Polymorphie von $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$

Polymorphism of $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$

Klaus Zimmermann und Gerhard Thiele*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität,
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Z. Naturforsch. **42b**, 818–824 (1987); eingegangen am 4. März 1987

Thallium, Bromothallate, Crystal Structure, Raman Spectra

$\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$, which has been synthesized either by heating a 3:2 mixture of CsBr/TlBr with bromine in a closed system or by reaction of these components in aqueous solutions, shows dimorphism. The phase transition (170 °C) was characterized by thermal analysis and X-ray diffraction. The low temperature modification $\alpha\text{-Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$ crystallizes in the monoclinic space group $\text{P}2_1/m$ ($a = 964.98(9)$, $b = 779.49(7)$, $c = 1382.16(13)$ pm, $\beta = 92.68(1)^\circ$, $Z = 2$). The structure is built up from TlBr_6 octahedra linked by sharing vertices to chains and isolated TlBr_4 tetrahedra. The high temperature modification $\beta\text{-Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$ represents the undistorted trigonal $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ -type structure ($a = 796.80(8)$, $c = 982.98(15)$ pm).

Einleitung

Im Zusammenhang mit einer systematischen Untersuchung von Halogenothallaten(III) studierten wir auch die im System CsBr/TlBr_3 auftretenden Phasen. Neben dem kubischen Hydrat $\text{CsTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1] und dem trimorphen CsTlBr_4 [2], über die in vorangegangenen Arbeiten berichtet wurde, konnten durch Kristallisation aus wäßrigen Lösungen das Pentabromothallat(III) Cs_2TlBr_5 [3] und das Enneabromodithallat(III) $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$ isoliert werden. An dieser Stelle soll über das thermische Verhalten und Strukturanalysen von $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$ berichtet werden.

Die Tricäsiumenneahalogenodithallate $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{X}_9$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) wurden bereits im Jahre 1895 analytisch charakterisiert [4]. Bei der Röntgenstrukturanalyse der Chlorverbindung [5] im Jahr 1935 trat zutage, daß im Kristall flächenverknüpfte Tl_2Cl_9 -Oktaederpaare vorliegen. Über Ergebnisse von Strukturuntersuchungen an $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$ sind in der Literatur keine detaillierten Angaben zu finden. Aus den Ergebnissen von Röntgenbeugungsuntersuchungen an Bromothallatkomplexen in Lösungen und aus dem Vergleich der Schwingungs- und der ^{205}Tl -NMR-Spektren von $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Cl}_9$ und $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$ wurde geschlossen, daß in beiden Verbindungen Tl_2X_9 -Baugruppen vorliegen [6].

Darstellung und Charakterisierung

Zur Darstellung von $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$ wurde ein Gemisch von 2,5 mmol (711 mg) TlBr und 3,75 mmol (798 mg) CsBr mit einem geringen Überschuß an Br_2 (ca. 0,15 ml) in einer verschlossenen Glasampulle bei 400 °C zur Reaktion gebracht. Einkristalline Proben konnten besser durch Umsetzung der Edukte in wäßrigen Lösungen und anschließender isothermer Verdampfung des Lösungsmittels erhalten werden. Dabei wurde nach der Methode von Pratt [4] vorgegangen, indem einer wäßrigen Lösung von TlBr_3 mit bekannter Konzentration die äquimolare Menge CsBr zugesetzt wurde. Die Analysendaten Tl 26,63% (ber. 26,77%), Cs 26,21% (ber. 26,12%) und Br 47,16% (ber. 47,11%) bestätigten die Zusammensetzung $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$.

Die thermischen Untersuchungen (DTA, DSC, Guinierdiagramme, Raman-Spektren vgl. Tab. IV) ergaben, daß die Raumtemperaturmodifikation $\alpha\text{-Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$ bei ca. 170 °C in einer enantiotropen Phasenumwandlung in $\beta\text{-Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$ übergeht, welches bei ca. 360 °C unzersetzt schmilzt. Da bei der Phasentransformation die aus der Schmelze gebildeten Einkristalle in Viellinge überführt werden, konnten für Einkristalluntersuchungen nur die aus Lösung gezüchteten Kristalle Verwendung finden.

Strukturbestimmung von $\alpha\text{-Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$

Filmaufnahmen des reziproken Gitters deuteten zunächst auf eine primitive orthorhombische Zelle hin (Gitterkonstanten: $a = 785$ pm, $b = 1723$ pm,

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Thiele.

$c = 2321$ pm), für die ein Inhalt von 6 Formeleinheiten $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$ berechnet wurde. Ungewöhnliche Auslöschungsbedingungen ($0k0$ nur mit $k = 3n$, $00l$ nur mit $l = 6n$ vorhanden) und polarisationsmikroskopische Untersuchungen führten jedoch zu dem Ergebnis, daß es sich bei den aus Lösung gezüchteten Kristallen ausnahmslos um Zwillinge von monoklinen Individuen handelte, die systematisch nach dem Ebenengesetz ($10\bar{1}$) verwachsen waren. Um Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, mußten plättchenförmige Zwillinge unter dem Mikroskop mechanisch in ihre Individuen zerlegt werden. Mit einem auf diese Weise präparierten Kristall konnten Bestimmungen der Zellabmessungen und der Raumgruppe durchgeführt und die Reflexintensitäten am Einkristalldiffraktometer gemessen werden. Das Volumen der neuen, monoklinen Zelle der Symmetrie $P2_1/m$ bzw. $P2_1$ betrug ein Drittel der beim Zwillingskristall gefundenen. Der erhaltene Datensatz war von schlechter Qualität und die Absorptionskorrektur infolge der bei der mechanischen Trennung entstehenden unregelmäßigen Kristallform außerordentlich schwierig. Bei der Entwicklung des Strukturmodells versagten direkte Methoden [7, 8] und auch die Pattersonsynthese war infolge von Pseudosymmetrie wenig aussagekräftig. Schließlich gelang es jedoch, über die aus der Metrik erkennbaren Beziehungen zum trigonalen $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ -Typ (RG $P\bar{3}m$) [9], ein Modell zu entwickeln.

Nachdem die aus den Gruppe-Untergruppe-Beziehungen für die Metallatome abgeleiteten Lageparameter in die Berechnungen eingeführt wurden, konnten durch Folgen von Fouriersynthesen und Least-Squares-Verfeinerungen auch die Lagen von 7 kristallographisch unterschiedlichen Br-Atomen ermittelt werden. Dabei wurden bis auf die beiden Atome BrX3 (vgl. Tab. II) alle Atome in der näheren Umgebung der vom Aristotyp her bekannten Positionen gefunden. Lediglich BrX3 zeigte eine Verschiebung in y -Richtung um $1/4$, mit der bemerkenswerten Konsequenz, daß in dem Strukturmodell die oktaedrische Koordination von Ti2 in eine tetraedrische überführt wurde. Die Verfeinerung ergab nun ein befriedigendes Konvergenzverhalten und führte zu einem R -Wert von 5%. Lediglich für die bereits angeführte Lage BrX3 auf einer Spiegelebene bei $y = 1/4$, für die infolge der trigonalen Pseudosymmetrie sehr spezielle Koordinaten anzunehmen waren ($x \approx 0$, $y = 1/4$, $z \approx 0$) wurde für den Koeffizienten U_{22} des anisotropen Temperaturfaktors ein ungewöhnlich

großer Wert berechnet. Bei Einführung eines Splitmodells wurden diese Br-Atome um 31 pm aus den Positionen auf der Spiegelebene verschoben. Alle Versuche, Modelle einer geordneten Überstruktur in der azentrischen Raumgruppe $P2_1$ zu entwickeln, scheiterten jedoch an zu großen Kopplungen bei den mit der y -Richtung korrelierten Parametern und den starken Korrelationen zwischen im zentrischen Modell symmetrieäquivalenten Br-Atomen. Auch Rechnungen, die auf der Annahme eines Inversionszwillings basierten [10], brachten kein befriedigendes Ergebnis. Nachdem sich aufgrund des thermischen Verhaltens der Verbindung die gefundenen Splitpositionen für BrX3 durchaus auch durch Annahme eines dynamischen Platzwechsels oder mit dem Vorliegen einer statisch statistischen Fehlordnung erklären lassen, wurde das Modell der Struktur endgültig in der zentrischen Raumgruppe $P2_1/m$ verfeinert. Alle Berechnungen wurden unter Verwendung des Programmsystems SHELX 76 [8] durchgeführt. Die Kristalldaten sowie die Orts- und Temperaturparameter sind in den Tabn. I und II zusammengefaßt. Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52430, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. I. Kristalldaten von $\alpha\text{-Cs}_3\text{Ti}_2\text{Br}_9$ und Angaben zur Strukturrechnung.

Relative Molmasse	1526,64
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m - C_{2h}^2$ (Nr. 11)
Zellabmessungen	$a = 964,98(09)$ pm $b = 779,49(07)$ pm $c = 1382,16(13)$ pm $\beta = 92,68(1)^\circ$
Zellvolumen	$V = 1038,51 \cdot 10^6$ pm ³
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 2$
Dichten	$d_{\text{exp}} = 4,88$ g/cm ³ $d_{\text{ber}} = 4,88$ g/cm ³
Röntgenstrahlung	AgK_α
Meßbereich	$1^\circ \leq \theta \leq 22^\circ$
Datensatz	2622 Reflexe, davon 2014 mit $I \geq 2\sigma(I)$
Linearer Absorptionsfaktor	$\mu = 195,31$ cm ⁻¹
Zahl der Parameter	NP = 83
Wichtung	$W = (\sigma^2(F) + 10^{-4}F^2)^{-1}$
R-Werte	$R = 4,00\%$ $R_w = 3,50\%$

Tab. II. Parameter der Struktur von $\alpha\text{-Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$, $T = \exp[-2\pi^2 (\sum_{i,j} 2U_{ij}h_ih_ja_i^*a_j^* + \sum_i U_i^2h_i^2a_i^{*2})]$.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tl1	0,2008(1)	0,2500(0)	0,5870(1)	0,0338(6)	0,0318(5)	0,0289(5)	0,0000(0)	0,0023(4)	0,0000(0)
Tl2	0,7991(1)	0,2500(0)	0,9275(1)	0,0407(7)	0,0371(5)	0,0341(5)	0,0000(0)	-0,0089(4)	0,0000(0)
Cs1	0,6364(2)	0,7500(0)	0,1090(1)	0,0440(12)	0,0621(10)	0,0503(10)	0,0000(0)	-0,0042(8)	0,0000(0)
Cs2	0,6743(2)	0,2500(0)	0,5787(1)	0,0523(12)	0,0415(9)	0,0476(9)	0,0000(0)	0,0051(7)	0,0000(0)
Cs3	0,0257(2)	0,7500(0)	0,7295(1)	0,0566(13)	0,0419(8)	0,0359(8)	0,0000(0)	-0,0016(8)	0,0000(0)
Br1	0,3145(3)	0,2500(0)	0,4184(1)	0,0476(18)	0,0442(13)	0,0344(12)	0,0000(0)	0,0064(11)	0,0000(0)
Br2	0,3518(2)	-0,0049(2)	0,6616(1)	0,0508(13)	0,0310(9)	0,0469(10)	0,0024(6)	-0,0042(8)	0,0060(7)
Br3	0,0278(3)	0,2500(0)	0,7348(2)	0,0481(20)	0,0528(14)	0,0412(13)	0,0000(0)	0,0066(12)	0,0000(0)
Br4	0,0000(0)	0,5000(0)	0,5000(0)	0,0486(18)	0,0467(14)	0,0429(13)	-0,0060(10)	-0,0060(12)	0,0067(11)
BrX1	0,7007(2)	-0,0070(2)	0,8331(1)	0,0514(13)	0,0394(10)	0,0604(11)	-0,0113(7)	-0,0111(9)	-0,0021(8)
BrX2	0,6536(3)	0,2500(0)	0,0825(2)	0,0550(20)	0,0728(18)	0,0396(14)	0,0000(0)	0,0059(12)	0,0000(0)
BrX3	0,0376(4)	0,2133(9)	0,0068(2)	0,0378(20)	0,0854(75)	0,0423(16)	0,0040(18)	-0,0081(14)	0,0076(20)

Strukturdiskussion

Der Zeichnung [11] einer Elementarzelle in Abb. 1 ist zu entnehmen, daß in der Kristallstruktur von $\alpha\text{-Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$ zwei Sorten unterschiedlich koordinierter Tl(III)-Kationen enthalten sind. Einerseits liegen bei Tl1 verzerrte TlBr_6 -Oktaeder vor, die jeweils über zwei *cis*-ständige Ecken zu TlBr_5 -Ketten verknüpft sind, andererseits bei Tl2 isolierte TlBr_4 -Tetraeder. Der Aufbau kann durch die Formulierung $\text{Cs}_3[\text{TlBr}_{4/1}\text{Br}_{2/2}/\text{TlBr}_{4/1}]$ beschrieben werden. Die von Glaser [12] mit spektroskopischen Daten belegte Annahme, daß wie bei $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Cl}_9$ Paare von flächenverknüpften Oktaedern vorliegen, konnte damit nicht bestätigt werden.

Die Tl–Br-Abstände sind in den beiden TlBr_x -Polyedern (Site-Symmetrie: Cs–m) sehr differenziert, und auch die Bindungswinkel weichen erheblich von

den Idealwerten für Tetraeder und Oktaeder ab (vgl. Tab. III). Es handelt sich um ein für die Koordinationschemie des d^{10} -Kations Tl(III) typisches Phänomen. Die Tl–Br-Abstände (252–262 pm) in den TlBr_4 -Gruppen entsprechen im Mittel den für tetraedrische TlBr_4^- -Anionen bekannten Werten [1, 14–16], während der Vergleich der in den TlBr_6 -Gruppen gefundenen Abstände (262–296 pm) mit dem für das kubische $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{TlBr}_6$ angegebenen Wert von 258 pm [13] zeigt, daß die Ergebnisse dieser, in der Literatur oft als Bezug für TlBr_6^{3-} -Anionen herangezogenen Strukturanalyse überprüft werden sollten. Innerhalb der $[\text{TlBr}_{4/1}\text{Br}_{2/2}]$ -Oktaederketten sind die Abstände zu den verbrückenden Br-Atomen (296 pm) jeweils beträchtlich länger als die zu den terminalen (262–270 pm). Eine Deutung im Sinne eines (4+2)-Übergangszustandes vom okta-

Abb. 1. Monokline Elementarzelle der Kristallstruktur von $\alpha\text{-Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$.

edrischen TlBr_6^{3-} - zum tetraedrischen TlBr_4^- -Anion wird auch durch die Deformationen der Bindungswinkel gestützt.

Bei Vertretern des Formeltyps $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$ konnten bisher zwei grundlegende Aufbauprinzipien festgestellt werden [17], die sich in der Aufeinanderfolge dichtest gepackter AX_3 -Schichten unterscheiden. Sie werden bei den Strukturtypen von $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Cl}_9$ (2er-Folge ABAB) und $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ (3er-Folge ABCA) [5, 9, 17] verwirklicht. In beiden Strukturen besetzen die B-Kationen jeweils 2/3 der ausschließlich von Anionen begrenzten Oktaederplätze. Der wesentliche Unterschied ist, daß nur bei einer Folge ABA von drei aufeinanderfolgenden Schichten Flächenverknüpfungen ausgebildet werden können, bei Folgen vom Typ ABC lediglich Ecken- und Kantenverknüpfungen. Außerdem wurden auch Verzerrungsvarianten (Hettotypen) der hochsymmetrischen Anordnungen (Aristotypen) bekannt [18].

Auf die enge Verwandtschaft der Kristallstrukturen von $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ und $\alpha\text{-Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$ wurde bereits oben hingewiesen. Bei $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ wurde der trigonale Aristotyp (Raumgruppe $\text{P}\bar{3}\text{m}$) einer Kristallstruktur der Formelzusammensetzung $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$ gefunden, die vereinfacht als Defektvariante des kubischen ABX_3 -Perowskittyps zu beschreiben ist und bei der CsBr_3 -Schichten nach dem Motiv einer kubisch dichtesten Kugelpackung ABC gepackt sind. Die Bi-Kationen besetzen 2/3 der zwischen diesen Schichten liegenden, von Br-Atomen begrenzten Oktaederlücken in der Weise, daß jede dritte Zwischenschicht frei bleibt (Folge: $\text{A}\gamma\text{BaC}\blacksquare\text{A}\gamma\text{BiC}$). Jedes BiBr_6 -Oktaeder erhält so drei terminale Br-Atome und ist über drei Spitzen mit anderen Oktaedern verbunden. Die Anordnung der monoklinen Kristallstruktur von $\alpha\text{-Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$ kann durch Scher- und Verzerrungsoperationen dieses Strukturtyps erhalten werden. Die Verzerrungsschritte können durch Gruppe-Unter-

Oktaeder:		Tetraeder:	
Tl1–Br1	262,2(2)	Tl2–BrX1	255,0(2)*
–Br2	264,5(2)*	–BrX2	261,6(3)
–Br3	269,8(3)	–BrX3	251,9(4)
–Br4	296,3(1)*	–Br3	353,8(3)
Br1–Tl1–Br2	95,78(5)	BrX1–Tl2–BrX2	102,57(06)
Br1–Tl1–Br3	166,53(8)	BrX1–Tl2–BrX3	116,38(16)
Br1–Tl1–Br4	86,11(4)	BrX1–Tl2–BrX1	103,57(06)
Br2–Tl1–Br3	93,09(5)	BrX2–Tl2–BrX3	99,12(10)
Br2–Tl1–Br4	90,12(4)		
Br2–Tl1–Br4	172,00(5)		
Br2–Tl1–Br2	97,41(6)		
Br3–Tl1–Br4	83,76(4)		
Br4–Tl1–Br4	82,24(2)		
<i>Cs-Polyeder:</i>			
Cs1–BrX1	432,9(2)*; 393,3(3)*		
–BrX2	391,9(0)*; 376,0(3)		
–BrX3	360,7(4)		
–Br2	373,9(2)*		
–Br3	380,9(3)		
Cs2–BrX1	404,5(2)*		
–Br1	403,1(3); 389,9(0)*		
–Br2	390,9(2)*; 383,0(2)*		
–Br3	395,0(3)		
–Br4	389,6(2)*		
Cs3–BrX1	398,7(2)*		
–BrX2	394,8(3)		
–BrX3	373,5(3)		
–Br1	378,5(3)		
–Br2	383,5(2)*		
–Br3	389,8(0)*		
–Br4	372,1(1)*		

Tab. III. Abstände [pm] und Winkel [°] in $\alpha\text{-Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$ mit Standardabweichungen.

Die mit * gekennzeichneten Werte treten doppelt auf.

gruppe-Beziehungen nachvollzogen werden, aber zusätzlich wird die Packung der CsBr_3 -Schichten durch Scherung einzelner, in Positionen auf der b -Achse der monoklinen Zelle liegender Stränge von Br-Atomen mit verknüpfender Funktion um $\text{ca. } b/4$ gestört (vgl. Abb. 2). Hierdurch werden bei den angrenzenden TlBr_6 -Oktaedern jeweils zwei Brückenfunktionen in eine terminale überführt. Die Verschiebung des dritten verknüpfenden Br-Atoms und zusätzlich eine Aufweitung in c -Richtung bewirken den Übergang in eine Struktur, die aus $[\text{TlBr}_{4/1}\text{Br}_{2/2}]$ -Oktaederketten und isolierten TlBr_4 -Tetraedern aufgebaut ist. Mit der Annahme, daß die Translationen der Br-Stränge um $\text{ca. } \pm b/4$ in Bereichen der Struktur jeweils unabhängig voneinander erfolgen können, ist eine einfache Erklärung für die beobachtete Fehlordnung der Lage BrX_3 gegeben.

In der Kristallstruktur des Aristotyps $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ bleibt die von der dichtesten Kugelpackung des kubischen Perowskits herrührende kuboktaedrische Anordnung von 12 Br-Atomen um die Cs-Atome nahezu unverzerrt erhalten. Bei $\alpha\text{-Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$ werden durch die beschriebenen Scherungen einzelner Br-Stränge um etwa $b/4$ die Koordinationspolyeder der angrenzenden Cs-Atome (Cs1 und Cs3) in der Weise gestört, daß jeweils eine Kante von zwei Br-Atomen in eine Ecke überführt wird, wodurch die Koordinationszahl von 12 auf 11 sinkt. Für die nicht vom Scherprozeß betroffenen Cs2 -Kationen bleibt

die 12-fache Koordination in Form eines verzerrten Kuboktaeders erhalten.

Erwähnenswert ist, daß unter den Chloro- und Bromothallaten(III) bei $\alpha\text{-Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$ das erste Beispiel für eine unendliche Verknüpfung von TlX_n -Polyedern gefunden wurde, während sonst ein- oder zweikernige Anionen dominieren.

Über $\beta\text{-Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$

$\alpha\text{-Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$ unterliegt bei etwa 170°C einer enantiotropen Phasenumwandlung. Das Pulverdiagramm der hier als $\beta\text{-Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$ bezeichneten Hochtemperaturphase läßt sich hexagonal mit den Gitterkonstanten $a = 796.89(7)$ pm und $c = 982.98(14)$ pm indizieren (vgl. Tab. IV). Das entspricht, unter Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung, den Zellabmessungen, die für ein im trigonalen $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ -Aristotyp kristallisierendes $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$ zu erwarten sind.

Bei der Phasentransformation bleibt die kubische 3er-Folge ABC der CsBr_3 -Schichten erhalten, denn im Röntgenpulverdiagramm wurden keine Anzeichen für eine Störung der c -Translation gefunden. Damit kann insbesondere ausgeschlossen werden, daß dimere $\text{Tl}_2\text{Br}_9^{3-}$ -Anionen vorliegen. Andererseits ist schon aus thermodynamischen Gründen auszuschließen, daß bei $\beta\text{-Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$ tatsächlich eine ungestörte $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ -Anordnung mit eckenverknüpften TlBr_6 -Oktaedern und CsBr_{12} -Kuboktaedern vorliegt. Vielmehr ist ein Ordnungs-Unordnungs-Über-

Abb. 2. Schematische Projektion der Struktur von $\alpha\text{-Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$ auf die b - c -Ebene. Die Tl-Atome in den Zentren der Polyeder wurden weggelassen. Bei Verschiebung eines Stranges von Br-Atomen auf der b -Achse um $b/4$ wird die Anordnung von $\beta\text{-Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$ mit kubisch dichtester Packung der Cs- und Br-Atome erhalten.

$\alpha\text{-Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$ monoklin, RG $P2_1/m$ (Nr. 11) $a = 964,98(9)$ pm, $b = 779,49(7)$ pm, $c = 1382,16(13)$ pm, $\beta = 92,68(1)^\circ$

690,32 (0 0 2; 115)	678,78 (0 1 1; 215)	574,11 (1 0-2; 136)
561,19 (1 1-1; 302)	549,19 (1 0 2; 125)	549,06 (1 1 1; 166)
481,96 (2 0 0; 140)	397,32 (2 1-1; 325)	396,30 (0 1 3; 414)
389,75 (0 2 0; 379)	386,76 (2 0 2; 219)	339,39 (0 2 2; 117)
322,46 (1 2-2; 286)	321,31 (3 0 0; 223)	320,23 (1 0 4; 230)
300,22 (2 1 3; 101)	287,86 (3 1 1; 141)	286,65 (1 2-3; 112)
274,53 (2 2 2; 1000)	251,80 (1 2-4; 97)	231,13 (2 2-4; 92)
224,90 (2 1 5; 93)	198,66 (4 2-2; 186)	198,15 (0 2 6; 289)
194,87 (0 4 0; 193)	193,38 (4 0 4; 137)	

Raman-Spektrum: 31; 39,5; 70; 151; 176,5; 184; 217,5 cm^{-1} $\beta\text{-Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$ trigonal, RG $P\bar{3}m$ (Nr. 164), $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ -Typ $a = 796,90(8)$ pm, $c = 982,98(15)$ pm, Meßtemperatur 200 $^\circ\text{C}$

981,72 (0 0 1; w)	690,18 (1 0 0; m)	564,85 (1 0 1; s)
491,84 (0 0 2; m)	398,67 (1 1 0; s)	369,33 (1 1 1; w)
345,02 (2 0 0; w)	327,57 (0 0 3; m)	325,57 (2 0 1; s)
309,51 (1 1 2; w)	295,96 (1 0 3; w)	282,37 (2 0 2; s)
260,84 (2 1 0; w)	252,24 (2 1 1; w)	231,60 (1 0 4; w)
230,35 (2 1 2; m)	208,41 (3 0 2; w)	204,03 (2 1 3; w)
200,14 (2 0 4; m)	199,18 (2 2 0; m)	

Raman-Spektrum: 69; 91,5; 172,5 cm^{-1} Tab. IV. Pulverdiagramme und Raman-Spektren der beiden Modifikationen von $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$, d-Werte in pm, hkl , relative (%) und geschätzte (s = strong, m = medium, w = weak) Intensitäten in Klammern angefügt.

gang anzunehmen, indem die Ordnung im TlBr_6 -Anionenteilgitter zusammenbricht, z. B. durch dynamische Verzerrungen der TlBr_6 -Oktaeder.

2.2.6. Raman-Spektren

Daß die Kristallstruktur von $\alpha\text{-Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$ nicht aus hochsymmetrischen $\text{Tl}_2\text{Br}_9^{3-}$ -Anionen aufgebaut

wird, sondern nebeneinander TlBr_4 - und TlBr_6 -Gruppierungen enthalten sollte, war schon aufgrund des Raman-Spektrums (vgl. Abb. 3) vermutet worden. Eine genaue Zuordnung von Banden ist in Betracht der komplizierten Struktur mit unterschiedlichen, stark verzerrten Koordinationspolyedern schwierig und nur mit Hilfe von Polarisationsmessungen an Einkristallen möglich. Ein Zuordnungs-

Abb. 3. Raman-Spektren der beiden Modifikationen von $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$.

vorschlag auf Grundlage der inneren Schwingungen der TlBr_4^- - und TlBr_6^- -Gruppen wäre: TlBr_4^- -Tetraeder 217 cm^{-1} , 184 cm^{-1} ($\nu_s + \nu_{as}$); TlBr_6^- -Oktaeder $176,5\text{ cm}^{-1}$, 151 cm^{-1} ($\nu_s + \nu_{as}$). Die Deutung der Phasentransformation $\alpha \rightarrow \beta$ bei 170°C im Sinne eines Ordnungs-Unordnungs-Überganges von TlBr_6^- -Baugruppen wird gestützt durch das Raman-Spektrum von $\beta\text{-Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$, das im Bereich der inneren

Schwingungen der TlBr_4^- -Anionen keine Banden aufweist, sondern lediglich eine breite symmetrische Bande mit Maximum bei $172,5\text{ cm}^{-1}$.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit Sachmitteln.

-
- [1] H. Rotter und G. Thiele, Z. Naturforsch. **37b**, 995 (1982).
[2] G. Thiele, H. W. Rotter und K. Zimmermann, Z. Anorg. Allg. Chem. **529**, 65 (1985).
[3] K. Zimmermann, Dissertation, Universität Freiburg (1987).
[4] J. H. Pratt, Z. Anorg. Allg. Chem. **9**, 23 (1895).
[5] J. L. Hoard und L. Goldstein, J. Chem. Phys. **3**, 201 (1935).
[6] J. Glaser, Thesis, Royal Inst. of Technology, Stockholm (1981).
[7] G. Sheldrick, Programm SHELX 76, Universität Cambridge (1976), Programm SHELX 84/86, Universität Göttingen (1984/86).
[8] P. Main, Programm MULTAN 80, Universität York (1980).
[9] F. Lazarini, Acta Crystallogr. **B33**, 2961 (1977).
[10] H. Bärnighausen und M. Eitel, SFLS-Programmsystem Karlsruhe (1984).
[11] E. Keller, Programm Schakal **85**, Universität Freiburg (1985).
[12] J. Glaser, J. Am. Soc. **103**, 6642 (1981).
[13] T. Watanabe, M. Atoji und C. Ozaki, Acta Crystallogr. **3**, 405 (1950).
[14] J. Glaser, Acta Chem. Scand. **A34**, 157 (1980).
[15] H. Rotter und G. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem. **499**, 175 (1983).
[16] A. C. Hazell, Acta Crystallogr. **16**, 71 (1963).
[17] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford (1984).
[18] B. Chabot und E. Parthe, Acta Crystallogr. **B34**, 645 (1978).