

## NOTIZEN

**Die ersten Brom-Elpasolithe:  $\text{Cs}_2\text{B}^{\text{I}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{Br}_6$   
( $\text{B}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}; \text{Ln}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{Tm}, \text{Sm}$ )**

The First Bromo-Elpasolites:  
 $\text{Cs}_2\text{B}^{\text{I}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{Br}_6$  ( $\text{B}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}; \text{Ln}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{Tm}, \text{Sm}$ )

GERD MEYER und PETER LINZMEIER

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der  
Justus-Liebig-Universität Gießen, Lahn-Gießen

(Z. Naturforsch. **32b**, 594 [1977]; eingegangen am 2. März 1977)

Synthesis, Crystal Structure

The preparation of the hitherto unknown bromo-elpasolites  $\text{Cs}_2\text{B}^{\text{I}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{Br}_6$  ( $\text{B} = \text{Na}, \text{K}; \text{Ln} = \text{Sc}, \text{Tm}, \text{Sm}$ ) is reported. Besides  $\text{Cs}_2\text{KSmBr}_6$  they all crystallize cubic-face centered, isostructural to  $\text{K}_2\text{NaAlF}_6$  (elpasolite).

Die Übertragung des Toleranzfaktors von GOLDSCHMIDT,  $t$ , vom Perowskittyp auf dessen geordnete Überstruktur Elpasolith,  $\text{K}_2\text{NaAlF}_6$ <sup>1</sup>, und dessen Varianten, ist, wie die Arbeiten von HOPPE und BABEL zeigen, nützlich.

Um zu überprüfen, ob dies auch für weitere Halogen-Elpasolithe zutrifft, haben wir mit systematischen Untersuchungen an Chlor-<sup>2</sup> und nun auch Brom-Elpasolithen begonnen. Zu deren Darstellung wurden entsprechende Gemenge aus CsBr, NaBr

bzw. KBr (E. Merck, suprapur) sowie  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Tm}, \text{Sm}; \text{Serva}, \text{Heidelberg}$ ) im Verhältnis  $\text{Cs}:\text{B}:\text{Ln} = 2:1:1$  in 40-proz. Bromwasserstoffsäure (E. Merck, p. a.) gelöst, eingedampft und im HBr-Strom bei 500 °C, 3 d erhitzt. Proben von  $\text{Cs}_2\text{B}^{\text{I}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{Br}_6$  ( $\text{B} = \text{Na}, \text{K}; \text{Ln} = \text{Sc}, \text{Tm}, \text{Sm}$ ) entstehen bemerkenswerter Weise auch durch Erhitzen der entsprechenden Chlor-Elpasolithe im HBr-Strom (400 °C, 3 d). Mit Ausnahme von  $\text{Cs}_2\text{KSmBr}_6$  kristallisieren die Verbindungen  $\text{Cs}_2\text{B}^{\text{I}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{Br}_6$  kubisch-flächenzentriert im Elpasolith-Typ, bzgl. der Gitterkonstanten vgl. Tab. I.

Unter Verwendung der Ionenradien von SHANNON<sup>3</sup> berechnete Toleranzfaktoren  $t$ , vgl. Tab. I, liegen zwischen  $t = 0,86$  und  $t = 0,96$ ; es ist somit verständlich, daß mit Ausnahme von  $\text{Cs}_2\text{KSmBr}_6$  alle bislang dargestellten Verbindungen dem kubischen Muttertyp der Elpasolith-Familie angehören.

Herrn Prof. Dr. R. HOPPE danken wir für die großzügige Überlassung von Mitteln.

Tab. I. Gitterkonstanten, Molvolumina und Toleranzfaktoren  $t$  für Brom-Elpasolithe.

Verbindung	$a$ [Å]	MV [cm <sup>3</sup> ]	$t$
$\text{Cs}_2\text{NaScBr}_6$	11,07 <sub>0</sub>	204,27	0,95 <sub>5</sub>
$\text{Cs}_2\text{NaTmBr}_6$	11,25 <sub>3</sub>	214,56	0,93 <sub>3</sub>
$\text{Cs}_2\text{NaSmBr}_6$	11,40 <sub>1</sub>	223,14	0,92 <sub>1</sub>
$\text{Cs}_2\text{KScBr}_6$	11,34 <sub>7</sub>	219,99	0,89 <sub>8</sub>
$\text{Cs}_2\text{KTmBr}_6$	11,49 <sub>8</sub>	228,89	0,87 <sub>9</sub>
$\text{Cs}_2\text{KSmBr}_6$	—	—	0,86 <sub>8</sub>

Sonderdruckanforderungen an Dr. G. MEYER, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen.

<sup>1</sup> L. R. MORSS, J. Inorg. Nucl. Chem. **36**, 3876 [1974].

<sup>2</sup> G. MEYER und P. LINZMEIER, Rev. Chim. Minér. **14**, 52 [1977].

<sup>3</sup> R. D. SHANNON, Acta Crystallogr. A **32**, 751 [1976].