 2$ $\beta = 89,66(6)$		* $P2_1/n$ $a = 7,985(3)$ $b = 8,171(3)$ $c = 11,479(3)$ Syoyama <i>et al.</i> , 1972 [19]	$Z = 2$ $\beta = 89,50(3)^{**}$	
A = NH_4	* $Fm\bar{3}m$ $a = 10,200(5)$ Hazell, 1966 [20]	$Z = 4$	* $Fm\bar{3}m$ $a = 10,728(3)$ Das <i>et al.</i> , 1966 [21]	$Z = 4$		* $P2_1/n$ $a = 8,0694(7)$ $b = 8,0926(9)$ $c = 11,7498(8)$ diese Arbeit	$Z = 2$ $\beta = 89,605(8)$	
A = Rb	* $Fm\bar{3}m$ $a = 10,233$ Webster <i>et al.</i> , 1973 [22]	$Z = 4$	* $Fm\bar{3}m$ $a = 10,773(4)$ Abriel <i>et al.</i> , 1984 [11]	$Z = 4$		* $P4/mnc$ $a = 8,136(5)$ $c = 11,810(7)$ Abriel, 1982 [23]	$Z = 2$	
A = Cs	$Fm\bar{3}m$ Pulverdiagramm graphisch dargestellt bei Safonov <i>et al.</i> , 1969 [24]	$Z = 4$	* $Fm\bar{3}m$ $a = 10,934(6)$ Abriel <i>et al.</i> , 1987 [6]	$Z = 4$		$Fm\bar{3}m$ $a = 11,700(4)$ Monojlovic, 1956 [25]	$Z = 4$	

Strichstärken gekennzeichnet. Abb. 5 zeigt im Vergleich dazu einen räumlichen Blick in die kubische Struktur [26].

2. Gruppe—Untergruppe-Beziehungen zwischen den Raumgruppen

Die Raumgruppen der hier vorkommenden Strukturtypen sind über das in Abb. 4 gezeigte Grup-

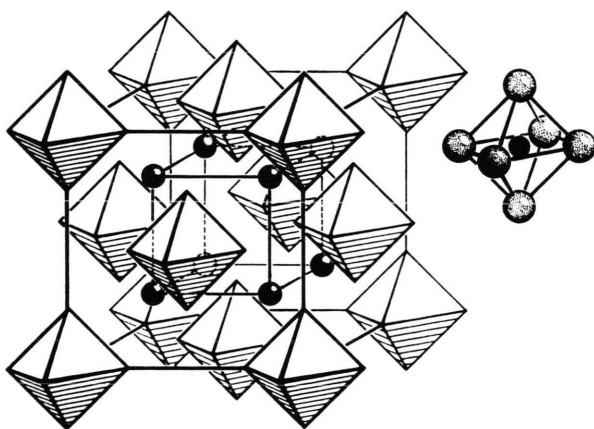


Abb. 5. K_2PtCl_6 -Struktur; kleine Kugeln K, Oktaeder $PtCl_6$.

pe—Untergruppe-Schema [27, 28] miteinander verknüpft. Ausgehend vom Gipfel des Stammbaums, der den kubischen Aristotyp (K_2PtCl_6 -Struktur) repräsentiert, wird zuerst in einem translationsgleichen Symmetrieabbau mit dem Index 3 die Raumgruppe $I4/mmm$ erreicht. In dieser Raumgruppe ist eine Separierung der Anionen-Koordination in zwei verschiedene Gruppen im Verhältnis 2:4 möglich, wie sie etwa in $K_2(OsO_2Cl_4)$ [29] oder in Cs_2CuF_6 (elongiertes CuF_6 -Oktaeder aufgrund der Jahn-Teller-Instabilität von Cu^{4+}) [30] realisiert wird. Für die A_2TeX_6 -Phasen wird keine Struktur mit dieser Raumgruppe beobachtet, da die Te—X-Abstände immer gleich bleiben, d. h. die Anionen zeigen immer regulär oktaedrische Struktur mit den üblichen kleinen Abweichungen bei kristallographischen Punktsymmetrien niedriger als $m\bar{3}m$. Mit dem Übergang auf die tetragonale Elementarzelle wird die Anzahl der Formeleinheiten (Z) von 4 auf 2 reduziert (kleine Elementarzelle ist in Abb. 4b–d gestrichelt eingezeichnet).

Ein klassengleicher Übergang mit dem Index 2 führt zum Rb_2TeI_6 -Typ mit der Raumgruppe $P4/mnc$. In dieser Raumgruppe wird die antiferrotative Auslenkung der Oktaeder in benachbarten (001)-Schichten ermöglicht. Der Rotationswinkel um die

vierzählige Achse beträgt bei Rb_2TeI_6 $7,4^\circ$ und nimmt bei β - K_2TeBr_6 , eine der Hochtemperaturformen des K_2TeBr_6 (siehe Kapitel Phasenübergänge), mit $7,2^\circ$ einen sehr ähnlichen Wert an. Die Koordination der Kationen ist $4+4+4$.

Eine ferrorotative Auslenkung der TeX_6^{2-} -Oktaeder, wie sie etwa in der Tieftemperaturphase von Rb_2TeBr_6 gefunden wurde [11], wird in der anderen tetragonalen Untergruppe mit der Symmetrie $I4/m$ realisiert (Kationen-Koordination $4+4+4$). Die Symmetriereduktion erfolgt hier in einem translationsgleichen Übergang mit dem Index 2.

Der weitere Abbau auf dem antiferrorotativen Zweig führt über die Raumgruppe $Pn\bar{m}$, für die kein Beispiel gefunden wurde, zur Raumgruppe $P2_1/n$, in der das K_2TeBr_6 bei Raumtemperatur kristallisiert. Die antiferrorotative Auslenkung der Oktaeder ist stärker als beim Rb_2TeI_6 -Typ ($8,9^\circ$ bei K_2TeBr_6 , $9,6^\circ$ bei $(NH_4)_2TeI_6$); die zusätzliche Kippung der Oktaeder gegen die c -Achse ist bei K_2TeBr_6 $8,9^\circ$ und bei $(NH_4)_2TeI_6$ $6,6^\circ$. Dieser zusätzliche Freiheitsgrad wird durch den angegebenen doppelten, translationsgleichen Symmetrieabbau mit dem Index 2 gewonnen. In $Pn\bar{m}$ wird nur ein zusätzlicher Freiheitsgrad für die A-Position eingeführt (Koordination 6×2); in $P2_1/n$ ist das A-Kation dann von 12 X-Atomen mit jeweils unterschiedlichen Abständen umgeben.

3. Strukturverzerrungen und deren Korrelationen mit Ionenradienquotienten — Phasenumwandlungen

Die Abweichungen des Rb_2TeI_6 - bzw. des K_2TeBr_6 -Typs von der kubischen K_2PtCl_6 -Struktur sind nicht auf die Abweichung des TeX_6^{2-} -Anions von der regulären oktaedrischen Symmetrie zurückzuführen, sondern vielmehr das Resultat der Pakung von großen Anionen mit kleinen Kationen. Die Anionen der K_2PtCl_6 -Struktur bilden eine kubisch-flächenzentrierte Anordnung in einer Orientierung, die für jedes Halogen-Atom Kontakte mit vier weiteren Halogen-Atomen aus den benachbarten Anionen mit sich bringt. Dadurch werden Hohlräume in der Struktur geschaffen, die Platz für die Kationen bieten. Jeder Hohlraum wird von 12 Halogen-Atomen gebildet, jeweils drei von jedem der vier Anionen, die ihn umgeben*. Bei kleinen Kationen wird die Größe des Hohlraums mehr durch die Halogen-Halogen-Kontakte zwischen den Anionen bestimmt als durch die Kontakte Halogen-Kation. Im Falle eines relativ kleinen Kations wird dieses in der Zwöl-

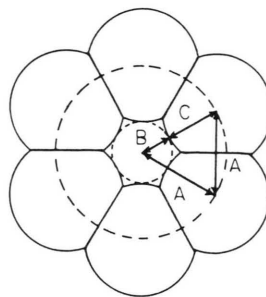


Abb. 6. Zur Geometrie der Kationenlücke in der K_2PtCl_6 -Struktur.

fer-Lücke klappern. Die Anionenmatrix wird jedoch möglichst das Volumen des Hohlraumes zu verkleinern suchen, so daß das Kation eingeklemmt wird.

Die hier beobachteten Verzerrungen der kubischen Struktur sind auf diesen Effekt zurückzuführen und sind bei vielen A_2MX_6 - und $A_2B'BX_6$ -Verbindungen mit verhältnismäßig großen Anionen zu beobachten. Entscheidend für eine Verzerrung der kubischen Struktur ist das Verhältnis der Größe des Kations zur Kationenlücke. Zu seiner quantitativen Erfassung wird von folgendem Ansatz ausgegangen [16]:

Die Zentren der zwölf dichtgepackten Halogenatome, welche das Kation einschließen, liegen auf einer Kugel mit dem Radius (A) gleich dem von der Waals-Abstand der Halogenatome. Ein Schnitt durch diese Kugel ist in Abb. 6 gezeigt.

Die Kationenlücke wird durch eine kleinere, konzentrische Kugel mit dem Radius (B) repräsentiert, der gegeben ist durch

$$B = A - C,$$

wobei (C) den Ionenradius des Halogenatoms darstellt. Das Radienverhältnis (R) ist dann

$$R = D/B = D/(A - C);$$

hier ist (D) durch den Ionenradius des Kations gege-

* An dieser Stelle sei auf mögliche andere Strukturbeschreibungen verwiesen [31, 32]. So können etwa die Strukturen der Perowskit-Familie ABX_3 (Elpasolith-Typ $A_2B'BX_6$; K_2PtCl_6 -Typ $A_2\Box BX_6$) über eine kubisch dichte Stapelung von AX_3 -Netzen beschrieben werden. Die A-Kationen entsprechen etwa der Größe der X-Kationen. Letztere alleine reduzieren die Netze auf die Anordnung 3.6.3.6. (Kagomé-Netz). Die durch die X-Atome gebildeten oktaedrischen Lücken werden entsprechend durch Kationen B bzw. B' (oder Leerstelle „ $\Box$ “) gefüllt. Das A-Kation ist als Teil der dichtesten AX_3 -Kugelpackung von zwölf X-Atomen umgeben. Inverse (Anti-)Strukturen sind möglich.

ben. Die Radien der Alkali-Kationen und der Halogen-Anionen sind hinreichend bekannte Größen. Für die folgenden Berechnungen des Radienquotienten finden die Ionenradien nach Shannon [33] Verwendung. Der Radius für das NH_4^+ -Ion wurde aus den Verbindungen NH_4X ($X = Cl, Br, I$) für Koordinationszahl 8 und anschließender Korrektur für die Koordinationszahl 12 berechnet ($1,68 \text{ \AA}$). Dagegen ist die Bestimmung des Volumens der Lücke problematisch, da die Kenntnis des van der Waals-Radius der Halogenatome vorausgesetzt wird. Letzterer ist weniger exakt definiert als der Ionenradius. Der van der Waals-Radius muß also empirisch aus den Halogen-Halogen-Abständen in geeigneten Kristallstrukturen bestimmt werden (Tab. IV). Tab. V listet die damit berechneten Radienquotienten für einige A_2MX_6 -Verbindungen auf.

Bei 293 K wird mit $R > 0,93$ ausschließlich die kubische, mit $R < 0,90$ ausschließlich die monokline Struktur realisiert. Im Bereich $0,93 \geq R \geq 0,90$ werden sowohl kubische wie auch verzerrte Spezies gefunden. Die hier beobachteten kubischen Phasen zeigen alle Tieftemperatur-Phasenumwandlungen: Bei Rb_2TeBr_6 wird der ferrotative Zweig des Symmetrieabbaus eingeschlagen [11], während mit dem niedrigeren Radienquotienten für $(NH_4)_2TeBr_6$ ein Symmetrieabbau entlang des antiferrotativen Zweigs zu beobachten ist [37]. Entsprechend der Erwartung ist die kritische Temperatur für die Umwandlung in die tetragonale Phase bei dem größeren Quotienten nach tieferen Temperaturen verschoben (T_c bei $(NH_4)_2TeBr_6$ 221 K, bei Rb_2TeBr_6 45 K).

Die bei Raumtemperatur bereits monoklinen Phasen zeigen strukturelle Phasenumwandlungen bei Er-

höhung der Temperatur. Hier wird die kubische Phase über die tetragonale entsprechend des Gruppe-Untergruppe-Schemas erreicht. Ausführliche Untersuchungen hierzu sind insbesondere am K_2TeBr_6 unternommen worden [12, 13, 38, 39]. Je kleiner der Radienquotient, um so höher sind die kritischen Temperaturen für die Umwandlung in die höhersymmetrische Struktur.

Die Transformationen dieser ferroelastischen Verbindungen sind alle 2. Ordnung und reversibel; da die korrespondierenden Raumgruppen zueinander in einem Gruppe-Untergruppe-Verhältnis stehen, gehorchen sie den von Landau aufgestellten Regeln [40]. Mit dem Ausfrieren von Gitterschwingungen (hier Rotationsmoden der Anionen) verzerren sich die Strukturen — als Ordnungsparameter kann dabei z.B. der Drehwinkel des Anions in der Umgebung von T_c angesehen werden.

Der Radienquotient von 0,95 für K_2SnCl_6 läßt eine ziemlich stabile kubische Phase vermuten. Hier werden jedoch zwei Phasenumwandlungen bei 261 und 255 K gefunden [41]. Mit Einkristall- und Pulver-Röntgenaufnahmen höchster Auflösung läßt sich eine orthorhombische Phase zwischen diesen kritischen Temperaturen erkennen [42]. Da hier auch Phasenumwandlungen 1. Ordnung auftreten, lassen sich diese nicht mehr so einfach nach dem oben aufgestellten Gruppe-Untergruppe-Schema erklären.

Abschließend sei noch bemerkt, daß der von Goldschmidt [43] formulierte Toleranzfaktor für die spannungsfreie Anordnung in Perowskiten nach Modifikation des Formalismus für die K_2PtCl_6 -Struktur [44] zu ähnlichen Werten wie die oben tabellierten führt. Mit Kationen $r_{A^+} < r_{K^+}$ wird die Antifluorit-

Verbindung	Abstand X—X im Anion	Abstand X—X zwischen Anionen	Lit.
$(NH_4)_2TeCl_6$	3,59	3,62	[20]
Rb_2TeCl_6	3,59	3,64	[22]
Mittelwert A_2TeCl_6	3,61		
K_2TeBr_6	3,81	3,88	[16]
$(NH_4)_2TeBr_6$	3,82	3,84	[21]
Rb_2TeBr_6	3,82	3,79	[11]
Mittelwert A_2TeBr_6	3,83		
$(NH_4)_2TeI_6$	4,15	4,12	diese Arbeit
Rb_2TeI_6	4,14	4,10	[23]
Mittelwert A_2TeI_6	4,13		
K_2SnCl_6	3,40	3,66	[34]
$(NH_4)_2SnCl_6$	3,42	3,68	[35]
Mittelwert A_2SnCl_6	3,54		
Rb_2PtI_6	3,80	4,14	[36]
$(NH_4)_2PtI_6$	3,76	4,13	[36]
Mittelwert A_2PtI_6	3,96		

Tab. IV. Halogen-Halogen-Abstände (in $\text{\AA}$) in A_2MX_6 -Phasen. Beispiele mit möglichst kleinen Kationen gewährleisten X—X-Kontakte zwischen den Anionen (siehe Text).

Kation/Anion	$SnCl_6^{2-}$	PtI_6^{2-}	$TeCl_6^{2-}$	$TeBr_6^{2-}$	TeI_6^{2-}
K^+	0,95 K	0,93 T	0,91 M	0,88 M	0,85 M
NH_4^+	0,97 K	0,95 K	0,93 K	0,90 K	0,87 M
Rb^+	0,99 K	0,98 K	0,96 K	0,92 K	0,89 T
Cs^+	1,09 K	1,07 K	1,04 K	1,01 K	0,97 K

Tab. V. Radienquotienten für einige A_2MX_6 -Phasen (siehe Text).

Radius der Kationenlücke (in Å): 1,73 (A_2SnCl_6); 1,76 (A_2PtI_6); 1,80 (A_2TeCl_6); 1,87 (A_2TeBr_6) und 1,93 (A_2TeI_6). Radien der Ionen nach Shannon [33] (in Å): K^+ 1,64; Rb^+ 1,72; Cs^+ 1,88; in dieser Arbeit berechnet für NH_4^+ 1,68 (jeweils für Koordinationszahl 12); Cl^- 1,81; Br^- 1,96; I^- 2,20. Die Buchstaben K, T und M bezeichnen die Gittersymmetrien kubisch, tetragonal und monoklin der bei 293 K stabilen Phasen.

Anordnung verlassen. So ist z. B. ein Na_2TeBr_6 nicht mehr unter Normalbedingungen stabil. Aus wäßriger Lösung kristallisiert ein Hydrat mit einer vollständig anderen Struktur [45].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit mit Personal- und Sachmitteln.

- [1] W. Abriel und A. du Bois, Mat. Res. Bull. **21**, 1503 (1986).
- [2] A. du Bois und W. Abriel, Mat. Res. Bull. **24**, 633 (1989).
- [3] T. Schönherr, Z. Naturforsch. **43b**, 159 (1988).
- [4] W. Abriel und H. Ehrhardt, Z. Naturforsch. **43b**, 557 (1988).
- [5] T. Schönherr, Inorg. Chim. Acta **144**, 151 (1988).
- [6] W. Abriel und E.-J. Zehnder, Z. Naturforsch. **42b**, 1273 (1987).
- [7] W. Abriel, Acta Crystallogr. **B42**, 449 (1986).
- [8] W. Abriel, Z. Naturforsch. **42b**, 415 (1987).
- [9] R. J. Gillespie und R. S. Nyholm, Q. Rev. Chem. Soc. **11**, 339 (1957).
- [10] R. J. Gillespie, Molekülgeometrie, Verlag Chemie, Weinheim (1975).
- [11] W. Abriel und J. Ihringer, J. Solid State Chem. **52**, 274 (1984).
- [12] W. Abriel, Mat. Res. Bull. **19**, 313 (1984).
- [13] S. C. Abrahams, J. Ihringer, P. Marsh und K. Nassau, J. Chem. Phys. **81**, 2082 (1984).
- [14] W. Abriel, Z. Naturforsch. **41b**, 592 (1986).
- [15] D. Nakamura, K. Ito und M. Kubo, J. Am. Chem. Soc. **84**, 163 (1962).
- [16] I. D. Brown, Can. J. Chem. **42**, 2758 (1964).
- [17] International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham (1974).
- [18] H. Henke, J. Appl. Crystallogr. **13**, 305 (1980).
- [19] S. Syyoyama, K. Osaki und S. Kusanagi, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **8**, 181 (1972).
- [20] A. C. Hazell, Acta Chem. Scand. **20**, 165 (1966).
- [21] A. K. Das und I. D. Brown, Can. J. Chem. **44**, 939 (1966).
- [22] M. Webster und P. H. Collins, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1973**, 588.
- [23] W. Abriel, Mat. Res. Bull. **17**, 1341 (1982).
- [24] V. V. Safonov, A. V. Konov und B. G. Korshunov, Russ. J. Inorg. Chem. **14**, 1518 (1969).
- [25] L. M. Monojlovic, Bull. Inst. Nucl. Sci. Boris Kidrich **6**, 149 (1956).
- [26] Aus: D'Ans Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Vol. III, Springer Verlag, Berlin (1970).
- [27] H. Bärnighausen, Match **9**, 139 (1980).
- [28] T. Hahn (Herausg.): International Tables for Crystallography, Vol. A, Reidel, Dordrecht (1983).
- [29] F. H. Kruse, Acta Crystallogr. **14**, 1035 (1961).
- [30] D. Kissel und R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **559**, 40 (1988).
- [31] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, S. 159, Oxford, Clarendon Press (1984).
- [32] D. Babel, Structure and Bonding **3**, 1 (1967).
- [33] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. **A32**, 751 (1976).
- [34] J. Ihringer, Acta Crystallogr. **A36**, 89 (1980).
- [35] T. B. Brill, R. C. Gearhart und W. A. Welsh, J. Magn. Reson. **13**, 27 (1974).
- [36] G. Thiele, C. Mrozek, D. Kammerer und K. Wittmann, Z. Naturforsch. **38b**, 905 (1983).
- [37] A. K. Das und I. D. Brown, Can. J. Chem. **47**, 4288 (1969).
- [38] W. Abriel, Mat. Res. Bull. **18**, 1419 (1983).
- [39] J. Ihringer und S. C. Abrahams, Phys. Rev. **B30**, 6540 (1984).
- [40] L. D. Landau und E. M. Lifshitz, Statistical Physics, 2nd Edition, Toronto, Pergamon Press (1963).
- [41] H. Boysen und A. W. Hewat, Acta Crystallogr. **B34**, 1412 (1978).
- [42] W. Kugler, K. Knorr und W. Prandl, Solid State Comm. **47**, 163 (1983).
- [43] V. M. Goldschmidt, T. Barth, D. Holmsen, G. Lunde und W. Zachariasen, Skrift. Norske Videnske Akad. Oslo, I. Matem. Nat. Klasse, No. 1 (1926).
- [44] W. Abriel, Habilitationsschrift, Universität Marburg (1983).
- [45] W. Abriel, Z. Naturforsch. **38b**, 1543 (1983).