- ¹ H. BASSETT u. H. S. TAYLOR, J. chem. Soc. [London] **99**, 1402 [1911]; Z. anorg. Chem. **73**, 75 [1912].
- ² M. SCHMIDT, H. SCHMIDBAUR u. A. BINGER, Chem. Ber. **93**, 872 [1960].
- ³ M. SCHMIDT, H. SCHMIDBAUR u. I. RUIDISCH, Angew. Chem. **73**, 408 [1961].
- ⁴ K. DEHNICKE u. R. SCHMITT, Z. anorg. allg. Chem. **358**, 1 [1968].
- ⁵ S. KAUFFMANN u. K. DEHNICKE, Z. anorg. allg. Chem. **347**, 318 [1966].
- ⁶ B. SCHAIBLE u. J. WEIDLEIN, J. Organometal. Chem. **35**, C7 [1972].
- ⁷ E. J. SCHIMITSCHEK u. J. A. TRIAS, Inorg. nucl. chem. Letters **6**, 761 [1970].
- ⁸ H. MÜLLER u. K. DEHNICKE, Z. anorg. allg. Chem. **350**, 231 [1967].
- ⁹ D. MORAS, A. MITSCHLER u. R. WEISS, Chem. Comm. **1968**, 26.
- ¹⁰ J. WEIDLEIN u. K. DEHNICKE, unveröffentlicht.
- ¹¹ J. WEIDLEIN, Z. anorg. allg. Chem. **358**, 13 [1968].
- ¹² M. ZACKRISSON u. K. I. ALDÉN, Acta chem. scand. **14**, 994 [1960].
- ¹³ H. SIEBERT, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1966.
- ¹⁴ E. W. WARTENBERG u. J. GOUBEAU, Z. anorg. allg. Chem. **329**, 269 [1964].
- ¹⁵ R. C. L. MOONEY-SLATER, Z. Krist. **117**, 371 [1962].
- ¹⁶ R. P. OERTEL u. R. A. PLANE, Inorg. Chem. **8**, 1188 [1969].
- ¹⁷ E. DENCHIK, S. C. NYBURG, G. A. OZIN u. J. T. SZYMANSKI, J. chem. Soc. (A) [London] **1971**, 3157.
- ¹⁸ S. C. NYBURG, G. A. OZIN u. J. T. SZYMANSKI, Acta Cryst. **B 27**, 2298 [1971].
- ¹⁹ F. A. MILLER, G. L. CARLSON, F. F. BENTLEY u. W. H. JONES, Spectrochim. Acta **16**, 157 [1960].

Zur Strukturchemie ternärer Telluride der Alkali- und Erdalkalimetalle mit den Elementen der 3. Hauptgruppe

On the Structural Chemistry of Ternary Tellurides of Alkali- and Earthalkalimetals with the Group-(III)-Elements

ERICH R. FRANKE und HERBERT SCHÄFER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, E. Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. **27 b**, 1308—1315 [1972]; eingegangen am 19. Juli 1972)

Ternary Tellurides, Crystal Structures, Variants of TlSe-Type

The new compounds SrAl_2Te_4 , SrGa_2Te_4 , SrIn_2Te_4 , BaAl_2Te_4 , BaGa_2Te_4 , BaIn_2Te_4 , $\text{Ba}_7\text{Al}_6\text{Te}_{16}$, NaInTe_2 and KInTe_2 have been prepared by melting together stoichiometric amounts of the elements. All compounds crystallize tetragonal in variants of the TlSe-(B 13)-structure.

SrAl_2Te_4 :	$a = 8.25 \text{ \AA}$,	$c = 6.72 \text{ \AA} (\pm 0.02 \text{ \AA})$
SrGa_2Te_4 :	$a = 8.21 \text{ \AA}$,	$c = 6.75 \text{ \AA} (\pm 0.02 \text{ \AA})$
SrIn_2Te_4 :	$a = 8.27 \text{ \AA}$,	$c = 7.22 \text{ \AA} (\pm 0.02 \text{ \AA})$
BaAl_2Te_4 :	$a = 8.50 \text{ \AA}$,	$c = 6.72 \text{ \AA} (\pm 0.02 \text{ \AA})$
BaGa_2Te_4 :	$a = 8.42 \text{ \AA}$,	$c = 6.78 \text{ \AA} (\pm 0.02 \text{ \AA})$
BaIn_2Te_4 :	$a = 8.44 \text{ \AA}$,	$c = 7.20 \text{ \AA} (\pm 0.02 \text{ \AA})$
NaInTe_2 :	$a = 8.33 \text{ \AA}$,	$c = 7.27 \text{ \AA} (\pm 0.02 \text{ \AA})$
KInTe_2 :	$a = 8.52 \text{ \AA}$,	$c = 7.39 \text{ \AA} (\pm 0.02 \text{ \AA})$
$\text{Ba}_7\text{Al}_6\text{Te}_{16}$:	$a = 34.24 \text{ \AA}$,	$c = 6.70 \text{ \AA} (\pm 0.02 \text{ \AA})$
	$(= 4 \times 8.57 \text{ \AA})$,	

Ternäre Chalkogenide ABX_2 bzw. AB_2X_4 mit A = Übergangselement, B = Al, Ga, In und X = S, Se, Te kristallisieren überwiegend in Gittern (Thio-gallat-, Chalkopyritgitter u. a.), die sich von der Zinkblendestruktur ableiten^{1, 2}. Die Kationen in diesen Strukturtypen sind ausschließlich tetraedrisch koordiniert. Man hat dieses auffallend einförmige strukturelle Verhalten durch eine bevorzugte sp^3 -Hybridisierung der Kationen zu deuten versucht. Ist

diese Deutung zutreffend, so sollte man erwarten, daß bei stöchiometrisch analog zusammengesetzten ternären Chalkogeniden mit harten Kationen, die nicht zur Ausbildung von kovalenten Bindungen neigen — wie die Alkali- und Erdalkalitionen — strukturell eine größere Mannigfaltigkeit auftritt. Auch auf Grund der starken Änderung der Ionenradien der Alkali- und Erdalkalitionen mit der Ordnungszahl sollte, bedingt durch das Kation-Anion-sowie Kation-Kation-Radienverhältnis der Gitterbau stärker variieren. Solche Verbindungen sind aber in der Literatur noch kaum beschrieben^{3, 4}. Wir haben

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. HERBERT SCHÄFER, E. Zintl-Institut der Technischen Hochschule, Darmstadt, D-6100 Darmstadt, Hochschulstr. 4.

daher eine Reihe ternärer Telluride der Alkali- (A^I) bzw. Erdalkalimetalle (A^{II}) mit den Elementen der 3. Hauptgruppe (B^{III}) ($A^I B^{III} Te_2$ bzw. $A^{II} B^{III} Te_4$) dargestellt und strukturell untersucht⁵, über die z. T. im folgenden berichtet wird.

Die Verbindungen $SrAl_2Te_4$, $SrGa_2Te_4$, $SrIn_2Te_4$, $BaAl_2Te_4$, $BaGa_2Te_4$ und $BaIn_2Te_4$

Die ternären Verbindungen der Erdalkalimetalle $SrAl_2Te_4$, $SrGa_2Te_4$, $SrIn_2Te_4$, $BaAl_2Te_4$, $BaGa_2Te_4$ und $BaIn_2Te_4$ fielen in Form stäbchenförmiger, ineinander verfilzter Kristalle an. Im frischen Zustand zeigten dabei die Aluminium- und Galliumverbindungen eine – je nach Schichtdicke – hellrote bis dunkelrote Farbe, während die Indiumverbindungen metallisch grau erschienen. An der Luft überzogen sich die Kristalle unter Zersetzung schnell mit metallisch glänzendem Tellur. Vor Wasser, Säuren und Basen wurden die Verbindungen zersetzt. Die Reguli waren optisch einheitlich, die Pulveraufnahmen aus verschiedenen Bruchstücken jeweils iden-

tisch. Chemisch, optische und physikalische Eigenschaften sind in Tab. I zusammengefaßt.

Strukturbestimmung

Über Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen (CuK_α) sowie Precessionaufnahmen (MoK_α) wurden die kristallographischen Daten dieser Verbindungen hergeleitet; sie sind in Tab. II zusammengestellt.

Mit den visuell abgeschätzten Intensitäten des (hk0)-Äquators wurde zunächst im Fall des $SrAl_2Te_4$ eine Patterson-Projektion in die u,v-Ebene gerechnet. Aus diesem Patterson-Bild wurden die Tellurparameter sowie die Lagen der Erdalkalitionen hergeleitet und über Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen, sowie über programmierte trial-and-error-Cyclen optimiert. Für die anderen isotypen Phasen wurden dem $SrAl_2Te_4$ entsprechend die Atomparameter gewählt und in analoger Weise optimiert. Die Absorption wurde nach der zylinderförmigen Kristallform korrigiert.

Tab. I. Chemische, optische und physikalische Eigenschaften der Verbindungen $A^{II}B^{III}Te_4$. ($A^{II} = Sr, Ba$ und $B^{III} = Al, Ga, In$.)

Verbindung	$SrAl_2Te_4$	$SrGa_2Te_4$	$SrIn_2Te_4$	$BaAl_2Te_4$	$BaGa_2Te_4$	$BaIn_2Te_4$
Kristallform	vierseitige Prismen	vierseitige Prismen	vierseitige Prismen	vierseitige Prismen	vierseitige Prismen	vierseitige Prismen
Farbe	hellrot	rot	metallisch grau	rot	dunkelrot	metallisch grau
Härte	---	nimmt zu	---	---	nimmt zu	---
Luftempfindlichkeit	---	nimmt ab	---	---	nimmt ab	---
Säurebeständigkeit	---	nimmt zu	---	---	nimmt zu	---
Basenbeständigkeit	---	nimmt zu	---	---	nimmt zu	---

Tab. II. Kristallographische Daten der Phasen AB_2Te_4 . ($A = Sr, Ba$ und $B = Al, Ga, In$.)

Verbindung	$SrAl_2Te_4$	$SrGa_2Te_4$	$SrIn_2Te_4$	$BaAl_2Te_4$	$BaGa_2Te_4$	$BaIn_2Te_4$
Kristallsystem			tetragonal			
Gittertyp			Variante des TlSe-Typs			
Achsen (Å)	$a = 8,25$	$a = 8,21$	$a = 8,27$	$a = 8,50$	$a = 8,42$	$a = 8,44$
($\pm 0,02$)	$c = 6,72$	$c = 6,75$	$c = 7,22$	$c = 6,72$	$c = 6,78$	$c = 7,20$
Volumen der EZ (Å) ³	457,4	455,0	493,8	485,5	480,7	512,9
Dichte:exp	4,65	5,33	5,49	4,52	5,35	5,63
[g/cm ³] röntg.	4,74	5,38	5,56	4,65	5,44	5,81
Zahl der Formel-einh. in der EZ	2	2	2	2	2	2
Raumgruppe			$D_{4h}^{18} - I4/mcm$			
Punktlagen	2 Sr stat. in 4 (a)	2 Sr stat. in 4 (a)	2 Sr stat. in 4 (a)	2 Ba stat. in 4 (a)	2 Ba stat. in 4 (a)	2 Ba stat. in 4 (a)
	4 Al in 4 (b)	4 Ga in 4 (b)	4 In in 4 (b)	4 Al in 4 (b)	4 Ga in 4 (b)	4 In in 4 (b)
	8 Te in 8 (h)	8 Te in 8 (h)	8 Te in 8 (h)	8 Te in 8 (h)	8 Te in 8 (h)	8 Te in 8 (h)
	$x = 0,168$	$x = 0,168$	$x = 0,175$	$x = 0,168$	$x = 0,168$	$x = 0,176$
R-Wert über alle Reflexe	0,126	0,126	0,107	0,091	0,112	0,107

Die gefundenen Parameter sind in Tab. II zusammengestellt. Sie führen zu einer Atomverteilung, die dem TlSe-Typ⁶ entspricht (vgl. Diskussion).

Die Verbindungen NaInTe₂ und KInTe₂

Die ternären Verbindungen der Alkalimetalle NaInTe₂ und KInTe₂ hatten ein graues, metallisch glänzendes Aussehen mit einem blättrigen Bruch. Beim vorsichtigen Zerschlagen der Reguli konnten aber auch gut ausgebildete Einkristalle in Form vierseitiger tetragonaler Prismen erhalten werden. Die Substanzen waren sehr spröde und fast geruchlos, nach längerem Stehen an der Luft verloren sie ihren metallischen Glanz und erschienen dunkelgrau bis fast schwarz. Von Wasser, Säuren und Basen wurden sie unter anfänglicher Violettfärbung der Lösung zersetzt. Die Reguli waren optisch einheitlich, auch die Pulveraufnahmen verschiedener Regulusbruchstücke waren jeweils identisch.

Strukturbestimmung

Über Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen (CuK_α, MoK_α) wurden die kristallographischen Daten dieser Verbindungen hergeleitet. Sie sind in Tab. III zusammengefaßt. Nach den beobachteten Interferenzbedingungen und dem allgemeinen Intensitätsverlauf der Reflexe entsprachen die Verbindungen NaInTe₂ und KInTe₂ den oben beschriebenen Erdalkaliverbindungen. Ausgehend von den im SrAl₂Te₄ gefundenen Atomparametern

Tab. III. Kristallographische Daten der Phasen NaInTe₂ und KInTe₂.

Verbindung	NaInTe ₂	KInTe ₂
Kristallsystem	tetragonal	
Gittertyp	Variante des TlSe-Typen	
Achsen (Å)	$a = 8,33$	$a = 8,52$
($\pm 0,02$)	$c = 7,27$	$c = 7,39$
Volumen der EZ (Å) ³	504,5	536,4
Dichte: exp.	4,98	4,99
[g/cm ³] röntg.	5,16	5,07
Zahl der Formeleinh. in der EZ	4	4
Raumgruppe	D _{4h} ¹⁸ — I 4/mcm	
Punktlagen	4 Na in 4 (a) 4 In in 4 (b) 8 Te in 8 (h) $x = 0,180$	4 K in 4 (a) 4 In in 4 (b) 8 Te in 8 (h) $x = 0,177$
R-Wert über alle Reflexe	0,089	0,085

führte die Strukturbestimmung zu einer Atomverteilung, die ebenfalls dem TlSe-Typ zugeordnet werden konnte (Tab. III). Die Absorption wurde nach der zylinderförmigen Kristallform korrigiert.

Die Verbindung Ba₇Al₆Te₁₆

Erhitzte man eine Schmelze der Zusammensetzung BaAl₂Te₄ unter Argonatmosphäre 12 Std. auf 1000 °C, so sublimierte bei entsprechender Versuchsanordnung Al₂Te₃ in die kälteren Teile des Rohrs (s. unter Material und Methode). Beim langsamen Abkühlen erstarrte die Schmelze zu einem Regulus, der aus ineinander verfilzen, stäbchenförmigen Kristallen bestand, deren chemische, optische und physikalische Eigenschaften weitgehend denen der Phase BaAl₂Te₄ entsprachen. Die Analyse herausgebrochener Einkristalle führte zur stöchiometrischen Zusammensetzung Ba₇Al₆Te₁₆.

Strukturbestimmung

Aus Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen (CuK_α, MoK_α) wurden die kristallographischen Daten (Tab. IV) der Phase Ba₇Al₆Te₁₆ hergeleitet.

Tab. IV. Kristallographische Daten der Phase Ba₇Al₆Te₁₆.

Kristallsystem	tetragonal
Gittertyp	TlSe-Typ (variante)
Achsen (Å)	$a = 34,24 \pm 0,08$ ($= 4 \times 8,57$ Å) $c = 6,70 \pm 0,02$
Volumen der EZ (Å) ³	7855,5
Dichte: exp.	5,22
[g/cm ³] röntg.	5,35
Zahl der Formeleinh. i. d. EZ	8

Die Einkristallaufnahmen zeigten ein tetragonales Interferenzmuster mit sehr starken und sehr schwachen Reflexen. Bezüglich der starken Reflexe fanden sich dieselben Auslöschungsbedingungen wie für die Phase BaAl₂Te₄. Während sich auf dem (hk0)-Äquator (Abb. 1) keine Überstrukturreflexe fanden, beobachtete man auf sehr stark belichteten Aufnahmen der höheren Schichtlinien (CuK_α) schwache, aber sehr charakteristische Überstrukturreflexe, die am Beispiel der 1. Schichtlinie in Abb. 1 bezüglich ihrer Lage im reziproken Gitter dargestellt sind. Sie hoben die ursprüngliche Innenzentrierung der BaAl₂Te₄-Elementarzelle auf und bedingten eine Vervierfachung der *a*-Achse. Die *c*-Achse war innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen mit der

Abb. 1. Das reziproke Gitter der Phase $\text{Ba}_7\text{Al}_6\text{Te}_{16}$.

Die $(hk0)$ -Schicht im reziproken Gitter der Phase $\text{Ba}_7\text{Al}_6\text{Te}_{16}$. Die (hkl) -Schicht im reziproken Gitter der Phase $\text{Ba}_7\text{Al}_6\text{Te}_{16}$. Die Überstrukturreflexe sind durch schwarze Punkte dargestellt.

des BaAl_2Te_4 identisch. Eine intensitätsmäßige Abstufung dieser Überstrukturreflexe zueinander war nicht möglich, weil sie sich nur sehr schwach vom Untergrund abhoben. Die Intensitäten der starken Reflexe entsprachen innerhalb der Abschätzungsgenauigkeit weitgehend denen der Phase BaAl_2Te_4 . Sie lassen sich deuten, wenn man dem Tellurteilgitter die kleine Zelle ($a = 8,57 \text{ \AA}$, $c = 6,70 \text{ \AA}$) mit einer analogen Atomanordnung ($x_{\text{Te}} = 0,168$) wie im BaAl_2Te_4 zugrunde legt, auf den Kationenplätzen aber eine unterschiedliche Besetzung zulässt, die auch die Überstrukturreflexe zu deuten gestattet. Dies wird auch durch das scharf ausgeprägte gesetzmäßige Interferenzmuster dieser Überstrukturreflexe gestützt, das auf die speziellen Parameter der Kationenlagen hinweist. Aus der Stöchiometrie und der experimentellen Dichte folgt, daß die Besetzungsdichte der Bariumlagen dabei höher, die der Al-Lagen geringer als im BaAl_2Te_4 ist, während die

Abb. 2. Projektion der Kristallstruktur von SrAl_2Te_4 auf die a,a -Ebene.

Te-Lagen vollständig besetzt sind. Das Interferenzmuster der Überstrukturreflexe läßt sich deuten, wenn die Kationen nicht völlig statistisch auf ihren zugehörigen Plätzen verteilt sind, sondern im Gitter eine gewisse Ordnung innerhalb der Kationenplätze vorhanden ist (zu den Einzelheiten der Berechnung vgl. l. c. ⁵).

Beschreibung der Strukturen

In Abb. 2 ist die Struktur der hier beschriebenen Verbindungen am Beispiel des SrAl_2Te_4 als Projektion auf die a,b -Ebene dargestellt. Die Atomabstände und die Bindungswinkel aller Verbindungen finden sich in der Tab. V.

Die dreiwertigen Kationen von Aluminium, Gallium und Indium sitzen in den Zentren leicht verzerrter Tellurtetraeder (Abb. 3). Die Alkali- und Erdalkaliatome dagegen weisen die KZ 8 auf. Sie befinden sich in den Zentren quadratischer Antiprismen, die jeweils von acht Telluratomen gebildet werden (Abb. 4). Während diese antiprismatischen Lücken im Falle der Alkaliverbindungen NaInTe_2 und KInTe_2 alle mit Natrium- bzw. Kaliumionen aufgefüllt werden, sind sie bei den Erdalkaliverbindungen nur zur Hälfte statistisch von Strontium

Tab. V. Die Atomabstände und Winkel in den Phasen AB_2Te_4 (mit A = Sr, Ba, und B = Al, Ga, In), $NaInTe_2$, $KInTe_2$ und $Ba_7Al_6Te_{16}$.

Verbindung	$SrAl_2Te_4$	$SrGa_2Te_4$	$SrIn_2Te_4$	$BaAl_2Te_4$	$BaGa_2Te_4$	$BaIn_2Te_4$	$NaInTe_2$	$KInTe_2$	$Ba_7Al_6Te_{16}$
$A-A \} = c/2$	3,36 Å	3,37 Å	3,61 Å	3,36 Å	3,39 Å	3,60 Å	3,63 Å	3,69 Å	3,35 Å
$B-B \} = a/2$	4,12 Å	4,10 Å	4,13 Å	4,25 Å	4,21 Å	4,22 Å	4,16 Å	4,26 Å	4,28 Å
Te—A	3,50 Å	3,49 Å	3,55 Å	3,58 Å	3,56 Å	3,59 Å	3,56 Å	3,64 Å	3,60 Å
Te—B	2,58 Å	2,58 Å	2,72 Å	2,63 Å	2,62 Å	2,77 Å	2,79 Å	2,82 Å	2,64 Å
Te—Te (d)	4,34 Å	4,32 Å	4,32 Å	4,47 Å	4,43 Å	4,40 Å	4,33 Å	4,44 Å	4,50 Å
Te—Te (e)	3,87 Å	3,88 Å	4,01 Å	3,90 Å	3,91 Å	4,01 Å	3,99 Å	4,09 Å	3,89 Å
Te—Te (f)	4,36 Å	4,36 Å	4,62 Å	4,41 Å	4,42 Å	4,67 Å	4,71 Å	4,77 Å	4,42 Å
Te—Te (g)	3,92 Å	3,90 Å	4,09 Å	4,04 Å	4,00 Å	4,20 Å	4,24 Å	4,27 Å	4,07 Å
77°0'	77°18'	81°26'	76°0'	76°34'	80°58'	82°54'	81°50'	75°42'
67°0'	67°25'	68°56'	65°55'	66°36'	67°53'	68°15'	68°20'	65°30'
76°40'	76°28'	75°9'	77°20'	76°57'	75°28'	74°52'	75°6'	77°28'
98°48'	98°17'	96°8'	100°30'	99°26'	98°48'	98°48'	98°13'	101°4'
115°5'	115°20'	115°54'	114°8'	114°43'	115°2'	115°5'	115°24'	113°50'
63°19'	63°27'	63°46'	62°45'	63°4'	63°15'	63°15'	63°25'	62°43'
53°22'	53°6'	52°28'	54°30'	53°52'	53°30'	53°30'	53°10'	54°52'
52°47'	53°0'	53°10'	52°0'	52°30'	52°20'	52°10'	52°40'	51°45'
63°48'	64°0'	67°20'	63°10'	63°35'	67°14'	69°0'	67°50'	62°55'
63°25'	63°0'	59°28'	64°50'	63°55'	60°16'	58°50'	59°30'	65°17'

Abb. 3. Koordinationspolyeder um die Aluminium-, Gallium- und Indiumatome. Die Indizes beziehen sich auf die Tab. V.

Abb. 4. Koordinationspolyeder um die Barium-, Strontium-, Natrium- und Kaliumatome. Die Indizes beziehen sich auf die Tab. V.

bzw. Barium besetzt. Es treten also Fehlstellen in diesem Gitter auf, die hier auf die antiprismatischen Gitterplätze beschränkt sind.

Die Struktur der Phase $Ba_7Al_6Te_{16}$ zeigt jedoch, daß dieses Gitter aber auch dann noch stabil ist, wenn sowohl auf den antiprismatischen als auch auf den tetraedrischen Gitterplätzen Leerstellen auftreten. Dabei treten nach der Stöchiometrie eine etwa gleich große Zahl von antiprismatischen und tetraedrischen Leerstellen auf.

Die Struktur der ternären Verbindungen läßt sich auf den TlSe-Typ zurückzuführen. Das Anionengitter ist in beiden Strukturen identisch. Die Variation der beschriebenen Strukturen gegenüber dem TlSe-Typ besteht darin, daß die beiden unterschiedlichen Koordinationspolyeder der Kationen, die im TlSe beide von Thallium besetzt sind, nun gezielt von Alkali- bzw. Erdalkalimetallen und den Elementen der 3. Hauptgruppe eingenommen werden. Man könnte daher von einem geordneten "TlSe-Typ" sprechen.

Abb. 5. Versuchsanordnung zur Darstellung der ternären Telluride.

Versuche zur Darstellung von Verbindungen im „inversen“ TlSe-Typ

Die im vorstehenden beschriebenen Variationsmöglichkeiten innerhalb des TlSe-Typs führten uns zur Frage, ob – in Analogie zu den normalen und inversen Spinellen – in dieser Struktur gegebenenfalls die Tetraederlücken mit ein- bzw. zweiwertigen, die antiprismatischen Lücken dagegen mit dreiwertigen Kationen besetzt werden können. Aus sterischen Gründen sollte man eine solche inverse Besetzung am ehesten mit großen dreiwertigen und kleinen ein- bzw. zweiwertigen Kationen erwarten. Als Testsubstanzen wurden diesem Konzept entsprechend die Verbindungen LiLaTe_2 (Li^+ : 0,60 Å, La^{3+} : 1,15 Å) und LiTlTe_2 (Tl^{3+} : 0,95 Å) dargestellt und untersucht. Diese Versuche führten jedoch zu anderen Strukturtypen und auch der Ersatz von Lithium durch Mg^{2+} (0,65 Å), das in seinen Verbindungen sehr häufig in tetraedrischer Koordination auftritt, führte nicht zu einem inversen TlSe-Typ.

Diskussion

In der Tab. IV sind die Atomabstände in den neu aufgefundenen Phasen zusammengestellt. In der Tab. V sind die Alkali- und Erdalkali-Tellurabstände sowie die Abstände zwischen Tellur und den Elementen der 3. Hauptgruppe mit denen in den Strukturen der einfachen binären Telluride verglichen. Außerdem sind die Summen der Ionenradien (korrigiert nach der jeweiligen KZ) sowie die Abstände angegeben, die sich aus den von PAULING und

HUGGINS für die Koordinationszahl 4 angegebenen kovalenten Radien errechnen. Die beobachteten Abstände zwischen Tellur und den Elementen der 3. Hauptgruppe liegen zwischen diesen theoretischen Werten, kommen aber letzteren (kovalenten Radiensummen) am nächsten, so daß aus dieser Sicht für das Al-, Ga- bzw. In-Te-Teilgitter zumindest ein Anteil kovalenter Bindung anzunehmen ist, wie er auch bei den entsprechenden binären Phasen Al_2Te_3 , Ga_2Te_3 und In_2Te_3 diskutiert wird. Die Werte für die Abstände zwischen Tellur und den einzelnen Alkali- bzw. Erdalkaliionen differieren dagegen nur wenig und zeigen durchaus nicht die Abstufung, die bei den binären Alkali- und Erdalkalitelluriden (Tab. V) beobachtet wird. Beiden Beobachtungen wird man mit der Annahme gerecht, daß das Aluminium-(Gallium- bzw. Indium-)Tellur-Teilgitter strukturbestimmend ist.

Dieses Teilgitter baut sich aus AlTe_4 - (bzw. GaTe_4 , InTe_4 -) Tetraedern auf, die über gemeinsame Kanten zu eindimensionalen Ketten parallel c verbunden sind. Diese negativ geladenen Tetraederketten sind so zueinander angeordnet, daß die beschriebenen antiprismatischen Lücken entstehen, die die zum Ladungsausgleich notwendigen Alkali- und Erdalkaliionen aufnehmen.

Diese Darstellung legt einen Vergleich zum SiS_2 ¹⁵, SiSe_2 ¹⁶ bzw. KFeS_2 ¹⁷ nahe, in deren Strukturen ebenfalls parallel verlaufende Tetraederketten gefunden werden. Die strukturelle Analogie zum SiS_2 ist besonders bemerkenswert, da die $(\text{AlTe}_2)^-$ -Tetraederketten nach GRIMM „isoster im weiteren Sinn“ zu den neutralen SiS_2 -Tetraederketten sind. Die Zuordnung der Ketten zueinander ist in diesen beiden Strukturtypen unterschiedlich, da zwischen die $(\text{AlTe}_2)^-$ -Ketten zum Ladungsausgleich noch die Alkali- bzw. Erdalkaliionen eingebaut werden müssen. Im KFeS_2 dagegen finden sich ebenfalls negativ geladene $(\text{FeS}_2)^-$ -Tetraederketten. Die Zuordnung dieser Ketten zueinander zeigt aber nicht die im TlSe-Typ beobachtete Symmetrie. Die Kaliumatome besitzen zwar ebenfalls die Koordinationszahl 8, doch sind die Koordinationspolyeder sehr stark verzerrt. Der Grund für dieses unterschiedliche strukturelle Verhalten könnte in der Größe des die jeweilige Struktur aufbauenden Chalkogens liegen.

In der Tab. VII sind die bisher bekannten, im TlSe-Typ kristallisierenden Verbindungen zusammengestellt. Die im TlSe und InTe u. a. aus dem

Tab. VI. Vergleich der Bindungslängen der neu dargestellten im TiSe-Typ kristallisierenden Verbindungen mit denen in den entsprechenden binären Phasen und den aus Ionenradien und kovalenten Radien errechneten Werten^{8, 9}.

Verbindung	Sr—Te [Å]	Ba—Te [Å]	Na—Te [Å]	K—Te [Å]	Al—Te [Å]	Ga—Te [Å]	In—Te [Å]	Struktur- Typ
Summe Ionenradien								
KZ 4 bzw. 8	3,46	3,69	3,28	3,67	2,57	2,69	2,87	
Summe kov. Rad. KZ 4					2,58	2,58	2,76	
SrTe	3,33							NaCl-Typ ⁹
BaTe		3,50						NaCl-Typ ¹⁰
Na ₂ Te			3,17					CaF ₂ -Typ ¹¹
K ₂ Te				3,54				CaF ₂ -Typ ¹¹
Al ₂ Te ₃					2,60 (?)			Wurtzit-Typ ¹²
Ga ₂ Te ₃						2,54		ZnS-Typ ¹³
In ₂ Te ₃							2,79	ZnS-Typ ¹⁴
SrAl ₂ Te ₄	3,50				2,58			TiSe-Typ
SrGa ₂ Te ₄	3,49					2,58		TiSe-Typ
SrIn ₂ Te ₄	3,55						2,72	TiSe-Typ
BaAl ₂ Te ₄		3,58			2,63			TiSe-Typ
BaGa ₂ Te ₄		3,56				2,62		TiSe-Typ
BaIn ₂ Te ₄		3,59					2,77	TiSe-Typ
NaInTe ₂			3,56				2,79	TiSe-Typ
KInTe ₂				3,64			2,82	TiSe-Typ

Tab. VII. Im TiSe-Typ kristallisierende Verbindungen.

	Al ³⁺	Ga ³⁺	In ³⁺	Tl ³⁺
Sr ²⁺	SrAl ₂ Te ₄	SrGa ₂ Te ₄	SrIn ₂ Te ₄	— · —
Ba ²⁺	BaAl ₂ Te ₄	BaGa ₂ Te ₄	BaIn ₂ Te ₄	— · —
Na ⁺	— · —	— · —	NaInTe ₂	— · —
K ⁺	— · —	— · —	KInTe ₂	— · —
In ⁺	— · —	— · —	In ^I In ^{III} Te ₂ ¹⁸	— · —
Tl ⁺	— · —	TlGaTe ₂ ¹⁹	TlInTe ₂ ¹⁹	Tl ₂ Tl ^{III} Se ₂ ⁶
			TlInSe ₂ ¹⁹	

Strukturtyp abgeleitete Aufspaltung der Wertigkeit des formal zweiwertigen Indiums bzw. Thalliums in In^I und In^{III} bzw. Tl^I und Tl^{III} ist in Einklang mit der Existenz der im gleichen Strukturtyp kristallisierenden Alkali- und Erdalkaliverbindungen. Zusätzlich konnte hier gezeigt werden, daß neben Thallium-, Indium- und Gallium- auch Aluminiumverbindungen in diesem Strukturtyp möglich sind.

Material und Methode

1. Ausgangssubstanzen

Alle beschriebenen Phasen wurden in direkter Synthese aus den Elementen erschmolzen.

Die den Alkali- und Erdalkalimetallen anhaftende Oxidschicht wurde unter Petroläther mit einem Messer sorgfältig abgeschabt bzw. ein Kernstück herausgeschnitten. Magnesium, Aluminium und Tellur wurden gekörnt, als Band oder im Falle des Tellurs in kompakten Stücken eingesetzt, da sie bei feinerem Zerteilungsgrad bei Erreichen der Reaktionstemperatur explosionsartig unter Bruch der Quarzampulle abreagieren.

2. Darstellung

Unter verschiedenen getesteten Darstellungsmethoden bewährte sich die direkte Elementarsynthese unter folgenden Bedingungen: Die Elemente wurden in stöchiometrischen Mengen in vorher sorgfältig mit Flußsäure gereinigte Quarzampullen eingewogen und unter Argon bei 10 Torr eingeschmolzen. Die Quarzampullen wurden in einen offenen Eisentiegel gesteckt und in einem Sillimanitrohr unter Argon erhitzt (Abb. 5). Ein über einen Dreiwegehahn mit dem Inneren des Sillimanitrohres verbundener Gummiballon sorgte für einen Druckausgleich während des Aufheizens und zeigte außerdem den Bruch einer Ampulle durch den entstehenden Überdruck an. Das Sillimanitrohr mit der gefüllten Quarzbombe wurde nun in dem senkrecht stehenden Ofen so plaziert, daß sich der obere Rand der Quarzbombe im heißesten Teil des Ofens befand. Die Temperatur der Schmelze im unteren Teil der Ampulle lag ca. 100 °C niedriger. Dadurch konnte eine Phasentrennung durch Verdampfen verhindert werden. Zur Darstellung der ternären Erdalkalitelluride wurde der Ofen über 5 Stdn. auf 1200 °C zur Darstellung der ternären Alkalitelluride auf 1050 °C aufgeheizt und ca. 12 Stdn. bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde über einen Zeitraum von weiteren 12 Stdn. langsam wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dann wurden die Quarzampullen herausgenommen, aufgeschlagen und der Regulus sofort mit wasserfreiem Petroläther überschichtet, um die Probe vor Luftfeuchtigkeit zu schützen.

3. Analytische Charakterisierung

Besondere Schwierigkeiten bereitete die Reinigung und analytische Charakterisierung der beschriebenen Verbindungen. Anfangs wurde versucht, die Verbindungen im Tellurüberschuß darzustellen, um durch ein

vorsichtiges Absublimieren des nicht umgesetzten Tellurs zu sauberen Verbindungen zu gelangen. Solche Versuche erwiesen sich jedoch als nutzlos, da unter den gewählten Versuchsbedingungen stets Aluminium mit überging (vgl. Sublimationsverhalten von Al_2Te_3 ²⁰). Als Sublimationsrückstand verblieben erdalkalireichere Phasen, die häufig eine den ideal zusammengesetzten Verbindungen entsprechende Grundstruktur aufwiesen, aber — je nach Reaktionszeit und Temperatur — ein Spektrum möglicher Überstrukturen — d.h. unterschiedlicher Kationenverteilung — aufwiesen, wie sie im Falle der Phase $\text{Ba}_7\text{Al}_6\text{Te}_{16}$ beschrieben wurden. Es wurden in den folgenden Versuchen die Reaktionsbedingungen so gewählt, daß bei vorgegebener Stöchiometrie ein Verdampfungsverlust unmöglich gemacht und eine quantitative Umsetzung erzielt wurde. Der vollständige Umsatz wurde in allen Fällen durch sorg-

fältiges Auswerten von Pulveraufnahmen von verschiedenen Regulusteilen sichergestellt.

Die Dichten wurden nach der Pyknometermethode unter getrocknetem Toluol bestimmt. Um Fehler durch anhaftende Mikrobälchen zu vermeiden, wurde das Pyknometer vor dem Wiegen in einem Exsiccator bis zum beginnenden Sieden des Toluols evakuiert.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit, der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für die Bereitstellung von Rechenzeit an der Telefunken TR 440-Rechanlage des Leibniz-Rechenzentrums München und Herrn Prof. Dr. WEIGEL, Universität München, für die Überlassung von Röntgengeräten.

Herrn Prof. Dr. A. WEISS sowie Herrn Doz. Dr. RANGE danken wir für anregende Diskussionen.

- ¹ H. HAHN, G. FRANK, W. KLINGLER, A. D. MEYER u. G. STÖRGER, Z. anorg. allg. Chemie **279**, 153 [1955].
- ² H. HAHN, G. FRANK, W. KLINGLER, A. D. STÖRGER u. G. STÖRGER, Z. anorg. allg. Chemie **279**, 241 [1955].
- ³ ABX_2 : R. HOPPE, Angew. Chem. **71**, 457 [1959]; H. SCHUBERT u. R. HOPPE, Z. Naturforsch. **25b**, 886 [1970].
- ⁴ AB_2X_4 : J. FLAHAUT, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **233**, 1279 [1951]; R. EHOLLE, M. O. GOROCHOW, M. GUITTARD, M. A. MAZURIER u. M. J. FLAHAUT, Bull. Soc. Chim. de France **3**, 747 [1971].
- ⁵ E. R. FRANKE, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München 1972.
- ⁶ J. A. A. KEETELAAR, W. H. t'HART, M. MOEREL u. D. POLDER, Z. Kristallogr. **101**, 396 [1939].
- ⁷ K. SAGEL, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, Springer-Verlag, Heidelberg 1958.
- ⁸ L. PAULING, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- ⁹ V. M. GOLDSCHMIDT, Skrifter Akad. Oslo no. 8 [1926]; Strukturberichte **1**, 135 [1913–1928].
- ¹⁰ V. M. GOLDSCHMIDT, Z. Kristallogr. **69**, 411 [1929].
- ¹¹ E. ZINTL, A. HARDER u. B. DAUTH, Z. Elektrochem. **40**, 588 [1934].
- ¹² M. S. MIRGALOVSKAIA u. E. V. SKUDNOVA, Izv. Akad. Nauk. SSSR Otdel. Tekh. NaukMet. i. Topol. No. **4**, 148 [1959], aus Structure reports **23**, 14 [1959].
- ¹³ H. HAHN u. W. KLINGLER, Z. anorg. allg. Chemie **259**, 135 [1949].
- ¹⁴ H. HAHN u. W. KLINGLER, Z. anorg. allg. Chemie **260**, 109 [1949].
- ¹⁵ E. ZINTL u. K. LOOSEN, Z. Physik. Chemie **174**, 301 [1935]; W. BÜSSEM, H. FISCHER u. E. GRUNER, Naturwissenschaften **23**, 740 [1935].
- ¹⁶ A. WEISS u. A. WEISS, Z. Naturforsch. **7b**, 483 [1952].
- ¹⁷ J. W. BOON u. C. H. MCGILLAVRY, Rec. Trav. Chim. **61**, 910 [1942].
- ¹⁸ K. SCHUBERT, E. DÖRRE u. M. KLUGE, Z. Metallkunde **46**, 216 [1955].
- ¹⁹ H. HAHN u. B. WELLMANN, Naturwissenschaften **55**, 42 [1967].
- ²⁰ W. KLEMM *et al.*, Z. anorg. allg. Chemie **255**, 291 [1947].