Tl₆Ag₂I₁₀, ein Polyiodid mit Ag₂-Paaren

Darstellung, Eigenschaften und Kristallstruktur

Tl₆Ag₂I₁₀, a Polyiodide with Ag₂ Pairs
Preparation, Properties, and Crystal Structure

W. Stoeger* und A. Rabenau

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

Z. Naturforsch. **33b**, 740–744 (1978); eingegangen am 21. April 1978

X-ray, Structure Determination, Polyhalides

Tl₆Ag₂I₁₀ forms hexagonal crystals with metallic luster. Under its own I₂-pressure the m.p. is 302 °C. In vacuum or under inert gas Tl₆Ag₂I₁₀ decomposes above 170 °C forming 1 mole of I₂. The space group is P6₃c with the lattice constants $a = 10.480 \text{ \AA}$, $c = 13.415 \text{ \AA}$ and $Z = 2$. Tl₆Ag₂I₁₀ is built up by a framework of Tl₆I₆ with channels parallel to the c -axis. These channels contain Ag₂ pairs with an Ag–Ag distance of 2.98 Å and I₄²⁻-polyiodide ions, respectively.

Einleitung

Die Strukturbestimmung des von uns synthetisierten Polyiodids Tl₆PbI₁₀ [1, 2] ergab, daß hier die möglichen Positionen des Bleis nur statistisch mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% durch Pb²⁺-Ionen besetzt werden. Es lag daher nahe, Pb²⁺ gegen ein einwertiges Ion auszutauschen und damit die entsprechende Position vollständig zu besetzen. Wegen der ähnlichen Ionenradien von Pb²⁺ (1,20 Å) und Ag⁺ (1,26 Å) wurde versucht, Tl₆Ag₂I₁₀ darzustellen. Durch Zusammenschmelzen stöchiometrischer Mengen von TlI, AgI und I₂ wurde die gewünschte Verbindung erhalten.

In der vorliegenden Arbeit wird über Darstellung, Eigenschaften und Kristallstruktur von Tl₆Ag₂I₁₀ berichtet.

Experimentelles

Tl₆Ag₂I₁₀ kann nach folgenden Verfahren dargestellt werden:

1. Durch Aufschmelzen eines stöchiometrischen Gemisches von TlI, AgI und I₂ bei ca. 400 °C in einer evakuierten und abgeschmolzenen Ampulle und anschließendem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird polykristallines Tl₆Ag₂I₁₀ erhalten.

2. Wird eine Mischung von 9,94 g TlI (0,03 mol) und 2,35 g AgI (0,01 mol) in 20 ml 67-proz. Iodwasserstoffsäure mehrere Tage unter Rückfluß er-

hitzt, dann bildet sich in ca. 40-proz. Ausbeute Tl₆Ag₂I₁₀ in Form von kleinen schwarzen Kristallen, die z.T. für Röntgenuntersuchungen geeignet sind.

3. Dunkelgraue, metallisch glänzende Kristalle von Tl₆Ag₂I₁₀ mit unterschiedlichem Habitus, die häufig stark verwachsen sind, werden durch Hydrothermalsynthese nach Rabenau und Rau [3] erhalten.

Versuchsbedingungen:

Einwaage 3,975 g TlI, 0,939 g AgI, 0,550 g I₂ (Molverhältnis: 3:1:1). Lösungsmittel 67-proz. Iodwasserstoffsäure; Füllungsgrad: 65%, Ampullenvolumen 12,9 ml, Temperatur: 260–252 °C; Reaktionsdauer: 14 Tage, Abkühlung 20°/d. Nach dem Öffnen des Autoklaven wird die Ampulle mit flüssigem Stickstoff gekühlt und aufgeschlagen. Aus dem aufgetauten Reaktionsgemisch werden unumgesetztes TlI und AgI mit Methanol ausgewaschen.

4. Bis zu einige cm³ große Einkristalle (20–25 g) für physikalische Untersuchungen werden mit der Bridgman–Stockbarger-Technik [4] erhalten. Als Ausgangsmaterialien dienen TlI (99,9%, Cerag), das zuvor zur Entfernung nichtmetallischer Verunreinigungen zweimal im Hochvakuum destilliert wird, AgI („Lab“, Merck) und Iod („Suprapur“, E. Merck). AgI wird vorher folgendermaßen gereinigt: in einem Quarzboot, das in der Mitte durch eine Zwischenwand, versehen mit einer 3–4 mm Bohrung, abgeteilt ist, wird AgI in einem HI-Strom aufgeschmolzen und die Schmelze durch die Bohrung in die andere Hälfte des Bootes gekippt.

In einer Bridgman-Ampulle aus graphitisiertem Quarzglas (ca. 15 ml) werden 30 g eines stöchiometrischen Gemisches von TlI, AgI und I₂ (+600 mg Iod zum Ausgleich des Totvolumens der Ampulle) langsam auf 450 °C erhitzt und die Schmelze durch Schütteln gut durchmischt. Anschließend wird die Ampulle im Bridgman-Ofen (T_{max} 360 °C) mit 7 mm/d abgesenkt.

* Neue Anschrift: Fa. Semikron GmbH, Sigmundstraße 200, D-8500 Nürnberg 15.

Analysenergebnisse: Iod wurde durch Verbrennung, Thallium und Silber durch Atomabsorption bestimmt: $\text{Ti}_6\text{Ag}_2\text{I}_{10}$, Molgew.: 2711,00.

Ber. Ti 45,23 Ag 7,96 I 46,81,
Gef. Ti 44,90 Ag 7,75 I 47,44.

Chemisches und thermisches Verhalten

$\text{Ti}_6\text{Ag}_2\text{I}_{10}$ gehört dem ternären System $\text{TiI}-\text{AgI}-\text{I}_2$ an. Bei 260 °C steht es im Gleichgewicht mit den binären Randphasen TiI , Ti_2AgI_3 [5], TiAgI_2 [5] und AgI . Beim Umsatz mit Ti_3I_4 werden Mischkristalle gebildet. $\text{Ti}_6\text{Ag}_2\text{I}_{10}$ ist an der Luft beständig. Es ist schwerlöslich in heißem Wasser, verd. und konz. Salzsäure, 2 N Schwefelsäure und kalter 2 N Salpetersäure. Die Lösungen sind gelb gefärbt. Heiße 2 N Natronlauge greift $\text{Ti}_6\text{Ag}_2\text{I}_{10}$ nur wenig unter leichter Braunfärbung der Lösung an. Dagegen zersetzen konz. Schwefel- und Salpetersäure, sowie heiße 2 N Salpetersäure $\text{Ti}_6\text{Ag}_2\text{I}_{10}$ unter Iodentwicklung.

Im Vakuum bzw. Argonstrom gibt die Verbindung ab 170 °C 1 mol Iod unter Bildung von TiI und Ti_2AgI_3 ab. Im geschlossenen System schmilzt die Verbindung bei 302 °C unter ihrem eigenen Ioddruk.

Kristallographische Daten

Die Präzessionsaufnahmen zeigten, daß $\text{Ti}_6\text{Ag}_2\text{I}_{10}$ isotyp ist mit der Verbindung $\text{Ti}_6\text{PbI}_{10}$ [1, 2]. Es kristallisiert in der Raumgruppe $P6_2c$. Die Gitterkonstanten wurden aus Guinier-Aufnahmen durch Ausgleichsrechnung bestimmt: $a = 10,480(2)$ Å und $c = 13,415(6)$ Å ($V = 1275,98$ Å³). Mit $Z = 2$ beträgt die Dichte $d_{\text{ex}} = 7,06$ g/cm³ ($d_{\text{cal}} = 6,96$ g/cm³). Die Zahlen in Klammern sind hier wie an anderen Stellen dieser Arbeit Standardabweichungen und beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Strukturverfeinerung

Die Intensitätsdaten von $\text{Ti}_6\text{Ag}_2\text{I}_{10}$ wurden mit monochromatischer MoK_α -Strahlung auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer im ω -scan

gesammelt. Mit 467 unabhängigen Reflexen wurde der Bereich bis $\sin \theta/\lambda \sim 0,6$ Å⁻¹ erfaßt. Davon waren 431 beobachtete und 36 „less-than“-Reflexe („less-than“-Kriterium: $I \leq 3\sigma(I)$). Für die Strukturverfeinerung wurden alle Reflexe verwendet.

Da $\text{Ti}_6\text{Ag}_2\text{I}_{10}$ isotyp ist mit $\text{Ti}_6\text{PbI}_{10}$ wurden zur Strukturverfeinerung die für das $\text{Ti}_6\text{PbI}_{10}$ gefundenen Atomkoordinaten [1, 2] benutzt. Es gab hierbei nur eine Veränderung: die halbbesetzte Bleilage wurde durch Silber vollständig besetzt. Die zugehörigen R -Werte für isotrope und anisotrope Temperaturfaktoren betragen $R = 0,082$ und $0,059$. Die Atomparameter sind in Tab. I aufgeführt.

Beschreibung der Struktur

Die Struktur von $\text{Ti}_6\text{Ag}_2\text{I}_{10}$ bildet wie $\text{Ti}_6\text{PbI}_{10}$ [1, 2] Kanäle parallel zur c -Achse. Pro Elementarzelle sind 3 Kanäle zweier kristallographisch verschiedener Typen vorhanden. Ihre Zentrallinien verlaufen längs 00 z (Typ 1) bzw. längs $1/3$ $2/3$ z und $2/3$ $1/3$ z (Typ 2). Im Kanal vom Typ 1 liegen die Silberionen, während die I_4 -Gruppen die Kanäle vom Typ 2 besetzen (Abb. 1).

Abb. 1. Projektion entlang $[00l]$. Neben der Begrenzung der EZ sind die Atome der Kanalwände mit Linien verbunden. Der I_6 -Oktaeder ist perspektivisch hervorgehoben.

Tab. I. Strukturparameter von $\text{Ti}_6\text{Ag}_2\text{I}_{10}$. Die Koeffizienten der Temperaturfaktoren sind als U -Werte ($U_{ij} \cdot 10^3$ Å²) angegeben. Der anisotrope Temperaturfaktor wurde berechnet mit $B = \exp [-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^* + \dots)]$.

	$\text{Ti}(1)$	$\text{Ti}(2)$	Ag	$\text{I}(1)$	$\text{I}(2)$	$\text{I}(3)$	$\text{I}(4)$
x	0,3710(4)	0,6089(3)	0	0,7509(6)	0,2536(5)	1/3	1/3
y	0	0,9694(3)	0	0	0,0057(4)	2/3	2/3
z	0	1/4	0,3888(6)	0	1/4	0,3945(3)	0,8581(4)
U_{11}	3,5(1)	3,1(2)	$2 \times U_{12}$	2,8(2)	2,5(2)	$2 \times U_{12}$	$2 \times U_{12}$
U_{22}	$2 \times U_{12}$	2,3(1)	$2 \times U_{12}$	$2 \times U_{12}$	1,5(2)	$2 \times U_{12}$	$2 \times U_{12}$
U_{33}	3,7(2)	3,2(1)	2,9(3)	2,3(2)	1,7(2)	2,6(2)	5,3(3)
U_{12}	2,22(9)	1,5(1)	2,4(1)	0,7(1)	0,7(2)	0,81(6)	0,65(6)
U_{13}	0,19(6)	0	0	0,005(9)	0	0	0
U_{23}	$2 \times U_{13}$	0	0	$2 \times U_{13}$	0	0	0
Wyckoff-Bezeichnung	6g	6h	4e	6g	6h	4f	4f

Die Ag^+ -Ionen sind verzerrt oktaedrisch von I^- -Ionen koordiniert. Die Abstände $\text{Ag}-\text{I}$ betragen 3,007 Å ($3\times$) und 3,221 Å ($3\times$) (vgl. Tab. II). Die Oktaeder sind nur geringfügig verzerrt. Die AgI_6 -Oktaeder sind über gemeinsame Flächen längs $[00l]$ untereinander verknüpft, wie es für den TiI_3 -Typ [6] charakteristisch ist. Diese Oktaederketten sind durch Tl -Atome miteinander verknüpft. Zusammen mit den I -Atomen der in den verbleibenden Kanälen liegenden I_4 -Gruppen ergeben sich TlI_9 -Polyeder. Die gesamte Struktur entspricht weitgehend der von $\text{Tl}_6\text{PbI}_{10}$ [1, 2]. Lediglich die Oktaederlücken in den Kanälen vom Typ 1 sind in $\text{Tl}_6\text{Ag}_2\text{I}_{10}$ vollständig besetzt. Im einzelnen liegen die längs $[00l]$ übereinanderfolgenden Ag^+ -Ionen auch in dieser Struktur nicht in den Oktaederschwerpunkten. Die Abweichung beträgt 0,19 Å, wobei paarweise kürzere (2,98 Å) und längere (3,72 Å) $\text{Ag}-\text{Ag}$ -Abstände auftreten. Die endständigen I^- der teils aufwärts, teils abwärts orientierten I_4 -Gruppen bilden Schichten parallel $(00l)$ mit abwechselnd kleineren und größeren Schichtabständen $\Delta z_1 = 2,835$ Å bzw. $\Delta z_2 = 3,877$ Å (Abb. 2). Den kleineren Δz_1 sind die kleineren $\text{Ag}-\text{Ag}$ -Abstände längs $[00l]$ direkt zugeordnet.

○ = I ⊗ = Ag

----- Schichten der I^-

Abb. 2. Anordnung der Ag -Atome und der I_4 -Gruppen in den sechs benachbarten Kanälen längs $[00l]$.

Die Iodatome in den Kanälen $\text{I}(3)$ und $\text{I}(4)$ (vgl. Tab. I) sind linear zu I_4 -Gruppen angeordnet. Mit $\text{I}-\text{I}$ -Abständen von 3,32 Å, 2,90 Å und 3,32 Å ist die I_4 -Gruppe symmetrisch. Der Abstand zwischen I_4 -Gruppen beträgt 3,877(6) Å. Außerdem ist jedes Iodatom von 6 Thalliumatomen verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei die endständigen $\text{I}(3)$ mit 3,60 Å

bis 3,61 Å kürzere $\text{Tl}-\text{I}$ -Abstände aufweisen als die mittelständigen $\text{I}(4)$ mit 3,82 Å bis 3,83 Å (vgl. Tab. II). Die Zentren der I_4 -Gruppen benachbarter Kanäle sind um $c/2$ gegeneinander verschoben.

Die Bindungsverhältnisse bei den Koordinationspolyedern der Thallium- und Iodatome, die die Kanalwandungen bilden, unterscheiden sich nur geringfügig von denen im $\text{Tl}_6\text{PbI}_{10}$ [2].

Tab. II. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von Ag , $\text{I}(3)$ und $\text{I}(4)$ in $\text{Tl}_6\text{Ag}_2\text{I}_{10}$.

Atome	Abstand	Winkel	Häufigkeit
$\text{Ag}-\text{I}(1)$	3,007(7)		3
$-\text{I}(2)$	3,221(5)		3
$-\text{Ag}$	2,98(1)		1
$\text{I}(1)-\text{Ag}-\text{I}(1)$		97,5(1)	3
$-\text{I}(2)$		85,4(1)	3
$-\text{I}(2)$		86,8(1)	3
$-\text{I}(2)$		174,4(3)	3
$-\text{Ag}$		60,2(1)	3
$\text{I}(2)-\text{Ag}-\text{I}(2)$		89,9(1)	3
$-\text{Ag}$		125,3(1)	3
$\text{I}(3)-\text{Tl}(1)$	3,602(2)		3
$-\text{Tl}(2)$	3,608(3)		3
$-\text{I}(4)$	3,319(7)		1
$\text{Tl}(1)-\text{I}(3)-\text{Tl}(1)$		105,6(1)	3
$-\text{Tl}(2)$		73,0(1)	3
$-\text{Tl}(2)$		87,3(1)	3
$-\text{Tl}(2)$		166,8(1)	3
$-\text{I}(4)$		66,9(1)	3
$\text{Tl}(2)-\text{I}(3)-\text{Tl}(2)$		122,5(1)	3
$-\text{I}(4)$		93,8(1)	3
$\text{I}(4)-\text{Tl}(1)$	3,821(3)		3
$-\text{Tl}(2)$	3,834(3)		3
$-\text{I}(3)$	3,319(7)		1
$-\text{I}(4)$	2,900(8)		1
$\text{Tl}(1)-\text{I}(4)-\text{Tl}(1)$		97,3(1)	3
$-\text{Tl}(2)$		68,1(1)	3
$-\text{Tl}(2)$		88,4(1)	3
$-\text{Tl}(2)$		164,9(1)	3
$-\text{I}(3)$		60,1(1)	3
$-\text{I}(4)$		119,9(1)	3
$\text{Tl}(2)-\text{I}(4)-\text{Tl}(2)$		106,6(1)	3
$-\text{I}(3)$		112,2(1)	3
$-\text{I}(4)$		67,8(1)	3
$\text{I}(3)-\text{I}(4)-\text{I}(4)$		180	1

Diskussion

Während im $\text{Tl}_6\text{PbI}_{10}$ die statistische Verteilung der Pb -Atome noch in dem Sinne zu diskutieren war, daß einer $\text{Pb}-\text{Pb}$ -Paarbildung möglichst ausgewichen wird, ist dieses Argument bei $\text{Tl}_6\text{Ag}_2\text{I}_{10}$ nicht mehr anwendbar. Wegen der vollständigen Besetzung der Oktaederlücken sind in dieser Struktur Ag_2 -Paare zwingend vorhanden. Der Abstand $\text{Ag}-\text{Ag} = 2,98$ Å ist nur wenig größer als im metallischen Silber (2,88 Å) und praktisch gleich lang wie die kurzen $\text{Ag}-\text{I}$ -Abstände. Für eine kovalente Bin-

dung Ag-Ag im Sinne einer Gruppe Ag_2^+ bzw. Ag_2^{2+} . fehlen jedoch die Bindungselektronen, wenn man an der Beschreibung $(\text{Ti}^+)_6(\text{Ag}^+)_2(\text{I}^-)_6(\text{I}_4)^{2-}$ festhält (vgl. $\text{Ti}_6\text{PbI}_{10}$).

Obwohl $\text{Ti}_6\text{Ag}_2\text{I}_{10}$ isotyp ist mit $\text{Ti}_6\text{PbI}_{10}$ unterscheiden sich die Bindungslängen innerhalb der I_4 -Gruppen deutlich voneinander. Während im $\text{Ti}_6\text{PbI}_{10}$ die Iodatome mit 3,2 Å, 3,1 Å und 3,2 Å [1, 2] nahezu regelmäßige Abstände aufweisen, sind die I-I-Bindungslängen von 3,32 Å, 2,90 Å und 3,32 Å beim $\text{Ti}_6\text{Ag}_2\text{I}_{10}$ vergleichbar mit denen anderer Polyiodide mit I_4^{2-} -Anionen. So betragen im $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{I}_4$ [7, 8] und $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{I}_3\text{I}_4$ [7] die Bindungsabstände innerhalb der I_4 -Gruppe 3,34 Å, 2,80 Å und 3,34 Å bzw. 3,32 Å, 2,76 Å und 3,32 Å.

Die beiden zentralen I-Atome I(4) der Polyanionen I_4^{2-} zeigen jedoch wie in $\text{Ti}_6\text{PbI}_{10}$ einen ungewöhnlichen hohen Temperaturfaktor parallel zur c-Achse ($U_{33} = 0,053 \text{ Å}^{-2}$, im Vergleich: $U_{11} = U_{22} = 0,013 \text{ Å}^{-2}$), der auf eine Lagefehlordnung hinweist. Die mittlere Auslenkung A aus der berechneten Atomposition läßt sich abschätzen, wenn man einen isotropen Temperaturfaktor von $1/2 (U_{11} + U_{22})$ für die wahre thermische Schwingung annimmt. Es gilt dann $A = \sqrt{U_{33} - 0,5 (U_{11} + U_{22})} = \pm 0,2 \text{ Å}$. Daraus ergeben sich neben der oben diskutierten Anordnung 4 Möglichkeiten für die Anordnung innerhalb der Gruppe (Abb. 3).

Abb. 3. Die gefundenen I-I-Abstände (g) und die 4 Möglichkeiten der Lage der Iodatome innerhalb der I_4 -Kette unter Annahme einer mittleren Auslenkung von $\pm 0,2 \text{ Å}$ der I(4)-Atome.

Fall 1 entspräche einer isolierten I_2 -Molekel (mit sehr kurzem I-I-Abstand), die nur durch van-der-Waals-Wechselwirkung an zwei Iodidionen gebunden ist ($\text{I}_2 \cdot 2 \text{I}^-$). Eine Anordnung mit einem so kurzen Abstand im I_2 -Molekül wurde bisher nicht beobachtet. Im Falle 2 lägen 2 schwach gebundene I_2 -Moleküle mit starker Wechselwirkung untereinander vor. Diese Anordnung könnte für ein paramagnetisches I_4^- -Ion zutreffen. Die Modelle 3 und 4 entsprechen der Anlagerung einer asymmetrischen I_3^- -Gruppe an ein I^- -Ion (I_3I^-). Die Abstände von 2,90 Å und 3,12 Å im I_3^- sind vergleichbar mit denen

in CsI_3 : 2,84 Å und 3,04 Å [9]. Der Abstand von 3,52 Å zwischen I^- und dem endständigen Iod im I_3^- entspricht der Summe von Ionenradius (2,16 Å) und Kovalenzradius (1,35 Å). Dagegen ist der Abstand zwischen I^- und I^- der I_3 -Gruppe mit 3,87 Å bezogen auf den Ionenradius relativ klein. Allerdings sprechen die im Vergleich zum CsI_3 aufgeweiteten Abstände innerhalb der I_3 -Gruppe für eine gewisse Delokalisierung der Ladung über die gesamte I_3 -Gruppe, wodurch dann auch der Abstand von 3,87 Å verständlich wäre. Außerdem weisen die kurzen Abstände zwischen I^- und I_3^- und die zwei Möglichkeiten der Anordnung der beiden Ionen innerhalb des Kanals (Abb. 3, Fall 3 + 4) darauf hin, daß starke Wechselwirkungen zwischen I_3^- und I^- bestehen müssen. Die Strukturen 1, 3 (und 4) sind als Varianten eines Polyanions I_4^{2-} aufzufassen. Nur diese passen in die für die Verbindungen $\text{Ti}_6\text{PbI}_{10}$ und $\text{Ti}_6\text{Ag}_2\text{I}_{10}$ bisher gewählte Interpretation, nach der es sich um Verbindungen von Ti^{1+} , Pb^{2+} und Ag^+ handelt. Die Struktur 2 ermöglicht grundsätzlich eine andere Betrachtung. Hier wären zwei I_2 -Moleküle über ihre antibindenden σ_p^* -Zustände unter Aufnahme nur eines Elektrons miteinander zu einem Polyanion I_4^- verbunden.

Der interessante Aspekt ist, daß nunmehr ein Elektron für die kovalente Bindung in einer Ag_2^+ -Gruppe zur Verfügung stünde. Die Verbindung sollte allerdings dann paramagnetisch sein.

Da die zuletzt genannte Interpretation etwas ungewöhnlich erscheint, wurde eine Deutung der strukturellen Einzelheiten durch die Berechnung elektrostatischer Gitterpotentiale [10] und durch Vergleich der Maple-Werte [11] verschiedener Ag -Konfigurationen versucht. Auf die Korrelation zwischen der Orientierung der Ag_2 -Paare und derjenigen der I_4 -Gruppen wurde schon hingewiesen (Abb. 2). Zur Berechnung wurden die Positionen von Ti , I(1), I(2) und I(3) mit den Punktladungen $z = +1$ bzw. $z = -1$ belegt. Der Lageparameter für I(3) wurde zusätzlich zwischen $z = 0,39$ und $z = 0,50$ variiert.

Praktisch unabhängig von der Wahl des Parameters $0,39 \leq z(\text{I}(3)) \leq 0,50$ liegt das ausgesprochen flache Maximum der Gitterenergie Maple bei $z(\text{Ag}) = 0,375 + \epsilon$. Die Abweichung ϵ hängt von $z(\text{I}(3))$ ab, überschreitet aber nicht den Betrag 0,005. Für die experimentell bestimmten Parameter $z(\text{Ag}) = 0,388$ und $z(\text{I}(3)) = 0,394$ ist Maple = 1312 kcal/mol $\triangleq$ 5489 kJ/mol um nur 3 kcal/mol kleiner als für den Idealparameter $z_1(\text{Ag}) = 3/8$. Man kann also die

Richtung der Abweichung ε durchaus mit der Verteilung der Punktladungen Ti^+ und I^- erklären. Der Betrag von ε entspricht nicht dem Maple-Maximum, jedoch ist die Abweichung Δ (Maple) so klein, daß sie durch nicht elektrostatische Wechselwirkungen leicht aufzubringen ist.

Ein sehr interessanter Aspekt dieser Struktur ergibt sich, wenn man die Ag^+ -Ionen als Kolonne äquidistanter Atome ($\Delta z = 1/4$) durch den Kanal bewegt. Dabei liegt ganz überraschend das Maple-Maximum bei $z = 1/4$ ($\text{KZ} = 3$ für Ag^+) und das Minimum bei $z = 3/8$ ($\text{KZ} = 6$ für Ag^+). Die Lage des Maximums entspricht den Positionen von

$\text{Au}(1)$, $\text{Au}(11)$, $\text{Au}(2)$ und $\text{Au}(22)$ in der Struktur von $\text{Ti}_6\text{Au}_2\text{I}_{10}$ [12] und das Minimum der hier diskutierten Ag -Verbindung. Die Energieunterschiede sind durch den flachen Potentialverlauf klein (1331 bzw. 1312 kcal/mol; Δ (Maple) = 19 kcal/mol). Der Bewegung solcher äquidistanter Ionenreihen würde also aus elektrostatischen Gründen nur geringen Widerstand entgegengesetzt werden.

Herrn Prof. Dr. H. G. von Schnering sind wir für anregende Diskussionen und seine Hilfe bei der Berechnung der elektrostatischen Gitterpotentiale zu großem Dank verpflichtet.

-
- [1] A. Rabenau, H. Schulz und W. Stoeger, *Naturwissenschaften* **63**, 245 (1976).
 - [2] W. Stoeger, H. Schulz und A. Rabenau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **432**, 5 (1977).
 - [3] A. Rabenau und H. Rau, *Inorg. Synth.* **14**, 160 (1973).
 - [4] J. Brice, *The Growth of Crystals from Liquids*, S. 4–5, North Holland Publ. Co. Amsterdam, London 1973; E. Schönherr, in L. Genzel (Herausg.): *Die feste Materie*, S. 277 ff., Umschau Verlag, Frankfurt a. M. 1973.
 - [5] H. Hirsch, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1318.
 - [6] H. G. v. Schnering, *Naturwissenschaften* **53**, 359 (1966).
 - [7] K. F. Tebbe, *Habilitationsschrift*, Münster 1975.
 - [8] E. Dubler und L. Linowsky, *Helv. Chim. Acta* **58**, 2604 (1975).
 - [9] J. Rusink, W. Swen-Walstra und T. Mighelsen, *Acta Crystallogr. B* **28**, 1331 (1972).
 - [10] H. G. v. Schnering, Rechenprogramm MADKUG unveröffentlicht.
 - [11] R. Hoppe, *Adv. Fluorine Chem.* **6**, 387 (1970).
 - [12] W. Stoeger und A. Rabenau, in Vorbereitung.