

Vibronische Kopplung und dynamisch verzerrte Strukturen in Hexahalogenotelluraten(IV): Ergebnisse aus Tieftemperatur-Röntgenbeugungsuntersuchungen (300–160 K) und aus FTIR-spektroskopischen Experimenten (300–5 K) [1]

Vibronic Coupling and Dynamically Distorted Structures in Hexahalogenotellurates(IV):
Low Temperature X-Ray Diffraction (300–160 K) and
FTIR-Spectroscopic (300–5 K) Results [1]

Walter Abriel*

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

Ernst-Jürgen Zehnder

Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt (M) 50

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Armin Weiss zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **42b**, 1273–1281 (1987); eingegangen am 24. Juni 1987

Lone Pair Electrons, Vibronic Coupling, Pseudo Jahn-Teller-Effect, Tellurates

From theoretical considerations a dynamically distorted octahedron as a result of vibronic coupling between the ground state and the first excited state should exist for 14 electron AX_6E systems like TeX_6^{2-} . A high symmetry crystal field yielding at least a center of symmetry for the Te position stabilizes this fluctuating structure, otherwise static distortion will be observed. From X-ray diffraction experiments on antiferrotype compounds A_2TeX_6 ($A = Rb, Cs$; $X = Cl, Br$) the averaged structure ($m\bar{3}m$ symmetry) of the anions was found even at very low temperatures. The thermal parameters are not significantly different from those of similar SnX_6^{2-} -compounds. Distortions therefore are very small and are evident from FTIR spectroscopic measurements only. Here very broad T_{1u} -deformation vibration bands are observed down to temperatures < 10 K without splitting: A statically distorted species could not be frozen out. In contrast to XeF_6 for TeX_6^{2-} the energy gap between the threefold, fourfold or sixfold minima of the potential surface (according to the symmetry of one component of the T_{1u} -vibration) is very small and shifted to temperatures lower than reached with the devices used for these experiments.

Einführung

Die Anionen des Typs TeX_6^{2-} ($X = Cl, Br, I$) und SeX_6^{2-} ($X = Cl, Br$) wurden lange Zeit als klassische Ausnahmen des VEPA-Konzepts [2, 3] klassifiziert: Für ein System mit sechs bindenden und einem nicht-bindenden Elektronenpaar (AX_6E) wird eine verzerrt oktaedrische Koordination erwartet, die aber durch frühe Kristallstrukturanalysen nicht bestätigt wurde. So zeigte das $TeBr_6^{2-}$ -Ion in K_2TeBr_6 überraschend eine regulär oktaedrische Struktur [4]. Diese wurde durch Raman-Spektroskopie [5], NQR-Spektroskopie [6] und Elektronenspektren [7] bestätigt.

Stufkens [8] wies jedoch darauf hin, daß die IR-aktiven Schwingungen T_{1u} (ν_3 und ν_4) des TeX_6^{2-} -Oktaeders verhältnismäßig breit und nach kleineren Wellenzahlen verschoben sind. Dies wird als Hinweis auf eine vibronische Kopplung zwischen dem Grundzustand (Konfiguration $a_{1g}\sigma^*$) und dem ersten angeregten Zustand (Konfiguration $a_{1g}\sigma^*, t_{1u}\sigma^*$) angesehen.

In Abb. 1 ist dieser Übergang mit einem Pfeil dargestellt; er ist möglich, wenn die betreffenden Zustände energetisch nahe benachbart sind, und wenn ΔE etwa so groß wie die Energie des koppelnden Phonons ist. Aufgrund gruppentheoretischer Betrachtungen muß dieses Phonon die irreduzible Darstellung T_{1u} besitzen. Die T_{1u} -Deformationsschwingungen des Oktaeders können also mit diesem Übergang gekoppelt werden.

Der entartete Zustand t_{1u}^* wird durch Aufspaltung stabilisiert. In Abb. 2 ist dies für eine 4mm-Verzerr-

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

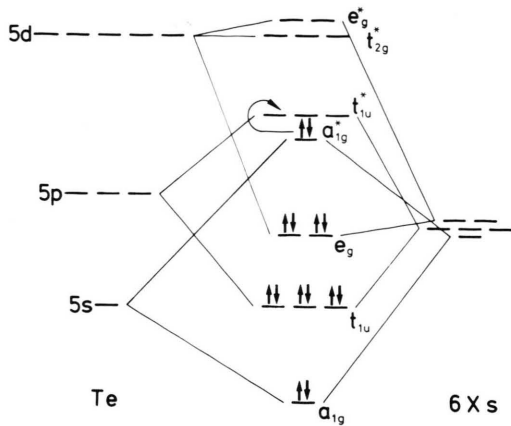


Abb. 1. Qualitatives MO-Diagramm für TeX₆²⁻ zur Veranschaulichung der vibronischen Kopplung von Grundzustand und erstem angeregten Zustand (siehe Text).

rung des Oktaeders gezeigt. Die beiden a₁^{*}-Zustände mischen, und es werden Wellenfunktionen mit s- und p-Charakter erhalten.

Im Energiediagramm befindet sich das System in einer der drei möglichen Potentialmulden entsprechend den drei vierzähligen Achsen des Oktaeders (Abb. 3).

Die Orientierung einer Komponente der T_{1u}-Schwingung nach der zwei-, drei- bzw. vierzähligen Achse des Oktaeders führt zu den a priori gleichberechtigten, verzerrten Strukturen mit der Symmetrie mm2, 3m oder 4mm (Abb. 4).

Im Falle der hier betrachteten AX₆E-Systeme resultiert eine gemittelt oktaedrische Struktur, wenn die Höhe der Sattelpunkte zwischen den Potentialmulden (maximal sechs bei mm2-Verzerrung) kleiner als kT ist – es handelt sich also um dynamisch verzerrte oktaedrische Koordination.

In einigen kürzlich erschienenen Arbeiten [11, 12] wurden die Bedingungen für die Beobachtung einer statischen Verzerrung der TeX₆²⁻- bzw. SeX₆²⁻-Anionen formuliert: mit einer azentrischen Punktsymmetrie für die kristallographische Lage des Te- bzw. Se-Atoms resultieren 4mm- 3m- oder mm2-Verzerrungen des komplexen Ions. Mit wenigstens einem Symmetriezentrum für diese Position, das z. B. in den Antifluorit-Strukturen der Alkali-Hexahalogenotellurate(IV) und Selenate(IV) A₂TeX₆ und A₂SeY₆ (A = K, NH₄, Rb, Cs; X = Cl, Br, I; Y = Cl, Br) gegeben ist, wird die dynamisch verzerrte Spezies erwartet. Die statisch verzerrten Spezies

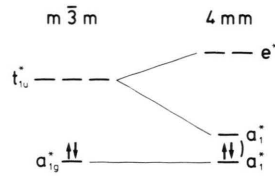


Abb. 2. Aufspaltung des t_{1u}^{*}-Zustands bei tetragonaler Verzerrung des Oktaeders.

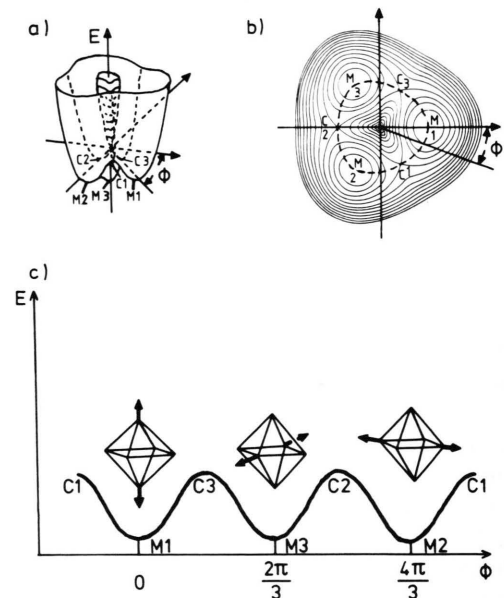


Abb. 3. Energiediagramm für eine 4mm Aufspaltung des Oktaeders (nach Bersuker [9]). a) Potentialtopf mit den drei Potentialmulden M1–M3 und den drei Sattelpunkten C1–C3. b) Höhenliniendiagramm des Potentialverlaufs. c) Energieverlauf längs der gestrichelten Linie aus Diagramm b).

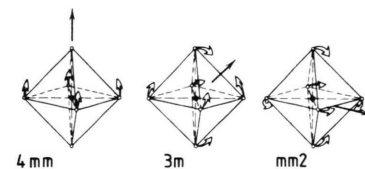


Abb. 4. Die Orientierung einer Komponente der T_{1u}-Deformationsschwingung nach den Hauptachsen des kubischen Systems. Es resultieren Verzerrungen mit den angegebenen Punktsymmetrien (nach Pearson [10]).

wurden über Einkristall-Röntgenstrukturanalysen charakterisiert [12–14]. Im Lumineszenz-Spektrum zeigen letztere im Vergleich zu den dynamisch verzerrten Spezies eine Vergrößerung der Stokes-Verzerrung bei Erniedrigung des Temperaturbereichs für das „thermal quenching“ [15].

Das XeF_6 -Molekül, wie die hier behandelten Anionen ebenfalls ein AX_6E -System, zeigt in der Gasphase die dynamisch verzerrte Struktur, dabei wird eine Fluktuation zwischen den vier Potentialtöpfen entsprechend einer 3m-Verzerrung angenommen [16]. Im Kristall liegt das XeF_6 in tetrameren und hexameren Einheiten von $\text{XeF}_5^+/\text{F}^-$ vor [17]. Diese Struktur kann angenähert als Extremfall einer statischen 4mm-Verzerrung, wobei ein axialer Ligand sehr weit vom Zentralatom entfernt ist, angesehen werden.

Wir wollten nun in dieser Arbeit der Frage nachgehen, ob nicht auch im Falle des TeX_6^{2-} -Anions ein solches Ausfrieren einer statisch verzerrten Struktur möglich ist. Da die dynamische Struktur bei den oben erwähnten Antifluorit-Phasen A_2TeX_6 durch das hochsymmetrische Kristallfeld des Festkörpers stabilisiert ist, kann bei tiefen Temperaturen kein so dramatischer struktureller Effekt wie bei der Kondensation des XeF_6 erwartet werden. Im Kristall werden, wenn überhaupt, nur noch sehr kleine Veränderungen der Atomlagen auftreten. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Sonden, Röntgenbeugung und FTIR-Spektroskopie, ist eine statisch verzerrte Spezies mit der letztgenannten Methode über die Aufspaltung der T_{1u} -Bande der Oktaederschwingung relativ leicht nachzuweisen. Im Gegensatz dazu wird bei der Röntgenbeugung kein lokales Phänomen untersucht; einige Anmerkungen zur Interpretation von Röntgenbeugungs-Daten dynamischer Systeme sollen deshalb vorangestellt werden.

Röntgenbeugung an dynamischen Systemen

Jeder kristalline Festkörper ist natürlich bei Berücksichtigung der Temperaturbewegung der Atome ein dynamisches System. Die mittels der Röntgen-Kristallstrukturanalyse erhaltenen Ortsparameter der Atome geben das Maximum der Elektronendichte in einem bestimmten Rauminkrement wieder. Die Temperaturfaktoren, insbesondere deren anisotrope Koeffizienten, repräsentieren in erster Näherung die Gesamtelektronendichte in diesem Raum. Thermische Schwingungen der Atome bzw. Atom-

gruppen (rigid body) wie auch positionelle Fehlordnungen lassen sich durch eine Analyse dieser Temperaturfaktoren erkennen.

Abb. 5a zeigt das TeBr_6^{2-} -Ion in einem ORTEP-Bild [18] unter Verwendung der Daten aus der Strukturanalyse von Rb_2TeBr_6 bei 298 K [19]. Eine anschauliche Darstellung der Temperaturfaktoren wird durch Ellipsoide gegeben. Die rms-Auslenkung des Br-Atoms senkrecht zur Te–Br-Bindungsachse ist mit $0,25 \text{ \AA}$ doppelt so groß wie parallel zur Bindung. Alternativ zur Beschreibung mit diesen großen Temperaturfaktoren gelingt die Verfeinerung eines Splitmodells unter Beibehaltung der Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (bei fast unverändertem R von 0,04):

$$24 \text{ Br in } 96 \text{ h } (x, x, z) \text{ mit } x = 0,0123(4), z = 0,2494(4) \text{ sowie } U_{11} = 0,030(2), U_{33} = 0,014(2), U_{13} = -0,001(1), U_{12} = 0,03(2).$$

Das ORTEP-Bild dieses Split-Modells ist in Abb. 5b dargestellt. Zur Interpretation dieser Daten bieten sich drei Möglichkeiten an:

- statistische Verteilung statisch verzerrt-oktaedrischer Anionen;
- dynamischer Wechsel zwischen energetisch gleichwertigen, verzerrt-oktaedrischen Konfigurationen;
- Libration des starren, oktaedrischen Anions (rigid body) um das Zentralatom.

Die Modelle a) und b) kommen bei einer stereochemischen Aktivität des einsamen Elektronenpaares am Te-Atom in Betracht, dabei muß nach den in der Einführung gemachten Aussagen Modell b) favorisiert werden.

Zu c): Nach der Methode von Schomaker und Trueblood [20] kann eine Analyse der Schwingungen

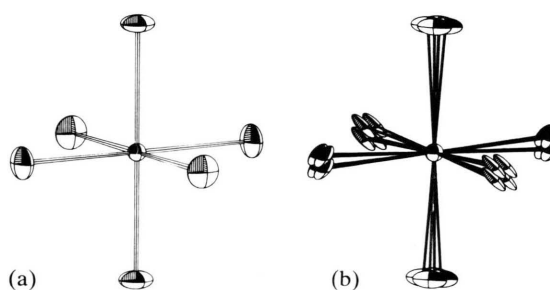


Abb. 5. ORTEP-Bild des TeBr_6^{2-} -Ions in Rb_2TeBr_6 bei 298 K (a) sowie des Splitmodells (b, siehe Text). Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

des starren Moleküls (hier des starren, oktaedrischen TeBr_6^{2-} -Ions) durchgeführt werden. Der damit berechnete R -Index für die Übereinstimmung von beobachteten und berechneten U_{ij} ist ein Maß für die Richtigkeit des Modells. Für Rb_2TeBr_6 ist dieser Wert 0,007 [19], ein Ergebnis, das vordergründig für dieses Modell spricht.

Bei der Interpretation der Strukturdaten wird im folgenden dieser R -Index für die „Rigid Body Libration“ (R_G RBL) eine große Rolle spielen. Dabei sind zum Vergleich die Strukturdaten von isotypen Hexahalogenostannaten heranzuziehen: Die Anionen SnX_6^{2-} sind nach den VEPA-Regeln ein AX_6 -System mit oktaedrischer Koordination.

Die Daten aus Kristallstrukturanalysen bei nur einer Temperatur sind nicht geeignet, zugunsten eines der aufgelisteten Modelle (a–c) eine Entscheidung herbeizuführen. Die Interpretation wird auch dadurch kompliziert, daß z. B. bei einer Realstruktur nach a) die Librationsbewegung des Anions noch zusätzlich zu berücksichtigen wäre. Falls eine statisch verzerrt oktaedrische Koordination bei TeX_6^{2-} eingefroren werden könnte, sollten sich bei tiefen Temperaturen Unterschiede in den Temperaturfaktoren im Vergleich zu den analogen Sn-Verbindungen ergeben.

In Abb. 6 ist die Problematik graphisch repräsentiert: Das mittelnde elastische Beugungsexperiment

kann nicht zwischen einer dynamischen Struktur mit Dispersion der Bindungswinkel und einer Librationsbewegung einer starren Gruppe unterscheiden (dies gilt natürlich nur für die im Beispiel betrachteten speziellen Punktsymmetrien).

Experimentelles

Hergestellt wurden folgende Verbindungen: Rb_2TeCl_6 , Rb_2TeBr_6 , Cs_2TeBr_6 und Rb_2SnCl_6 . Die Darstellung der Tellurate erfolgte über Auflösen von TeO_2 in konz. HCl bzw. HBr und anschließender Zugabe von äquimolaren Mengen AX (A = Rb oder Cs, X = Cl oder Br). Das Stannat wurde durch Auflösen von SnCl_4 in konz. HCl und anschließender Fällung des Salzes mit RbCl gewonnen. In allen Fällen konnten durch Umkristallisieren der primären Fällungsprodukte in HX für die Kristallographie geeignete Einkristalle gewonnen werden.

Zur Identifizierung der Gitterschwingungen wurde außer $^{\text{nat}}\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$ auch das $^{87}\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$ aus 98-proz. $^{87}\text{RbCl}$ (Herkunft: Martin Marietta Energy Systems, Inc., Oak Ridge Nat. Lab., Tn., USA) hergestellt. Da die Bildung von TeBr_6^{2-} gegenüber TeCl_6^{2-} in HBr bevorzugt ist und quantitativ abläuft, stören die mit dem RbCl eingebrachten Cl^- -Ionen nicht.

Die für die Kristallstrukturanalyse geeigneten Einkristalle wurden in Lindemann-Kapillaren eingebettet. Für Cs_2TeBr_6 und Rb_2SnCl_6 wurden Datensätze bei 160(5) K mit einem CAD 4-Diffraktometer (En-

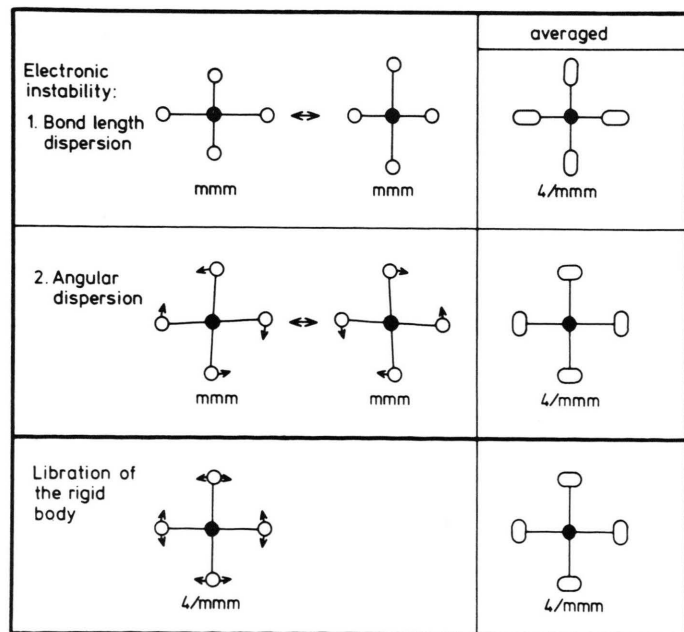


Abb. 6. Graphische Repräsentation verschiedener dynamischer Strukturen und deren Abbildung in Elektronendichten durch ein Beugungsexperiment.

raf-Nonius, MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator) erstellt. Die für die Messung ausgewählten Verbindungen dürfen bei der Abkühlung keine Phasenumwandlungen durchlaufen. Die Verhältnisse der Ionenradien (siehe [21]) von Cs₂TeBr₆ und Rb₂SnCl₆ garantieren die kubische Phase bis weit unter 100 K.

Für Cs₂TeBr₆ und Rb₂SnCl₆ sind einige Strukturdaten bei R.T. bereits publiziert [22, 23]. Da es sich zum Teil um sehr frühe Arbeiten handelt und die Temperaturfaktoren, auf die es in dieser Untersuchung ja ankommt, gar nicht oder nur unzureichend bestimmt sind (Absorptionskorrektur!), wurden für diese Verbindungen auch die Datensätze bei R.T. gemessen. Der Tab. I können weitere Daten zur Kristallstrukturanalyse entnommen werden.

Die FTIR-spektroskopischen Messungen wurden mit einem Bruker-IFS-113c-Gerät mit Helium-Durchflussskryostat (Oxford Instruments) bei einer Temperaturkonstanz des Reglers von $\pm 0,3$ K durchgeführt. Da das He gepumpt wurde, konnten Temperaturen unter 4,2 K erreicht werden.

Die Proben wurden als Pulver (3,5 mg) mit Polyethylen (100 mg) vermengt und zu Preßlingen mit 13 mm \varnothing verarbeitet. Zur Vermeidung von Interferenzen (an planparallelen Platten) wurden letztere mechanisch aufgeraut.

Die Temperaturmessung wurde an dem vom Kühlfinger abgewandten Teil des Probenträgers durchgeführt. Da die Messung der IR-Spektren eine Absorption von Strahlung in der Probe beinhaltet, muß eine dadurch bedingte Probenerwärmung diskutiert werden. Dies ist um so gravierender, da Polyethylen als

nicht kristalline Substanz bei tiefen Temperaturen ein schlechter Wärmeleiter ist. Zur Vermeidung von Wärmeleitungs-Übergangswiderständen Probeträger wurden Indium-Folien als Kontaktmittel eingesetzt. Versuche mit He-Spülgas-Kryostaten, hier findet der Wärmeabtransport über die He-Atome im Gasraum statt, ergaben, daß mit einer Probenerwärmung von etwa 5 K durch die Meßanordnung zu rechnen ist.

Temperatur bedeutet die summarische Besetzung angeregter Zustände. Es ist zu diskutieren, daß Oszillatoren, deren höhere Zustände durch die Meßmethodik populierte werden, höhere Temperaturen aufweisen, als die, deren höhere Zustände sich im thermischen Gleichgewicht befinden.

Ergebnisse und Diskussion

Tab. II stellt die Ergebnisse aus den Kristallstrukturanalysen zusammen. Obwohl schon an anderer Stelle veröffentlicht [19], sind die Strukturparameter für Rb₂TeBr₆ hier der Vollständigkeit halber mit aufgenommen. Die wichtigsten interatomaren Abstände sind in Tab. III nachzulesen. Listen der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren sind bereits an anderer Stelle publiziert [21].

Tab. IV zeigt die zu erwartenden Beziehungen zwischen den Temperaturfaktoren der M- und X-Atome in den A₂MX₆-Verbindungen bei Raumtemperatur und bei tieferer Temperatur (hier 160 K (TT)), entsprechend der zugrundeliegenden Punkt-

| | Cs ₂ TeBr ₆ 298 K | Cs ₂ TeBr ₆ 160 K | Rb ₂ SnCl ₆ 293 K | Rb ₂ SnCl ₆ 160 K |
|---|--|--|--|--|
| Anzahl gemessene Reflexe | | | | |
| $\theta_{\max} = 40^\circ$ | 616 | 320 | 454 | 408 |
| Scan-Breite ($^\circ$) Ω -scan | 2,5 | 2,5 | 1,5+0,35 tan θ | |
| max. Meßzeit (s) | 90 | 90 | 60 | 60 |
| Absorptionskorrektur Programm | | | | |
| SHELX 76 [24] | | | | |
| μ (cm ⁻¹) | | 254,3 | | 131,3 |
| Kristallvolumen (mm ³) | | 0,003 | | 0,146 · 10 ⁻³ |
| R_{int} | 0,033 | 0,098 | 0,032 | 0,032 |
| Unabhängige Reflexe mit $F > \sigma(F)$ und $\theta_{\max} = 30^\circ$ | 110 | 106 | 99 | 96 |
| Strukturverfeinerung (SHELX 76 [24]) | | | | |
| R | 0,054 | 0,049 | 0,026* | 0,022* |
| R_w | 0,035 | 0,035 | 0,017* | 0,017* |
| R_G | 0,030 | 0,030 | 0,017* | 0,018* |
| Gewicht | 0,719/ $\sigma^2(F)$ | 1,085/ $\sigma^2(F)$ | 0,844/ $\sigma^2(F)$ | 1,06/ $\sigma^2(F)$ |
| $\Delta(F_o - F_c)$ eÅ ⁻³ nach Verfeinerung** | -2,03/10,28 | -2,0/4,43 | -1,0/1,64 | -0,91/2,09 |

Tab. I. Daten zu den Kristallstrukturanalysen.

* Inklusive Korrektur für Sekundärextinktion;
** das Maximum der Restelektronendichte befindet sich in (0, 0, 0).

Tab. II. Strukturparameter für Rb_2TeBr_6 , Cs_2TeBr_6 und Rb_2SnCl_6 bei Raumtemperatur und bei 160 K.

| | a (Å) | x (Br/Cl) | U_{11} (Te/Sn) | U_{11} (Br/Cl) | U_{22} (Br/Cl) | U_{11} (Rb/Cs) | R_G (RBL) |
|----------------------------------|-----------|-------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------|
| Rb_2TeBr_6 298 K | 10,773(4) | 0,2496(2) | 0,0180(7) | 0,0190(11) | 0,060(1) | 0,0499(11) | 0,0074 |
| Rb_2TeBr_6 160 K | 10,713(6) | 0,2510(2) | 0,0087(6) | 0,0109(10) | 0,0356(7) | 0,0281(9) | 0,0276 |
| Cs_2TeBr_6 298 K | 10,934(6) | 0,2472(3) | 0,0178(8) | 0,0191(14) | 0,0410(9) | 0,0357(9) | 0,0135 |
| Cs_2TeBr_6 160 K | 10,873(6) | 0,2486(3) | 0,0092(8) | 0,0123(12) | 0,0215(8) | 0,0191(8) | 0,06 |
| Rb_2SnCl_6 293 K | 10,137(2) | 0,2399(2) | 0,0182(3) | 0,0206(8) | 0,0399(6) | 0,0361(4) | 0,0289 |
| Rb_2SnCl_6 160 K | 10,063(7) | 0,2412(2) | 0,0101(3) | 0,0102(7) | 0,0230(5) | 0,0200(4) | 0,0021 |

Parameter für K_2PtCl_6 -Struktur, Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ mit Te/Sn in 4a (0,0,0), Br/Cl in 24e ($x,0,0$) und Rb/Cs in 8c (1/4,1/4,1/4). R_G (RBL) ist der Residualwert für die Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Temperaturfaktoren auf der Grundlage des Modells für ein starres Anion (nach Schomaker & Trueblood [20]).

Tab. III. Interatomare Abstände in Cs_2TeBr_6 und Rb_2SnCl_6 (in Å) bei Raumtemperatur und bei 160 K. Die korrigierten Abstände M–X ergeben sich mit der Berücksichtigung der Librationsbewegung des Anions [20].

| | Cs_2TeBr_6 298 K | Cs_2TeBr_6 160 K | Rb_2SnCl_6 293 K | Rb_2SnCl_6 160 K |
|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| M–X | 2,703(2) | 2,703(2) | 2,432(1) | 2,427(1) |
| M–X korrigiert | 2,711(3) | 2,707(2) | 2,440(1) | 2,432(1) |
| X–X im Anion | 3,822(4) | 3,823(3) | 3,439(2) | 3,433(2) |
| X–X zwischen Anion | 3,909(4) | 3,866(3) | 3,729(2) | 3,683(2) |
| A–X | 3,866(2) | 3,844(3) | 3,585(2) | 3,559(2) |

Tab. IV. Beziehungen zwischen den Temperaturfaktoren (siehe Text).

| MX_6 -Polyeder | Punkt-symmetrie | U_{ij} -Korrelationen |
|--|-----------------|--|
| Oktaeder | $m\bar{3}m$ | $U_{11}(\text{X}) = U_{11}(\text{M})$ $U_{11}(\text{X})_{\text{RT}} > U_{11}(\text{X})_{\text{TT}}$ $U_{22}(\text{X})_{\text{RT}} > U_{11}(\text{X})_{\text{TT}}$ |
| Tetragonal verzerrtes Oktaeder | $4/mmm$ | $U_{11}(\text{X}) > U_{11}(\text{M})$ $U_{22}(\text{X})_{\text{RT}} > U_{22}(\text{X})_{\text{TT}}$ |
| Trigonal verzerrtes Oktaeder | $\bar{3}m$ | $U_{11}(\text{X}) = U_{11}(\text{M})$ $U_{11}(\text{X})_{\text{RT}} > U_{11}(\text{X})_{\text{TT}}$ $U_{22}(\text{X})_{\text{RT}} \geq U_{22}(\text{X})_{\text{TT}}$ |
| Trigonal verzerrtes Oktaeder entsprechend 1:3:3 Konfiguration bei 7 El.-Paar | $3m$ | $U_{11}(\text{X}) \geq U_{11}(\text{M})$ $U_{22}(\text{X})_{\text{RT}} \geq U_{22}(\text{X})_{\text{TT}}$ |

symmetrie des Anions. Bei einer Symmetrie niedriger als $m\bar{3}m$ wird statistische Verteilung der eingefrorenen verzerrten Spezies im $\text{Fm}\bar{3}m$ -Punktgerüst angenommen. Der Begriff „Temperaturfaktor“ ist hier auch als Maske für die positionelle Fehlordnung aufzufassen (siehe oben).

Für Rb_2SnCl_6 sind die $m\bar{3}m$ -Oktaederbedingungen (fast) ideal erfüllt. Die kleine Einschränkung

bezieht sich auf die nicht vollständige Übereinstimmung von $U_{11}(\text{Sn})$ mit $U_{11}(\text{Cl})$ bei den 293-K-Parametern, während diese Koeffizienten bei 160 K identisch sind. Der enge Kation-Anion-Kontakt, der für die Umgehung von soft-mode-Phasenumwandlungen [19] notwendig ist, macht sich hier bemerkbar: Die Libration der Anionen kollidiert mit der Bewegung der Kationen, das heißt, der U_{11} -Parameter wird beim Halogenatom tendenziell größer, beim Kation kleiner. Erst beim Abkühlen wird diese Kopplung vermindert. Der $R_G(\text{RBL})$ -Wert, beim starren Oktaeder in dieser Punktlage ein Maß für die Übereinstimmung von $U_{11}(\text{M})$ mit $U_{11}(\text{X})$, verdeutlicht diese Überlegung. Die Abnahme von $U_{22}(\text{Cl})$ korreliert mit der Verkleinerung der Amplitude der Libration des starren Anions bei tieferen Temperaturen.

Bezüglich der Kation-Anion-Kontakte ist bei Cs_2TeBr_6 eine vergleichbare Situation gegeben: Die Temperaturfaktoren von Cs und Rb (in Rb_2SnCl_6) sind fast identisch. Im Gegensatz zur Sn-Verbindung sind hier jedoch bei der TT-Struktur die Übereinstimmung von $U_{11}(\text{M})$ mit $U_{11}(\text{X})$ schlechter ($R_G(\text{RBL}) = 0,06$). Bei Rb_2TeBr_6 wirkt sich der Kation-Anion-Kontakt nicht mehr signifikant auf den Temperaturfaktor $U_{11}(\text{Br})$ aus. $U_{11}(\text{Rb})$ ist größer als bei den anderen beiden Verbindungen, d. h. in der 12er-

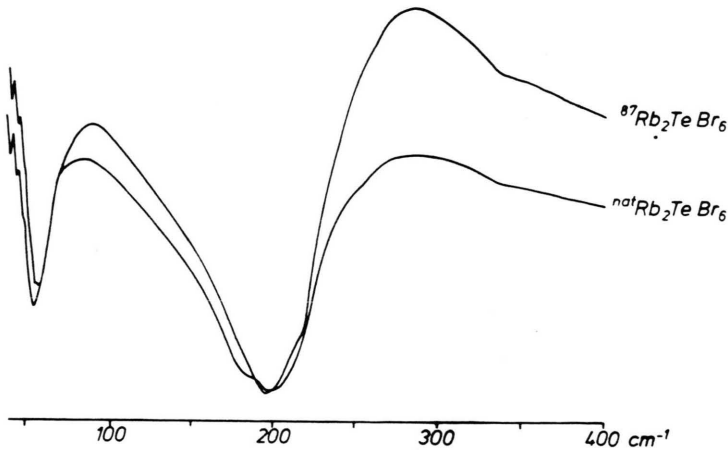


Abb. 7. FTIR-Spektrum von $^{nat}\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$ und $^{87}\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$ bei 300 K.

Lücke ist mehr Platz. Auch bei Rb_2TeBr_6 ist eine Vergrößerung von R_G (RBL) beim Übergang zu tiefen Temperaturen zu beobachten. Dieser Befund bei den Telluraten wäre mit dem Modell einer statistischen Verteilung tetragonal verzerrter Oktaeder zu erklären, unterschiedliche Te–X-Bindungsabstände sind zulässig. Das bedeutet im Falle von Cs_2TeBr_6 mit

$$\sqrt{U_{11}(\text{Br})} - \sqrt{U_{11}(\text{Te})} = 0,015 \text{ \AA}$$

eine tetragonale Separierung der Abstände zu 2,715 bzw. 2,685 Å. Es muß aber berücksichtigt werden, daß in Anbetracht der Standardabweichungen der Temperaturfaktoren eine solche Separierung nicht signifikant ist. Nach den Überlegungen in Tab. IV kann eine trigonale Verzerrung in allen Fällen ausgeschlossen werden.

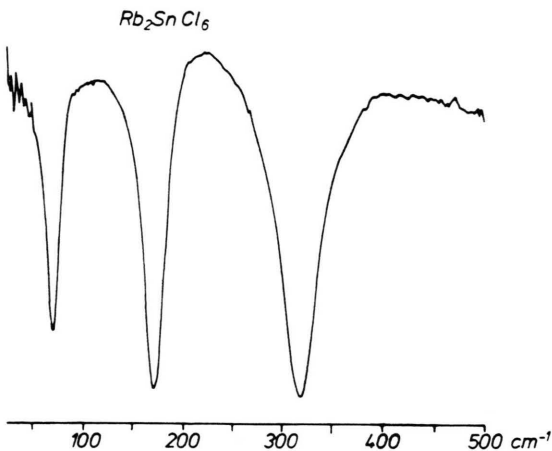


Abb. 8. FTIR-Spektrum von Rb_2SnCl_6 bei 300 K.

Die Abbn. 7–10 zeigen nun die Ergebnisse der FTIR-Spektroskopie. Eine Faktorgruppen-Analyse des K_2PtCl_6 -Typs ergibt folgendes: Eine asymmetrische Streckschwingung ν_3 , eine asymmetrische

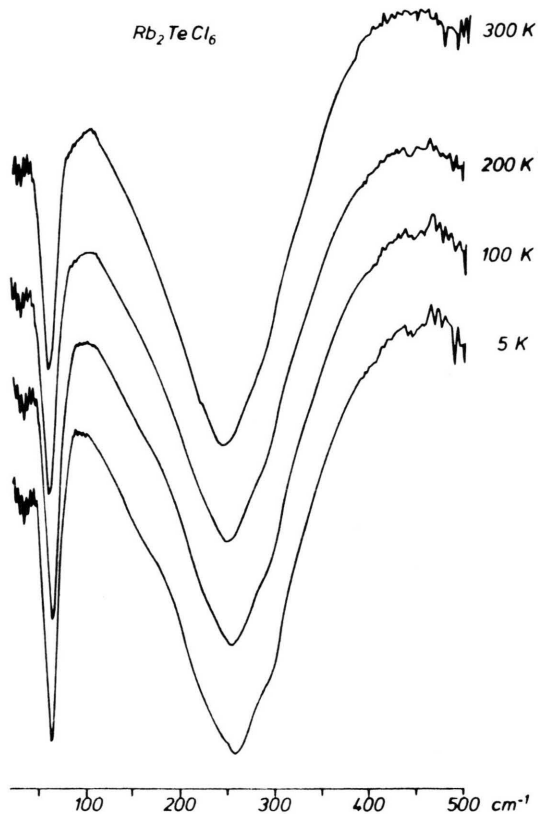
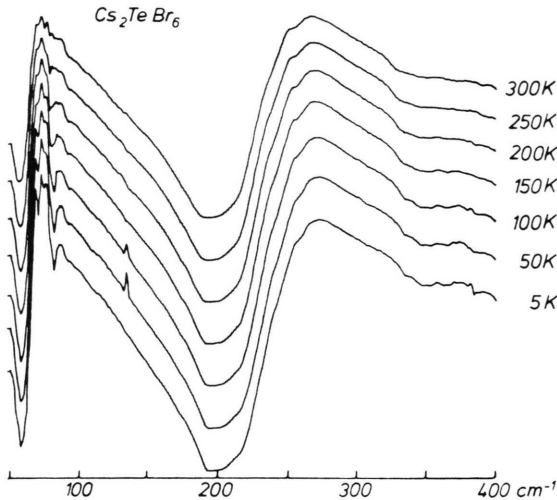


Abb. 9. FTIR-Spektren von Rb_2TeCl_6 (300–5 K).

Abb. 10. FTIR-Spektren von Cs_2TeBr_6 (300–5 K).

Knickschwingung ν_4 und eine Gitterschwingung sind IR-aktiv. Diese Schwingungen besitzen die irreduzible Darstellung T_{1u} und sind deshalb dreifach entartet (siehe auch [25, 26]). Die Gitterschwingung liegt bei etwa 50 cm^{-1} , wie der ^{87}Rb -Isotopenaustausch (Abb. 7) nahelegt. Die ν_4 , die etwa bei 150 cm^{-1} erwartet wird, ist bei den Telluraten von verschwindender Intensität, bei Rb_2SnCl_6 (Abb. 8) tritt sie jedoch deutlich auf.

Bei Rb_2TeCl_6 (Abb. 9) und Cs_2TeBr_6 (Abb. 10) wird beim Abkühlen keine Aufspaltung der ν_3 -Bande (bei etwa 200 bzw. 250 cm^{-1}) beobachtet. Beim Abbau der kubischen Symmetrie muß sowohl die ν_3 wie auch ν_G aufspalten (siehe auch entsprechendes Spektrum für $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7\text{TeBr}_6$ mit statisch verzerrtem Anion [13]).

Die Halbwertsbreite der ν_3 -Bande ist in den Telluraten auffallend groß, dabei bleibt das Profil bis zur

tiefsten Temperatur erhalten (FWHM bei Rb_2TeCl_6 170 cm^{-1} , bei Rb_2SnCl_6 48 cm^{-1}).

Eine statisch verzerrte Spezies konnte mit den Tieftemperaturexperimenten nicht nachgewiesen werden. Die oktaedrische Symmetrie wird offensichtlich nur bei starken Wechselwirkungen $a_{1g}^* - t_{1u}^*$, die z. B. bei einem azentrischen Kristallfeld induziert werden, signifikant erniedrigt. Bei nur geringen Wechselwirkungen, das heißt größerer Energiedifferenz zwischen den betreffenden Orbitalen, werden starke Anharmonizitäten der ν_3 -Schwingung beobachtet. Die röntgenographisch ermittelte Struktur bleibt oktaedrisch, selbst bei 12 K wurde noch ein oktaedrisches Anion in der $I4/m$ -Tieftemperaturphase von Rb_2TeBr_6 nachgewiesen (die Phasenumwandlung ist Resultat einer Packungsverdichtung nach Ausfrieren einer Gitterschwingung [19]).

Das freie Elektronenpaar am Te ist bei diesen Antifluoritphasen in erster Näherung in einem sphärischen s-Orbital lokalisiert. Die Schwellen zwischen den Minima der Potentialfläche sind sehr niedrig und nach Temperaturen verschoben, die jenseits des in dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Bereichs zu suchen sind. Womöglich ist sogar schon die Energie der Nullpunktsschwingung zur Ausbildung des breiten Potentials ausreichend.

Diese Arbeit wurde von W. A. im Rahmen des SFB 127 an der Philipps-Universität in Marburg begonnen. Herrn Prof. Dr. D. Reinen sei für viele wertvolle Diskussionen herzlich gedankt. Dem Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart danken wir für die Möglichkeit, dort die FTIR-Messungen durchführen zu können. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit mit Personal- und Sachmitteln. Herr A. du Bois sei für seine Unterstützung bei der Erstellung der Zeichnungen erwähnt.

- [1] W. Abriel und E.-J. Zehnder, IIIrd European Conference on Solid State Chemistry 1986, Regensburg, F.R.G., Book of Abstracts Vol. 1, 155.
- [2] R. J. Gillespie und R. S. Nyholm, Q. Rev. Chem. Soc. **11**, 339 (1957).
- [3] R. J. Gillespie, Molekülgeometrie, Verlag Chemie, Weinheim (1975).
- [4] I. D. Brown, Can. J. Chem. **42**, 2758 (1964).
- [5] D. M. Adams und D. M. Morris, J. Chem. Soc. (A) **1967**, 2067.
- [6] N. N. Greenwood, in: Nature et Propriétés des Liaisons de Coordination, S. 104–116. Paris: Editions du CNRS (1970).
- [7] D. A. Couch, C. J. Wilkins, G. R. Rossman und H. B. Gray, J. Am. Chem. Soc. **92**, 307 (1970).
- [8] D. J. Stufkens, Rec. Trav. Chim. Pays Bas **89**, 1185 (1970).
- [9] I. B. Bersuker, The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry, Plenum Press, New York und London (1984).
- [10] R. G. Pearson, Symmetry rules for Chemical Reactions, Wiley & Sons, New York (1976).
- [11] W. Abriel, Acta Crystallogr. **B 42**, 449 (1986).
- [12] W. Abriel, Z. Naturforsch. **42b**, 415 (1987).
- [13] W. Abriel und H. Ehrhardt, Angew. Chem. **96**, 965; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 963 (1984).

- [14] W. Abriel und C. Friedrich, Z. Naturforsch. **40b**, 1691 (1985).
- [15] G. Blasse, G. J. Dirksen und W. Abriel, Chem. Phys. Lett. **136**, 460 (1987).
- [16] K. Seppelt und D. Lentz, Progr. Inorg. Chem. **29**, 172 (1982).
- [17] R. D. Burbank und G. R. Jones, J. Am. Chem. Soc. **96**, 43 (1974).
- [18] C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge Nat. Lab., Tennessee (1965).
- [19] W. Abriel und J. Ihringer, J. Solid State Chem. **52**, 274 (1984).
- [20] V. Schomaker und K. N. Trueblood, Acta Crystallogr. **B 24**, 63 (1968).
- [21] W. Abriel, Habilitationsschrift, Universität Marburg (1983).
- [22] A. K. Das und I. D. Brown, Can. J. Chem. **44**, 939 (1966).
- [23] G. Engels, Z. Kristallogr. **90**, 341 (1935).
- [24] G. M. Sheldrick, in: Computing in Crystallography, S. 34, Delft University Press (1978).
- [25] J. A. Creighton und J. H. S. Green, J. Chem. Soc. (A) **1968**, 808.
- [26] R. W. Berg, J. Chem. Phys. **71**, 2531 (1979).