Die Kristallstruktur des Cyano-Elpasoliths $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CsFe}(\text{CN})_6$

The Crystal Structure of the Cyano Elpasolite $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CsFe}(\text{CN})_6$

D. Babel*

Sonderforschungsbereich 127 (Kristallstruktur und Chemische Bindung) und Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Z. Naturforsch. **37b**, 1534–1539 (1982); eingegangen am 11. August 1982

Crystal Structure, Elpasolite, Hexacyanoferrate(III)

The crystal structure of the cubic compound $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CsFe}(\text{CN})_6$ was determined by X-ray methods: $a = 2527.4(6)$ pm, space group $\text{Fd}3\text{c}$, $Z = 32$, $R_g = 0.028$ (260 independent single crystal reflections). The resulting distances within the practically undistorted $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ -octahedron are $\text{Fe}-\text{C} = 193.4(6)$ and $\text{C}-\text{N} = 115.7(7)$ pm. Compared to the ideal elpasolite structure of space group $\text{Fm}3\text{m}$, $Z = 4$, the octahedra are rotated by 7.4° through their 3 axis. This is discussed as caused by steric requirements of the tetramethylammonium groups ($\text{N}-\text{C} = 148.4(10)$ and $149.1(38)$ pm, resp.). Three quarters of them, of which also the hydrogen positions could be located, are well oriented. The remaining quarter shows orientational disorder to approach similar contact distances as the other $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ ion exhibits between the methyl groups and the nitrogen ends of the anions.

Einleitung

Vor einiger Zeit berichteten wir über die Tetramethylammonium-Verbindungen $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CsM}(\text{CN})_6$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$) [1], die mit den schon länger bekannten Cäsium-Lithium-Verbindungen $\text{Cs}_2\text{LiM}(\text{CN})_6$ [2, 3] die Klasse der kubischen Cyanoelpasolithe bilden. Diese Einstufung basierte für die Tetramethylammonium-Verbindungen auf röntgenographischen Pulveruntersuchungen [1]. Um Zweifel bezüglich der wahren Zellsymmetrie dieser Verbindungen zu beheben und genaue Bindungslängen zu gewinnen, waren wir an einer vollständigen Einkristallstrukturbestimmung interessiert, die auch die Frage der Orientierung und möglichen Fehlordnung der tetraedrischen Kationen klären sollte. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung an Einkristallen der Eisenverbindung $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CsFe}(\text{CN})_6$ werden hier mitgeteilt und diskutiert.

Experimentelles

Präparative Angaben

Die Darstellung und Analyse von Pulverproben wurde an anderer Stelle beschrieben [1]. Einkristalle von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CsFe}(\text{CN})_6$ erhielten wir beim langsamen Einengen stöchiometrisch zusammengesetzter Lösungen von 2 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_3\text{Fe}(\text{CN})_6$: 1 Cs_2CO_3 . Das als Ausgangsprodukt verwendete Komplexsalz $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ wurde zuvor in Substanz hergestellt, indem eine Lösung von $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ über einen Kationenaustauscher zu einer übersättigten 25-proz. $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ -Lösung getropft wurde.

Röntgenographische Untersuchung und Datensammlung

Die Röntgenpulveraufnahme zerriebener Einkristalle der Verbindung $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CsFe}(\text{CN})_6$ ließ sich in Übereinstimmung mit unseren früheren Angaben [1] kubisch flächenzentriert mit $a' = 1263,7(3)$ pm indizieren. Nur ein schwacher Reflex ($d_{\text{gef}} = 265,1$ pm), der schon früher beobachtet und hexagonal (als 226 [1]) indiziert worden war, ließ sich so nicht erfassen.

Gegen eine hexagonale Indizierung spricht aber die Beobachtung optischer Isotropie bei den Einkristallen. Durch Präzessionsaufnahmen zeigte sich dann, daß die kubische Gitterkonstante auf $a = 2a' = 2527,4(6)$ pm verdoppelt werden muß und der erwähnte schwache Reflex der Pulveraufnahme als 931 zu indizieren ist ($d_{\text{ber}} = 264,9$ pm). Es ist der stärkste innerhalb einer Gruppe schwacher Überstrukturreflexe uuu ($u = \text{ungerade}$), die nur auf den Einkristallaufnahmen zu erkennen sind. Alle starken Reflexe waren vom Typ ggg ($g = \text{gerade}$). Da gemischt indizierte Reflexe nicht beobachtet wurden, ist auch für die vergrößerte kubische Zelle die Flächenzentrierung erfüllt.

Zur Intensitätsmessung wurden auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 (ENRAF-NONIUS) 2062 Reflexe ggg und uuu registriert, wobei innerhalb einer Achtelkugel ein Meßbereich von je 0 bis 24 für h, k, l und $0-20^\circ$ für θ vorgegeben wurde (graphitmonochromatisierte $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, ω -scan mit einer scan-Breite von $(0,8 + 0,35 \tan \theta)^\circ$).

Von den gemessenen Reflexen wurden 1151 mit Werten $F_0^2 < \sigma(F_0^2)$ als nicht beobachtet gewertet. Darunter befanden sich 350 Reflexe des Typs

hhl mit $l, (h) \neq 2n$ bzw.
 okl ($k, l = 2n$) mit $k + l \neq 4n$

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. Babel.
0340-5087/82/1200-1534/\$ 01.00/0

Eine Inspektion der Meßwerte ergab, daß auch alle 52 übrigen Reflexe dieser Gruppen unterhalb der Schwelle $F_0^2 \approx 3\sigma(F_0^2)$ lagen und die meisten von ihnen (48 Reflexe) sogar nur mit $F_0^2 < 2\sigma(F_0^2)$ registriert worden waren. Dies berechtigt dazu, die 402 Reflexe der genannten Art als systematisch ausgelöscht zu betrachten. Damit erfüllt der untersuchte Einkristall von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CsFe}(\text{CN})_6$ die Auslöschungsbedingungen für die höchstsymmetrische kubisch flächenzentrierte Raumgruppe $\text{Fd}3\text{c}$ (Nr. 228) [4]. Dagegen kristallisieren die bisher bekannten kubischen Elpasolithe in der Raumgruppe $\text{Fm}3\text{m}$ (Nr. 225) [2, 5–7].

Die verbliebenen 859 Reflexe mit $F_0^2 \geq \sigma(F_0^2)$ wurden zu einem Datensatz von 322 symmetrieäquivalenten Reflexen gemittelt ($R = 3,15\%$). Von diesen wurden 260 für die endgültigen Strukturrechnungen verwendet, nachdem 58 Reflexe mit $F_0 < 2\sigma(F_0)$ und 4 weitere Reflexe eliminiert worden waren, die bei den symmetrieäquivalenten Meßwerten und bei den Verfeinerungsrechnungen größere Diskrepanzen zeigten.

Die erforderlichen Rechnungen wurden auf dem Rechner Telefunken TR 440 des Rechenzentrums der Universität Marburg durchgeführt. Zur Datenreduktion wurde das Programm STRUX [8], zur Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix das System SHELX-76 [9] benutzt. Als Atomformfaktoren dienten die Werte für die neutralen Atome in parametrisierter Form [10]. Anomale Dispersion [11] wurde berücksichtigt; auf eine Absorptions- und Extinktionskorrektur konnte verzichtet werden.

Strukturbestimmung

Ausgehend von der Elpasolithstruktur in der Raumgruppe $\text{Fm}3\text{m}$ ergibt sich ein Modell für die Überstruktur in der Raumgruppe $\text{Fd}3\text{c}$ durch die Besetzung folgender Punktlagen:

	$\text{Fm}3\text{m}$ ($Z=4$)	$\text{Fd}3\text{c}$ ($Z=32$)
Cs	4b) $1/2, 1/2, 1/2$	32b) $1/4, 1/4, 1/4$
Fe	4a) o, o, o	32c) o, o, o
CN^-	24e) x, o, o	C1, N1 192h) x, y, z
N von NMe_4^+	8c) $1/4, 1/4, 1/4$	N2 16a) $1/8, 1/8, 1/8$ N3 48d) $7/8, 1/8, 1/8$
C von CH_3	32f) x, x, x	C2 64e) x, x, x C3 192h) x, y, z

Die isotrope Verfeinerung des so für die Raumgruppe $\text{Fd}3\text{c}$ aufgestellten Modells mit trial-Parametern, die aus der Verwandtschaft mit der Grundstruktur in $\text{Fm}3\text{m}$ und aus Abstandsbetrachtungen abgeleitet wurden, führte bereits zu Werten von $R \approx 15\%$. Dabei zeigte sich, daß die Anionen von

der Kantenlage (Startwerte $y = z = 0$) signifikant ausgelenkt sind. Auch für die Kohlenstoffatome C2 und C3 der beiden $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ -Kationen ergab sich eine Auslenkung von der zunächst angenommenen speziellen Lage, die entsprechend einer Orientierung der Tetraederachsen entlang den Würfel diagonalen gewählt wurde. Weil die Position 64e für das Atom C2 mit einer solchen Auslenkung nicht vereinbar ist, nahmen sowohl der Lageparameter x als auch der isotrope Temperaturfaktor U dieses Atoms in der ersten Rechnung unsinnige Werte an. Dies änderte sich, nachdem in der Folge auch das Atom C2 von seiner speziellen (64e) auf die allgemeine Lage (192h) gesetzt wurde, in der es sich allerdings – im Gegensatz zum Atom C3 – statistisch auf drei äquivalente Positionen verteilen muß.

Nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für die Metall- und Cyanidionen konnten die sich in Differenzfouriersynthesen weiterer Rechnungen abzeichnenden stärksten Maxima den Wasserstoffatomen H31, H32 und H33 der Methylgruppe des Atoms C3 zugeordnet werden. Die bei der Verfeinerung dieser H-Atome resultierenden Lageparameter wurden jedoch anschließend z.T. noch korrigiert, um größere Abweichungen von Bindungslängen $\text{C-H} = 100 \text{ pm}$ und vom Tetraederwinkel auszugleichen. Die Lokalisierung der Wasserstoffatome am C2-Atom der fehlgeordneten $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ -Gruppe ist dagegen nicht gelungen. Obwohl ohne signifikanten Einfluß auf den R -Faktor wurden jedoch auch diese H-Atome an C2 berücksichtigt. Wenn sie nämlich weggelassen werden, ergeben sich deutlich zu große N2–C2-Abstände, während durch ihre Einbeziehung innerhalb der Standardabweichungen übereinstimmende Abmessungen für die beiden Tetramethylammonium-Gruppen in der Struktur von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CsFe}(\text{CN})_6$ resultieren (s. Tab. II).

In Tab. I sind die Ergebnisse für die Atomparameter zusammengestellt. Wie ersichtlich, ergeben sich für die Atome C2 und C3 weitgehend analoge Ortskoordinaten, die bezüglich der y, z -Ebene fast spiegelbildlich sind. Dieser Beziehung entsprechend wurden aus den – lokalisierbaren – Lagen der Atome H31, H32 und H33 die angegebenen – nicht lokalisierbaren – Positionen H21, H22 und H23 für die H-Atome an C2 abgeleitet. Die schließlich erreichten Werte für die R -Faktoren sind mit in Tab. I aufgenommen, ebenso der für den verwendeten Gewichtungsfaktor $w = k/\sigma^2(F_0)$ verfeinerte

Tab. I. Resultierende Parameter für die Atome in der Struktur von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CsFe}(\text{CN})_6$, $a = 2527,4(6)$ pm, Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{c}$. Die Temperaturfaktoren beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$ mit U_{ij} in 10^{-4} m². Für die Wasserstoffatome und die fehlgeordneten Atome C2 wurden die angegebenen isotropen Werte festgehalten.

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs (32b)	1/4	1/4	1/4	278(4)	$= U_{11}$	$= U_{11}$	45(7)	$= U_{23}$	$= U_{23}$
Fe (32c)	0	0	0	216(6)	$= U_{11}$	$= U_{11}$	-91(13)	$= U_{23}$	$= U_{23}$
C1 (192h)	0,0761(2)	-0,0053(4)	0,0060(4)	337(35)	319(56)	278(57)	21(57)	-26(57)	72(60)
N1 (192h)	0,1216(2)	-0,0094(3)	0,0086(3)	401(49)	621(62)	454(55)	197(50)	146(60)	217(64)
N2 (16a)	1/8	1/8	1/8	642(119)					
C2 (192h/3)	0,0941(19)	0,1151(18)	0,1743(15)	800					
H21 (192h/3)	0,0690	0,1430	0,1800	800					
H22 (192h/3)	0,0701	0,0793	0,1609	800					
H23 (192h/3)	0,1150	0,1000	0,2040	800					
N3 (48d)	-1/8	1/8	1/8	185(30)					
C3 (192h)	-0,0899(5)	0,1150(4)	0,1710(5)	803(88)	631(57)	722(83)	165(56)	-419(67)	-38(68)
H31 (192h)	-0,0698	0,1478	0,1768	800					
H32 (192h)	-0,0672	0,0825	0,1596	800					
H33 (192h)	-0,1120	0,1030	0,2030	800					

$R = \Sigma D / \Sigma |F_o| = 0,0545$, $R_g = [\Sigma w D^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2} = 0,0277$ für 260 unabhängige Reflexe mit $F_o \geq 2\sigma(F_o)$, $D = ||F_o| - |F_c||$, $w = k/\sigma^2(F_o)$, $k = 3,5883$.

Tab. II. Interatomare Abstände und Winkel in der Struktur von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CsFe}(\text{CN})_6$.

	Abstände [pm]				Winkel [°]
Fe-C1	6 ×	193,4(6)			89,8/90,2(5)
C1-N1		115,7(7)			178,3(9)
Cs-N1	6 ×	326,2(6)			168,6(5)
N1-N1		427,6/492,2(9)	je 3 ×		81,9/98,0(3)
		463,8(9)	je 6 ×		90,6(3)
N2-C2		149,1(38)		N2-C2-Cs	142,2(55)
-N1	12 ×	449,4(8)		-N1	159,4(70)
a $\sqrt{2}/8$		446,8		N3-C3-Cs	144,5(15)
N3-C3		148,4(10)		-N1	161,0(19)
-N1	4 ×	414,6(8)		C3-N3-C3	106,7(11)
	4 ×	446,6(8)			110,9(6)
	4 ×	479,1(8)			
C2-N1		306,8/367,9/398,3(44):	Mittelwert 357,6 pm		
C3-N1		336,3/359,6/371,5 (15):	Mittelwert 355,8 pm		

Wert k. Auf eine Wiedergabe der zugehörigen Strukturdatenliste wird verzichtet; sie kann auf Wunsch vom Autor zur Verfügung gestellt werden.

Ergebnisse und Diskussion

In Tab. II sind die interatomaren Abstände und Winkel für die Struktur von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CsFe}(\text{CN})_6$ zusammengestellt. Abb. 1 veranschaulicht die Struktur der Verbindung in Form der zwei ungleichen Teilwürfel (je 1/64 der Elementarzelle), die um die beiden kristallographisch verschiedenen $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ -Kationen mit den Atomen N2 und N3 als Zentren angeordnet sind.

Die 16 Teilwürfel der 1. Art (um N2, rechts in Abb. 1) bilden für sich ein I-Gitter, sind also so über

die Elementarzelle verteilt, daß sie mit allen ihren Flächen nur an Würfeln der 2. Art (um N3, links in Abb. 1) grenzen. Nur in dieser zweiten Würfelsorte, von denen die Elementarzelle 48 enthält, liegt die Orientierung der Tetramethylammonium-Ionen fest. Das wird offensichtlich dadurch bewirkt, daß von den Kanten dieser Würfel vier der zwölf Cyanidliganden in Richtung auf das Zentrum N3 (Punktsymmetrie $\bar{4}$) ausgelenkt sind und das zugehörige $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ -Tetraeder gewissermaßen einklemmen. In bezug auf das Zentrum N2 (Punktsymmetrie 23) der ersten Würfelsorte weist dagegen die Auslenkung aller zwölf Liganden nach außen, so daß hier umgekehrt eine Aufweitung eintritt, die mit einer Fehlordnung der betreffenden Tetramethylammonium-Ionen einhergeht.

Tab. III. Vergleich der Oktaederabmessungen in Eisen(III)cyanokomplexen $A_2BFe(CN)_6$. Für die nichtkubischen Verbindungen sind für die Abstände Mittelwerte, für die Standardabweichungen (σ) Höchstwerte angegeben.

	Raumgruppe	Z	$V/Z \cdot 10^{24} [cm^3]$	Fe-C [pm]	C-N [pm]	Literatur
$K_3Fe(CN)_6$	P 2 ₁ /c	2	293,7	195,0(19)	114,3(26)	[12]
$Cs_2LiFe(CN)_6$	Fm 3m	4	295,3	192,6(3)	114,8(5)	[2]
$Cs_2NaFe(CN)_6$	P 2 ₁ /n	2	317,3	192,7(11)	114,7(15)	[13]
$Cs_2KFe(CN)_6$	P 2 ₁ /n	2	346,9	192,7(7)	114,8(10)	[14]
				192,5(11)	115,4(17)	[13]
$[N(CH_3)_4]_2CsFe(CN)_6$	Fd 3c	32	504,5	193,4(6)	115,7(7)	d. A.

Abb. 1. Die beiden charakteristischen Teilwürfel der Struktur von $[N(CH_3)_4]_2CsFe(CN)_6$. Das Zentrum des vollständig gezeichneten $Fe(CN)_6^{3-}$ -Oktaeders markiert den Ursprung der Elementarzelle. Die Atome sind durch ihre thermischen Schwingungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) dargestellt. Nur für das NC_4 -Gerüst der fehlgeordneten Tetramethylammonium-Gruppe (rechts) und die Wasserstoffatome der festliegenden (links) wurden willkürliche Kugelgrößen gewählt. Das Stickstoffatom $N1'$ (z , $1/4 - x$, $1/4 - y$) des Anions ist dasjenige im kürzesten Abstand zu den bezeichneten Atomen C2 und C3.

Das skizzierte Auslenkungsmuster der Cyanidliganden kommt durch eine trigonale Verzerrung und eine Drehung der $Fe(CN)_6^{3-}$ -Oktaeder um ihre Zentren (Punktsymmetrie $\bar{3}$) zustande. Die trigonale Verzerrung ist jedoch nicht signifikant: Eine leichte Dehnung deformiert die Winkel zwischen den Oktaederachsen um weniger als die Standardabweichung von 90° (s. Tab. II). Daher kann die aus schwingungsspektroskopischen Untersuchungen stammende Aussage ungestörter O_h -Symmetrie [1] durchaus aufrechterhalten werden. Deutlich ist dagegen die Drehung der Oktaeder relativ zu ihrer fixierten Lage in der Raumgruppe Fm3m der Elpasolithe. Die Rotation beträgt $7,4^\circ$ um die $[111]$ -Richtungen der Zelle und bringt die C1-Atome der Cyanogruppen in Positionen, die $20,4$ pm – einem

Auslenkungswinkel von $6,1^\circ$ entsprechend – abseits der Zellachsen liegen.

Die Zusammenstellung in Tab. III zeigt, daß die für $[N(CH_3)_4]_2CsFe(CN)_6$ resultierenden Atomabstände im $Fe(CN)_6^{3-}$ -Oktaeder innerhalb von 2σ mit den Werten übereinstimmen, die von verwandten Eisenverbindungen $A_2BFe(CN)_6$ bekannt sind. Auch die bei der Tetramethylammonium-Verbindung beobachtete geringfügige Abweichung von der Linearität Fe-C-N (s. Tab. II) findet sich bei den nichtkubischen Vertretern in Tab. III mit vergleichbarer Größe.

Die Stickstoffatome der Cyanoliganden bilden eine verzerrt oktaedrische Koordination um die Cäsium-Ionen (Punktsymmetrie 32). Den Flächen der CsN_6 -Oktaeder gegenüber liegen die Methylgruppen der Tetramethylammonium-Ionen, die aber – vielleicht weil der quartäre Stickstoff seine positive Ladung etwas delokalisiert – mehr auf das nächstliegende Anion, als auf das Cäsium-Kation ausgerichtet sind. Für beide Tetramethylammonium-Ionen der Struktur resultieren dabei ähnliche Winkel N-C...N bzw. N-C...Cs (vgl. Abb. 1 und Tab. II).

Bei der fehlgeordneten Methylgruppe am Zentrum N2 kommt die Abweichung von einer linearen Orientierung N2-C2...Cs durch eine Auslenkung von 73 pm zustande, in der sich die C2-Atome abseits der speziellen Lage $64e$ (x, x, x mit $x \approx 0,159$) befinden. Damit verbunden tritt eine Aufspaltung der Abstände C2...N1 zu den Stickstoffatomen der Anionen ein. Während die spezielle Position auf der dreizähligen Achse äquidistante C...N-Abstände von etwa 342 pm zur Folge hätte, ergeben sich durch die C2-Fehlordnung über die allgemeine Lage 192h ein kürzerer und zwei längere Abstände, deren Mittelwert C2...N1 = 358 pm bemerkenswert gut mit dem mittleren Abstand C3...N1 = 356 pm für die andere Tetramethylammonium-Gruppe über-

einstimmt. Diese Ähnlichkeit im Vergleich zu dem deutlich kleineren Abstand bei „idealer“ Orientierung des tetraedrischen Kations um N2 könnte ein Hinweis darauf sein, daß sterische Behinderungen die Fehlordnung bewirken.

Tatsächlich unterschreitet die oben genannte Äquidistanz die van der Waals-Radiensumme von N-Atom (150 pm) und Methylgruppe (200 pm) [15]. Für C–H...N-Winkel zwischen 150 und 180°, wie sie bei „idealer“ Tetraederorientierung unvermeidlich wären ($3 \times 152^\circ$ bei gestaffelter $N(CH_3)_4^+$ -Konformation), wird sogar eher eine höhere Grenze als diese Summe von 350 pm für den C...N-Abstand beobachtet: z. B. 360 pm bei der $N(CH_3)_4^+$ -Gruppe von N3 (C3–H32...N1 $\approx 173^\circ$), 368 pm in der Struktur von $N(CH_3)_4MnFe(CN)_6 \cdot 8 H_2O$ (C–H...N $\approx 159^\circ$) [16]. Dieselben Strukturbeispiele belegen aber auch, daß kürzere Methyl-C...Ligand-Kontakte möglich sind. Sie setzen aber offenbar voraus, daß die äquatorial ausladende Wasserstoffosphäre der Methylgruppen weniger berührt wird, wie dies der Fall ist, wenn umgekehrt der N–C...Ligand-Winkel zwischen 150 und 180° liegt: C3...N1 = 336 pm (N3–C3...N1 = 161°) bzw. C...O = 334 pm (N–C...O = 165°) [16].

Auf Grund der genannten Beobachtungen nehmen wir an, daß der Übergang von der Raumgruppe Fm3m der Elpasolithe in die Raumgruppe Fd3c der Verbindung $[N(CH_3)_4]_2CsFe(CN)_6$ durch sterische Effekte der Tetramethylammonium-Gruppe bedingt ist. Um optimale Abstandsverhältnisse herzustellen, bewirkt diese zum einen die Drehung der $Fe(CN)_6^{3-}$ -Oktaeder, was immerhin drei Viertel der $N(CH_3)_4^+$ -Ionen in feste Orientierung bringt. Zum anderen verhilft sich das übrige Viertel durch Orientierungsfehlordnung zu einer insgesamt vergleichbaren Umgebung.

Es soll hier allerdings nicht unerwähnt bleiben, daß die Beschreibung der Fehlordnung allein durch Drittelbesetzung der allgemeinen Punktlage mit dem Methylkohlenstoffatom C2 noch mangelhaft ist. Sie genügt nicht, um ein im wesentlichen unver-

zerrtes $N(CH_3)_4^+$ -Tetraeder zu bilden, wie es nach den IR-Spektren zweifellos vorliegt [1]. Dazu ist zusätzlich eine Teilbesetzung auch der erwähnten speziellen Position auf der dreizähligen Achse mit C2 anzunehmen. Außerdem ist wahrscheinlich das Stickstoffatom N2 dieser Tetramethylammonium-Gruppe ebenfalls an der Fehlordnung beteiligt, indem es aus seiner zentralen Lage (16a) geringfügig in Richtung einer 64e-Position herausrückt. Der sehr viel höhere Temperaturfaktor des Atoms N2 im Vergleich zu dem des Zentrums N3 der festliegenden $N(CH_3)_4^+$ -Gruppe stützt eine solche Annahme. Entsprechende Modellrechnungen bringen zwar noch Verbesserungen der *R*-Faktoren, aber auch stärkere Parameterkorrelationen, während die Koordinaten der übrigen Atome unverändert bleiben. Daher wurde von einer besseren Erfassung der Fehlordnung abgesehen, bevor nicht noch weitere Untersuchungen vorliegen, die – auch für tiefere Temperaturen – geplant sind.

Derartige Untersuchungen erscheinen auch für die Verbindung $[N(CH_3)_4]_2TeBr_6$ angebracht. Sie kristallisiert ebenfalls in der Raumgruppe Fd3c [17] und verhält sich zur $[N(CH_3)_4]_2CsFe(CN)_6$ -Struktur, wie in der Raumgruppe Fm3m der K_2PtCl_6 -Typ zur Elpasolith-Struktur [5]. Unabhängige Strukturverfeinerungen von Abriel [18] haben für die Tellurverbindung ergeben, daß auch hier eine zum Eisencyanokomplex analoge Fehlordnung für ein Viertel der Tetramethylammonium-Ionen vorliegt. Die alternative Beschreibung mit speziellen Methylpositionen führt zu überhöhten Temperaturfaktoren [17].

Für präparative Arbeiten und die Herstellung der Einkristalle danke ich Frau H. Henkel und Herrn cand. chem. A. Jung. Bei der Datensammlung und den Strukturrechnungen waren mir die Herren Dr. W. Massa, G. Baum und cand. chem. R. Schmidt in dankenswerter Weise behilflich. Für die Unterstützung durch Sachmittel danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

- [1] W.-D. Griebler und D. Babel, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1549.
- [2] B. I. Swanson und R. R. Ryan, *Inorg. Chem.* **12**, 283 (1973).
- [3] R. R. Ryan und B. I. Swanson, *Inorg. Chem.* **13**, 1681 (1974).

- [4] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. 1, Birmingham 1969.
- [5] D. Babel, *Structure and Bonding* **3**, 1 (1967).
- [6] D. Babel, R. Haegele, G. Pausewang und F. Wall, *Mater. Res. Bull.* **8**, 1371 (1973).
- [7] W. Massa, *Habilitationschrift*, Marburg 1982.

- [8] U. Müller, W. Massa und R. Schmidt, STRUX, Programmsystem zur Aufbereitung von Diffraktometerdaten, Marburg 1979.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for crystal structure determination, Cambridge 1976.
- [10] D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr. A **24**, 321 (1968).
- [11] D. T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).
- [12] N. G. Vannerberg, Acta Chem. Scand. **26**, 2863 (1972).
- [13] St. R. Fletcher und T. C. Gibb, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 309.
- [14] R. Haegele, W. Verscharen und D. Babel, Z. Naturforsch. **30b**, 462 (1975), sowie R. Haegele, unveröffentlichte Arbeiten (1976).
- [15] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 245.
- [16] D. Babel und W. Kurtz, Proceedings of the Second European Conference on Solid State Chemistry, Veldhoven 1982, im Druck.
- [17] R. W. Berg und K. Nielsen, Acta Chem. Scand. A **33**, 157 (1979).
- [18] W. Abriel, unveröffentlichte Arbeiten, Regensburg und Marburg 1982.