

- PORTIER, R., CARPY, A., FAYARD, M. & GALY, J. (1975). *Phys. Status Solidi A*, **30**, 683–697.
- SATO, H. & TOTH, R. S. (1965). *Alloying Behaviour and Effects in Concentrated Solid Solutions*, pp. 295–419. New-York: Gordon & Breach.
- SCHUBERT, K., KIEFER, B., WILKENS, M. & HAUFLE, R. (1955). *Z. Metallkd.* **46**, 692–715.
- VANDERSCHAEVE, G. (1969). *Phys. Status Solidi*, **36**, 103–117.
- VANDERSCHAEVE, G. (1978). Private communication.

*Acta Cryst.* (1979). **A35**, 188–193

## Mögliche Kristallstrukturen für oktaedrische Moleküle $\text{MX}_6$ bei dichtester Packung der $X$ -Atome

VON ULRICH MÜLLER

*Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Lahnberge, D-3550 Marburg, Bundesrepublik Deutschland*

(Eingegangen am 23. Februar 1978; angenommen am 8. August 1978)

### Abstract

As long as there is no thermally induced disorder, octahedral  $\text{MX}_6$  molecules crystallize with a close-packed arrangement of  $X$  atoms in which one sixth of the octahedral holes are occupied by  $M$  atoms. On consideration of the symmetry restrictions imposed by the partial occupation of the octahedral holes, the possible space groups and structures are deduced with the aid of group-subgroup relationships. Centrosymmetric space groups that can be achieved include: (1) all trigonal, rhombohedral and monoclinic space groups,  $Pn\bar{m}n$ ,  $Pnma$ ,  $Pnab$  and  $P\bar{1}$  for hexagonal close packing of the  $X$  atoms; (2)  $Pcmn$  and  $Pcab$  for the double-hexagonal close packing; (3)  $Fddd$ ,  $Bbmb$ , all monoclinic space groups and  $P\bar{1}$  for cubic close packing. The most important molecular arrangements are illustrated and their expected cell dimensions are given. The known structures of  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{UCl}_6$  and numerous hexafluorides correspond to some of the predicted possibilities.

Das von Bärnighausen (1975) entwickelte Konzept zur systematischen Beschreibung von Kristallstrukturverwandtschaften mit Hilfe der kristallographischen Gruppe-Untergruppe-Beziehungen (Billiet, Sayari & Zarrouk, 1978; Neubüser & Wondratschek, 1966, 1969) kann auch dazu herangezogen werden, um vorauszusagen, welche Raumgruppen möglich sind, wenn eine gegebene Verbindung unter Einhaltung bestimmter Randbedingungen kristallisieren soll. Für die möglichen Raumgruppen lassen sich Strukturmodelle angeben und Erwartungswerte für die Gitterkonstanten berechnen. Sind von einer Verbindung die Gitterkonstanten bekannt, so kann durch Vergleich mit den Erwartungswerten ihre wahrscheinliche Kristall-

struktur vorausgesagt werden. In einer vorangegangenen Arbeit (Müller, 1978a) waren so Strukturmöglichkeiten für dimere Pentahalogenide abgeleitet worden. Nachfolgend werden analoge Überlegungen für die Kristallstrukturen oktaedrischer Molekülverbindungen  $\text{MX}_6$  angestellt.

### Randbedingungen

Es sei vorausgesetzt, dass  $\text{MX}_6$ -Moleküle unter Einhaltung der folgenden Randbedingungen kristallisieren:

(1) Die  $X$ -Atome sollen eine hexagonal-, doppelhexagonal- oder kubisch-dichteste Kugelpackung annehmen.

(2) Ein Sechstel der Oktaederlücken dieser Packung soll durch  $M$ -Atome besetzt werden.

(3) Damit ein Molekülgitter entsteht, müssen die Lücken aller Nachbaroktaeder um ein besetztes Oktaeder frei bleiben.

(4) Die Betrachtung sei auf zentrosymmetrische Raumgruppen beschränkt. Diese Einschränkung wird durch die Erfahrung gerechtfertigt, dass zentrosymmetrische Moleküle nur in seltenen Ausnahmefällen in nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen kristallisieren (die bekannten Ausnahmefälle beschränken sich ausserdem auf Moleküle der Punktsymmetrie  $2/m$ ; Müller, 1978b).

Die Randbedingungen lassen für die Moleküle nur bestimmte Orientierungsmöglichkeiten zu und bedingen, dass bestimmte Symmetrieelemente der Kugelpackung verloren gehen. Die realisierbaren Raumgruppen ergeben sich dann, wenn man von allen Untergruppen der Kugelpackungsraumgruppe diejenigen streicht, welche nicht erhaltbare Symmetrieelemente besitzen.

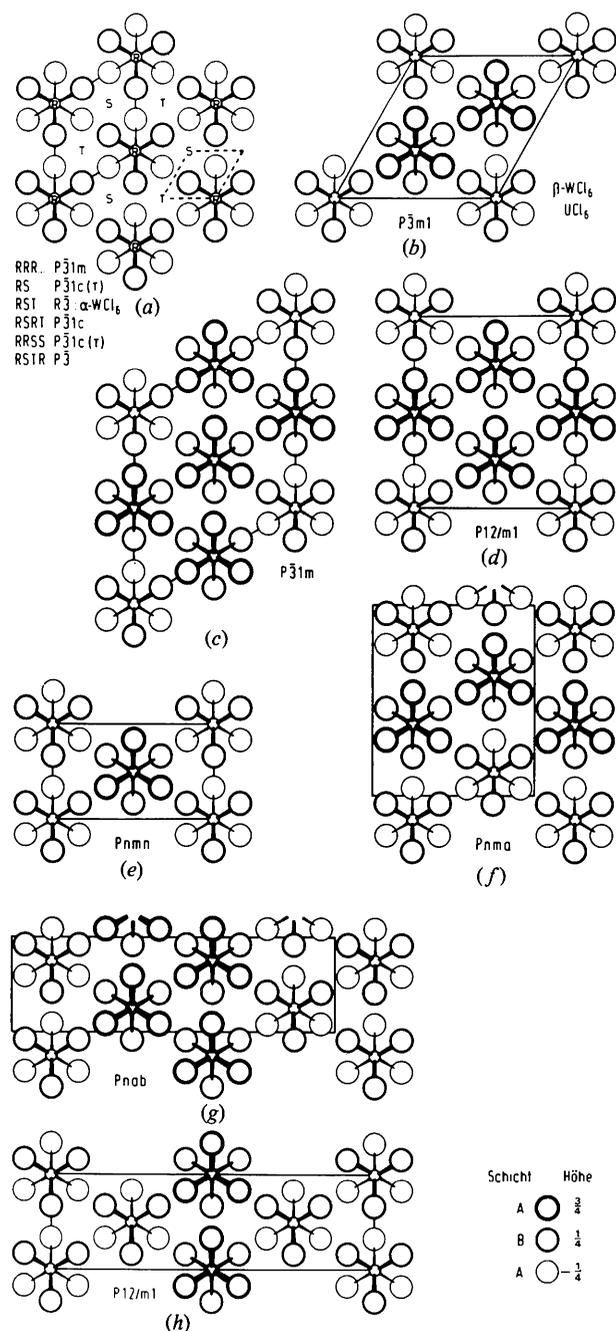


Fig. 1. Zentrosymmetrische Packungsmöglichkeiten von  $MX_6$ -Molekülen bei hexagonal-dichtester Packung der  $X$ -Atome mit Elementarzellen bis  $Z = 4$ . (a) Schichtpaket  $A\gamma_2B\Box$ ; alle mit  $R$  bezeichneten Oktaederlücken zwischen Schicht  $A$  und  $B$  sind besetzt. Bei den darüberzustapelnden Schichtpaketen können jeweils die Oktaederlücken der Position  $R$ ,  $S$  oder  $T$  besetzt sein. Für verschiedene Arten der Stapelfolge sind die zugehörigen Raumgruppen angegeben. Ein  $T$  hinter dem Raumgruppensymbol bedeutet, dass der Zellsprung in Position  $T$  liegt. Gestrichelt angedeutet: Elementarzelle der Kugelpackung. (b)–(h) Packungsmöglichkeiten bei Schichtenfolge  $A\gamma_xB\gamma_{2-x}$ : (b)  $x = \frac{1}{2}$ ; (c), (d) und (h)  $x = \frac{1}{3}$ ; (e) (f) und (g)  $x = \frac{1}{6}$ . Moleküle im Schichtbereich  $AB$  (dünn gezeichnet) haben eine andere Orientierung als solche im Bereich  $BA$  (dick gezeichnet).

### Hexagonal-dichteste Packung der $X$ -Atome

Bei dieser Packung kommt jeder Oktaederlücke die Punktsymmetrie  $\bar{3}m$  zu [Punktlage 2(a) der Raumgruppe  $P6_3/mmc$ ].  $\bar{3}m$  ist damit auch die maximal mögliche, kristallographisch bedingte Molekülsymmetrie. Wie in Fig. 1 erkennbar ist, kann das  $MX_6$ -Molekül zwei verschiedene Orientierungen einnehmen, je nachdem, ob in der Schichtenfolge  $ABAB \dots$  das  $M$ -Atom im Schichtbereich  $AB$  oder  $BA$  untergebracht ist. Die Molekülorientierung des Schichtbereichs  $AB$  sei nachfolgend mit  $+$ , die im Bereich  $BA$  mit  $-$  bezeichnet. Moleküle der Orientierung  $+$  gehen in solche der Orientierung  $-$  durch folgende Symmetrieelemente über: Achsen  $\bar{6}$ ,  $6_1$ ,  $6_3$ ,  $6_5$ ; ausserdem Achsen 2 und  $2_1$ , die nicht parallel, sowie Spiegel- und Gleitspiegelebenen, die nicht senkrecht zu  $[100]$ ,  $[010]$  oder  $[\bar{1}\bar{1}0]$  verlaufen (die Richtungssymbole beziehen sich auf die hexagonale Zelle der Kugelpackung). Diese Symmetrieelemente setzen voraus, dass gleich viele  $+$  wie  $-$  orientierte Moleküle vorhanden sind, das heisst sie können nur auftreten, wenn die Besetzung der Oktaederlücken zwischen den Schichten  $ABAB \dots$  zu gleichen Teilen erfolgt (Schichtenfolge  $A\gamma_2B\gamma_2$ ).\*

Von den genannten Symmetrieelementen können jedoch auch bei Schichtenfolge  $A\gamma_2B\gamma_2$  die folgenden nicht auftreten:  $\bar{6}$ ,  $6_1$ ,  $6_3$  und  $6_5$ ; Spiegelebenen senkrecht zu  $c_{\text{hex}}$ ; Drehachsen 2 parallel und Gleitspiegelebenen  $c$  senkrecht zu  $[210]$ ,  $[120]$  oder  $[\bar{1}\bar{1}0]$ . Begründung: Bei jeder Schichtenfolge  $A\gamma_xB\gamma_{2-x}$  mit  $x \neq 0$  und  $x \neq \frac{2}{6}$ , also auch bei  $A\gamma_2B\gamma_2$ , müssen aus geometrischen Gründen die  $MX_6$ -Moleküle deckungsgleich in Richtung  $c_{\text{hex}}$  gestapelt werden; durch eine einfache Modellbetrachtung kann man sich überzeugen, dass es nur so möglich ist, dass jedes  $X$ -Atom zu einem und nur einem Molekül gehört. In Richtung  $c_{\text{hex}}$  entstehen so Säulen von Molekülen in der Art, wie im Strukturtyp des  $\beta$ - $ZrCl_3$  (Dahl, Chiang, Seabaugh & Larsen, 1964; Kleppinger, Calabrese & Larsen, 1975), jedoch unter Wegnahme von jedem zweiten  $Zr$ -Atom; innerhalb einer Säule haben die Moleküle alle die gleiche Orientierung  $+$  oder  $-$ . In Projektion stehen die Säulen in einer hexagonalen Anordnung zueinander (s.z.B. Fig. 1c). Die zuletzt aufgezählten Symmetrieelemente liegen so in der Kugelpackung, dass sie entweder die Molekülorientierung innerhalb einer Säule

\* Das Symbol  $\gamma_2$  soll die Besetzung von  $\frac{1}{6}$  der Oktaederlücken zwischen zwei Schichten andeuten.

Achsenorientierung in allen Fällen:  $a$  nach unten,  $b$  nach rechts,  $c$  senkrecht zur Papierebene. Wären bei (a) alle Oktaederlücken des Schichtpaketes besetzt ( $A\gamma_2B\Box$ ), so entstünde der  $CdJ_2$ -Typ. Wären bei (b) bis (h) alle Oktaederlücken über den abgebildeten Molekülen besetzt, so entstünden die Molekülsäulen wie im  $\beta$ - $ZrCl_3$ -Typ; bei den  $MX_6$ -Strukturen ist jede zweite Oktaederlücke der  $ZrCl_3$ -Säule unbesetzt.

umkehren oder der hexagonalen Projektionssymmetrie widersprechen würden.

Streicht man unter allen zentrosymmetrischen Untergruppen von  $P6_3/m2/m2/c$  diejenigen, welche die genannten, nicht erhaltbaren Symmetrieelemente besitzen, so bleiben für  $MX_6$ -Strukturen die folgenden Raumgruppen als möglich übrig:  $P\bar{3}2/m1$  und deren Untergruppen bei Schichtenfolge  $A\gamma_x B\gamma_{\bar{x}}$  mit beliebigem Wert für  $x$ ; bei Schichtenfolge  $A\gamma_x B\gamma_x$  zusätzlich  $P2_1/n2/m2_1/n$ ,  $P2_1/n2_1/m2_1/a$ ,  $P2_1/n2/a2_1/b$ ,  $P2_1/n11$ ,  $P112_1/a$ ,  $P112_1/b$  und  $P112_1/n$  (die Raumgruppensymbole beziehen sich auf Achsenaufstellungen mit  $c$  parallel zu  $c_{\text{hex}}$  und, soweit möglich,  $b$  parallel zu  $b_{\text{hex}}$ ). Zentrosymmetrische Untergruppen von  $P\bar{3}2/m1$  sind:  $P\bar{3}12/m$ ,  $P\bar{3}2/c1$ ,  $P\bar{3}12/c$ ,  $P\bar{3}$ ,  $R\bar{3}2/m$ ,  $R\bar{3}2/c$ ,  $R\bar{3}$ ,  $C12/m1$ ,  $C12/c1$ ,  $P12/m1$ ,  $P12/a1$ ,  $P12/c1$ ,  $P12_1/a1$ ,  $P12_1/c1$ ,  $P12_1/n1$ ,  $A12/a1$ ,  $P\bar{1}$ .

Alle möglichen Molekülpackungen der Schichtenfolge  $A\gamma_x B\gamma_{\bar{x}}$  mit  $x \neq 0$  und  $x \neq \frac{1}{2}$  können vom  $\beta\text{-ZrCl}_3$ -Typ abgeleitet werden; sie unterscheiden sich darin, wie die Säulen mit + und mit - orientierten Molekülen relativ zueinander aufgestellt sind. Hierfür gibt es unendlich viele Möglichkeiten, wenn man beliebig grosse Elementarzellen zulässt. Für Elementarzellen bis zu einer vorgegebenen Grösse (definiert durch die Zahl  $Z$  der Moleküle pro Zelle) können alle denkbaren Anordnungen durch systematische Variation der Säulenverteilung abgeleitet werden. Die Anzahl der Variationen beträgt 1 für  $Z = 1$ , 1 für  $Z = 2$ , 1 für  $Z = 3$ , 5 für  $Z = 4$ , 0 für  $Z = 5$ , 15 für  $Z = 6$  und nimmt mit steigendem  $Z$  rasch zu (ohne Berücksichtigung der Möglichkeiten, bei denen die Moleküle aus der Ideallage leicht verdreht oder herausgerückt sind). In Fig. 1 sind die Möglichkeiten bis  $Z = 4$  gezeigt.

Tabelle 1. Zu erwartende Gitterkonstanten für Strukturen von Hexahalogeniden bei Annahme einer unverzerrten dichtesten Packung von Halogenatomen und Vergleich mit bekannten Strukturen

Gerade Schrift: Werte für Hexafluoride; angenommener F-Radius 1,47 Å (= van der Waals-Radius nach Pauling + 9% zur Berücksichtigung der Gitterdehnung beim Besetzen der Oktaederlücken). *Kursiv*: Werte für Hexachloride; angenommener Cl-Radius 1,80 Å.

| Raumgruppe                          | Fig.         | *             | a                        |                         | b      |                           | c      |                          |                                |
|-------------------------------------|--------------|---------------|--------------------------|-------------------------|--------|---------------------------|--------|--------------------------|--------------------------------|
| Hexagonal-dichteste Packung         |              |               |                          |                         |        |                           |        |                          |                                |
| $P\bar{3}1m$                        | 1(a)RRR      | $\bar{3}m$    | 5,10 Å                   | 6,24 Å                  | 5,10 Å | 6,24 Å                    | 4,80 Å | 5,88 Å                   |                                |
| $P\bar{3}1c$                        | 1(a)RS       | 32            | 5,10                     | 6,24                    | 5,10   | 6,24                      | 9,60   | 11,76                    |                                |
| $P\bar{3}1c$                        | 1(a)RSRT     | $\bar{3}; 32$ | 5,10                     | 6,24                    | 5,10   | 6,24                      | 19,2   | 23,5                     |                                |
| $P\bar{3}1c$                        | 1(a)RRSS     | 3             | 5,10                     | 6,24                    | 5,10   | 6,24                      | 19,2   | 23,5                     |                                |
| $P\bar{3}$                          | 1(a)RSTR     | 3             | 5,10                     | 6,24                    | 5,10   | 6,24                      | 19,2   | 23,5                     |                                |
| [ $\alpha\text{-WCl}_6$ -Typ]       | $R\bar{3}$   | $\bar{3}$     | 5,10                     | 6,24                    | 5,10   | 6,24                      | 14,4   | 17,6                     |                                |
| $\alpha\text{-WCl}_6^{(a)}$         | $R\bar{3}$   | $\bar{3}$     |                          | 6,09                    |        | 6,09                      |        | 16,68                    |                                |
| [ $\text{UCl}_6$ -Typ]              | $P\bar{3}m1$ | 1(b)          | 8,82                     | 10,80                   | 8,82   | 10,80                     | 4,80   | 5,88                     |                                |
| $\beta\text{-WCl}_6^{(b)}$          | $P\bar{3}m1$ | 1(b)          | 1 × $\bar{3}m$ ; 2 × 3m  | 10,49                   |        | 10,49                     |        | 5,73                     |                                |
| $\text{UCl}_6^{(c)}$                | $P\bar{3}m1$ | 1(b)          | 1 × $\bar{3}m$ ; 2 × 3m  | 10,95                   |        | 10,95                     |        | 6,02                     |                                |
|                                     | $P\bar{3}1m$ | 1(c)          | 1 × $\bar{3}m$ ; 3 × 2/m | 10,2                    | 12,5   | 10,2                      | 12,5   | 4,80                     | 5,88                           |
|                                     | $P12/m1$     | 1(d)          | 2/m                      | 10,2                    | 12,5   | 8,82                      | 10,8   | 4,80                     | 5,88 ( $\beta = 90^\circ$ )    |
|                                     | $Pnmm$       | 1(e)          | 2 × 2/m; 2 × m           | 5,10                    | 6,24   | 8,82                      | 10,8   | 4,80                     | 5,88                           |
|                                     | $Pnab$       | 1(g)          | 2                        | 5,10                    | 6,24   | 17,6                      | 21,6   | 4,80                     | 5,88                           |
|                                     | $P12/m1$     | 1(h)          | 2 × 2/m; 2 × 2           | 5,10                    | 6,24   | 17,6                      | 21,6   | 4,80                     | 5,88 ( $\beta = 90^\circ$ )    |
|                                     | $Pnma$       | 1(f)          | m                        | 10,2                    | 12,5   | 8,82                      | 10,8   | 4,80                     | 5,88                           |
| $\text{SeF}_6^{(d)}$                | $Pnma$       | ?             | 10,66                    |                         | 9,85   |                           | 4,62   |                          |                                |
| Doppelt-hexagonal-dichteste Packung |              |               |                          |                         |        |                           |        |                          |                                |
| [ $\text{UF}_6$ -Typ]               | $Pcmm$       | 2             | m                        | 5,10                    | 6,24   | 8,82                      | 10,8   | 9,60                     | 11,76                          |
| $\text{UF}_6^{(e)}$                 | $Pcmm$       | 2             | m                        | 5,20                    |        | 8,96                      |        | 9,92                     |                                |
| Andere                              |              |               |                          |                         |        |                           |        |                          |                                |
| Hexafluoride <sup>(f)</sup>         | $Pcmm$       | 2             | m                        | 4,96–5,23               |        | 8,54–8,98                 |        | 9,40–9,90                |                                |
|                                     | $Pcab$       | –             | 1                        | 5,10                    | 6,24   | 17,6                      | 21,6   | 9,60                     | 11,76                          |
| Kubisch-dichteste Packung           |              |               |                          |                         |        |                           |        |                          |                                |
|                                     | $Fddd$       | 3(a)          | 222                      | 5,88                    | 7,20   | 17,6                      | 21,6   | 8,31                     | 10,2                           |
|                                     | $Bbmb$       | 3(b)          | 222; 2/m                 | 5,88                    | 7,20   | 17,6                      | 21,6   | 8,31                     | 10,2                           |
|                                     | $A12/m1$     | 3(c)          | 2/m                      | 5,10                    | 6,24   | 8,82                      | 10,8   | 5,10                     | 6,24 ( $\beta = 109,5^\circ$ ) |
|                                     | $A12/a1$     | 3(d)          | 2                        | 11,75                   | 14,4   | 8,82                      | 10,8   | 5,10                     | 6,24 ( $\beta = 125,3^\circ$ ) |
|                                     | $A\bar{1}$   | 3(e)          | $\bar{1}$                | 5,88                    | 7,20   | 8,82                      | 10,8   | 5,10                     | 6,24                           |
|                                     |              |               |                          | ( $\alpha = 90^\circ$ ) |        | ( $\beta = 106,8^\circ$ ) |        | ( $\gamma = 120^\circ$ ) |                                |

Literatur: (a) Ketelaar & Oosterhout (1943). (b) Smith, Landingham, Smith & Johnson (1968); Taylor & Wilson (1974a). (c) Zachariasen (1948); Taylor & Wilson (1974b). (d) Struktur nicht gesichert, könnte auch  $\text{UF}_6$ -Typ sein; Michel, Drifford & Rigny (1970). (e) Konventionelle Aufstellung  $Pnma$  (a- und c-Achse vertauscht); Hoard & Stroupe (1958); Levy, Taylor & Wilson (1976b); Taylor, Wilson & Kelly (1973); Taylor & Wilson (1975). (f) Florin, Tannenbaum & Lemons (1956); Levy, Taylor & Wilson (1975a,b); Seaborg & Brown (1961); Siegel & Northrop (1966).

\* Kristallographisch bedingte Molekülsymmetrie.

Bei der Schichtenfolge  $A\gamma_3B\Box$  liegen Schichten von Molekülen senkrecht zu  $c$  vor; alle Moleküle haben die gleiche Orientierung. Die Molekülschichten können dreierlei Lage zueinander einnehmen, die in Fig. 1(a) durch die Buchstaben  $R$ ,  $S$  und  $T$  gekennzeichnet sind. Schichten der Lage  $R$ ,  $S$  oder  $T$  können in beliebiger Reihenfolge gestapelt werden. Bei gegebener Zahl  $Z$  von Molekülschichten pro Translationseinheit können die verschiedenen möglichen Packungsvarianten durch systematische Variation der Stapelfolge abgeleitet werden. Es gibt 1(1) Variante für  $Z = 1$ , 1(1) für  $Z = 2$ , 2(1) für  $Z = 3$ , 4(3) für  $Z = 4$ , 8(3) für  $Z = 5$  und 18(9) für  $Z = 6$  (in Klammern: Zahl der zentrosymmetrischen Varianten). Die möglichen zentrosymmetrischen Varianten bis  $Z = 4$  sind in Fig. 1(a) verzeichnet.

Tabelle 1 führt die zu erwartenden Gitterkonstanten für Hexafluoride und Hexachloride auf, welche den Modellen von Fig. 1 entsprechen. Für diese Modelle wurde auch ein Stammbaum von Gruppe-Untergruppe-Beziehungen erstellt, der den Symmetrieabbau beim Übergang von der Kugelpackung zu den  $MX_6$ -Strukturen verfolgen lässt und der die Besetzung der Punktlagen in der jeweiligen Raumgruppen aufführt.\*

Für zwei der gezeigten Strukturmöglichkeiten sind bisher Vertreter bekannt:  $\alpha$ - $WCl_6$  [Fig. 1(a), Raumgruppe  $R\bar{3}$ ; Ketelaar & Oosterhout, 1943] sowie  $\beta$ - $WCl_6$  und  $UCl_6$  mit der Struktur gemäss Fig. 1(b) ( $P\bar{3}2/m1$ ; Smith, Landingham, Smith & Johnson, 1968; Taylor & Wilson, 1974a,b; Zachariasen, 1948).

### Doppelt-hexagonal-dichteste Packung der $X$ -Atome

Die Kugelpackung mit der Schichtenfolge  $ABAC$  hat ebenfalls die Symmetrie  $P6_3/m2/m2/c$ . Durch eine andere Lage des Zellursprungs verlaufen bei ihr, anders als bei der hexagonal-dichtesten Kugelpackung, alle Drehachsen (einschliesslich 6<sub>3</sub>, 6 und 3) durch  $X$ -Atome und damit durch Moleküle der  $MX_6$ -Packung. Keine der Drehachsen stimmt mit einer Achse des  $MX_6$ -Oktaeders überein, und als Symmetrieachsen bleiben deshalb nur die Schraubenachsen 2<sub>1</sub>, 3<sub>1</sub>, 3<sub>2</sub>, 6<sub>1</sub> und 6<sub>5</sub> möglich. Spiegelebenen senkrecht zu  $c_{hex}$  verlaufen ebenfalls durch  $X$ -Atome, stimmen aber nie mit einer Spiegelebene des  $MX_6$ -Oktaeders überein und können deshalb auch nicht erhalten bleiben. Die Punktsymmetrie eines Oktaeders der Kugelpackung ist  $3m$  [Punktlage 4(f) der Raumgruppe  $P6_3/mmc$ ], weil aber die dreizählige Achse entfallen muss, ist  $m$  die maximal mögliche, kristallographisch bedingte Molekülsymmetrie.

\* Die Symmetriebeziehungen sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33843; 10 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Mit den eben genannten Symmetrieeinschränkungen ergibt sich, dass unter den zentrosymmetrischen Untergruppen von  $P6_3/m2/m2/c$  nur noch  $P2_1/c2_1/m2_1/n$  und  $P2_1/c2_1/a2_1/b$  als möglich in Betracht zu ziehen sind (Aufstellung bezogen auf  $b$  parallel zu  $b_{hex}$ ,  $c$  parallel zu  $c_{hex}$ ). Untergruppen dieser beiden Raumgruppen ( $P2_1/m, P2_1/c, P2_1/a, P2_1/b, P2_1/n, P\bar{1}$ ) sind ebenfalls möglich, jedoch nur, wenn die Moleküle aus ihrer Ideallage etwas verdreht oder herausgerückt sind. Einzelheiten dazu finden sich im hinterlegten Text;\* dort sind auch die Symmetriebeziehungen angegeben sowie ein Beweis, dass es nur eine zentrosymmetrische Packungsvariante mit  $Z \leq 4$  gibt. Diese ist in Fig. 2 dargestellt, die zugehörigen Gitterkonstanten finden sich in Tabelle 1.

Dem Strukturtyp gemäss Fig. 2 kommt besondere Bedeutung zu; alle strukturell untersuchten, oktaedrischen Hexafluoride kristallisieren bei tieferen Temperaturen in diesem Typ, der als  $UF_6$ -Typ bekannt ist (vgl. Tabelle 1). Gewöhnlich wird dieser Strukturtyp mit der konventionellen Achsenaufstellung in der Raumgruppe  $Pnma$  (statt wie hier  $Pcmm$ ) beschrieben. Zahlreiche Hexafluoride, von denen nur die Gitterkonstanten bekannt sind, nehmen sicherlich die gleiche Struktur an (Literatur dazu siehe Fussnote zu Tabelle 1). Es sei aber vermerkt, dass im speziellen Fall der Raumgruppe  $Pnma$  beim Schluss von den Gitterkonstanten auf die Struktur Vorsicht am Platze ist, weil es für dieselbe Raumgruppe bei sehr ähnlichen Werten für die Gitterkonstanten auch eine Packungsvariante mit hexagonal-dichtester Packung der  $X$ -Atome gibt (siehe Tabelle 1: hexagonal-dichteste Packung  $Pnma$ , doppelt-hexagonal-dichteste Packung  $Pcmm \rightarrow Pnma$  bei Vertauschen von  $a$ - und  $c$ -Achse).

Die meisten Hexafluoride nehmen im Temperaturbereich unmittelbar unterhalb ihres Schmelzpunkts eine kubisch-innenzentrierte Struktur an, bei welcher die Moleküle keine feste Orientierung mehr im Kristall

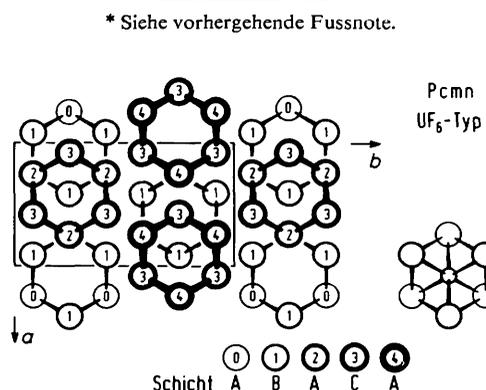


Fig. 2. Strukturtyp des  $UF_6$  (doppelt-hexagonal-dichteste Packung der F-Atome). Die Verbindungslinien zwischen den Atomen symbolisieren keine chemischen Bindungen, sondern eine 'Molekülumrandung' wie rechts unten angedeutet. Die Zahlen geben die Höhenlage der Atome als Vielfache von  $\frac{1}{4}c$  an.

haben (Levy, Taylor & Wilson, 1976a; Levy, Sanger, Taylor & Wilson, 1975; Michel, Drifford & Rigny, 1970; Siegel & Northrop, 1966; Taylor & Wangh, 1976; Weinstock & Malm, 1958). Diese Modifikation wird hier nicht näher betrachtet, weil durch die fehlende Ordnung die Randbedingung 1 verletzt wird.

### Kubisch-dichteste Packung der $X$ -Atome

Von den Symmetrieachsen der Kugelpackung können in einer  $MX_6$ -Struktur die Achsen  $3$ ,  $3$ ,  $4$ ,  $4$  und  $4_2$  nicht erhalten bleiben. Die dreizähligen Achsen sind nicht möglich, weil sie in der Kugelpackung durch  $X$ -Atome, in den Molekülen aber durch kein  $X$ -Atom verlaufen. Dass die vierzähligen Achsen  $4$ ,  $4$  und  $4_2$  entfallen müssen, erkennt man, wenn man versucht,  $MX_6$ -Moleküle um eine solche Achse symmetriegericht zu gruppieren; in jedem Falle führt dies zu Kollisionen zwischen Molekülen oder zu  $X$ -Positionen, die unbesetzt bleiben müssen. Solange man sich auf zentrosymmetrische Raumgruppen beschränkt, kommen auch Achsen  $4_1$  und  $4_3$  nicht in Betracht, weil alle zugehörigen Raumgruppen auch  $4$ -Achsen besitzen.

Kollisionen zwischen Molekülen ergeben sich auch dann immer, wenn man versucht, mehr als eine Spiegelebene unterzubringen. Alle Spiegelebenen der Kugelpackung verlaufen durch  $X$ -Atome. Ist eine Spiegele-

bene vorhanden, so müssen deshalb sämtliche  $X$ -Atome, die auf dieser Spiegelebene liegen, zu Molekülen gehören, deren  $M$ -Atome auch auf der Spiegelebene liegen; die Moleküle bilden dann eine Schicht. Die relative Lage der Oktaeder der Kugelpackung bedingt, dass die der Schicht benachbarten Moleküle versetzt zu den Molekülen der Schicht liegen müssen. Die Versetzung macht Spiegelebenen senkrecht zur Schicht unmöglich; ausserdem macht sie Gleitspiegelebenen unmöglich, deren Gleitkomponente *und* Normale in der Spiegelebene liegen [man kann sich dies in Fig. 3(a)–(c) veranschaulichen; dort liegen die Molekülschichten senkrecht zu **b**. Durch zwei benachbarte Molekülschichten gelingt es nicht, Gleitspiegelebenen *a* senkrecht zu **c** oder *c* senkrecht zu **a** zu konstruieren]. Darüber hinaus scheint es unmöglich zu sein, gleichzeitig drei Gleitspiegelebenen mit zueinander senkrechten Gleitkomponenten zu realisieren; dies konnte bislang allerdings nicht bewiesen werden.

Mit den genannten Symmetrieeinschränkungen erscheinen unter den zentrosymmetrischen Untergruppen der Kugelpackungsraumgruppe  $F4/m\bar{3}2/m$  die folgenden als realisierbar:  $B2/b2/m2/b$  (bzw.  $C2/c2/c2/m$  oder  $A2/m2/a2/a$ ) und deren Untergruppen,  $F2/d2/d2/d$ , alle monoklinen Raumgruppen und  $P\bar{1}$ . Zentrosymmetrische orthorhombische Untergruppen von  $Bbmb$  sind:  $Pbmb$ ,  $Pbmn$ ,  $Pnmb$ ,  $Pbnb$ ,  $Pbnn$ ,  $Pnmb$ ,  $Pnbn$ ,  $Bbab$ ,  $Bbcb$ ,  $Pbab$ ,  $Pbcb$ ,  $Pban$ ,  $Pnab$ ,  $Pnan$ ,  $Pbcn$ ,  $Pncb$  und  $Pncn$ ; diese Raumgruppen können dann auftreten, wenn die Moleküle aus ihrer Ideallage leicht verdreht oder herausgerückt sind. Die höchstmögliche Punktlagensymmetrie der genannten Raumgruppen und damit die maximale kristallographisch bedingte Molekülsymmetrie ist  $222$  oder  $2/m$ .

Einige Packungsbeispiele sind in Fig. 3 gezeigt; die zugehörigen, zu erwartenden Gitterkonstanten finden sich in Tabelle 1; bezüglich der Symmetriebeziehungen siehe Fussnote auf S. 191.

Bis auf zwei Strukturmodelle in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 3$  und  $Z = 4$ , die, ähnlich wie im Fall von Fig. 3(e), auch zentriert in  $A\bar{1}$  mit  $Z = 6$  bzw.  $Z = 8$  beschrieben werden können, führt Fig. 3 alle Möglichkeiten für Elementarzellen bis  $Z = 4$  auf.

Bisher ist von keinem Hexahalogenid bekannt, dass es mit kubisch-dichtester Packung der Halogenatome kristallisiert.

### Verzerrungen der Kugelpackung

Beim Besetzen einer Oktaederlücke wird das Oktaeder in der Regel etwas schrumpfen oder aufgeweitet werden, die  $X \cdots X$ -Abstände im Oktaeder werden gegenüber den intermolekularen  $X \cdots X$ -Abständen um einen Betrag  $\Delta(XX)$  verkürzt bzw. verlängert. So kommt es zu einer Verzerrung der Kugelpackung, die je nach Packungsart weitere Verzerrungen nach sich ziehen

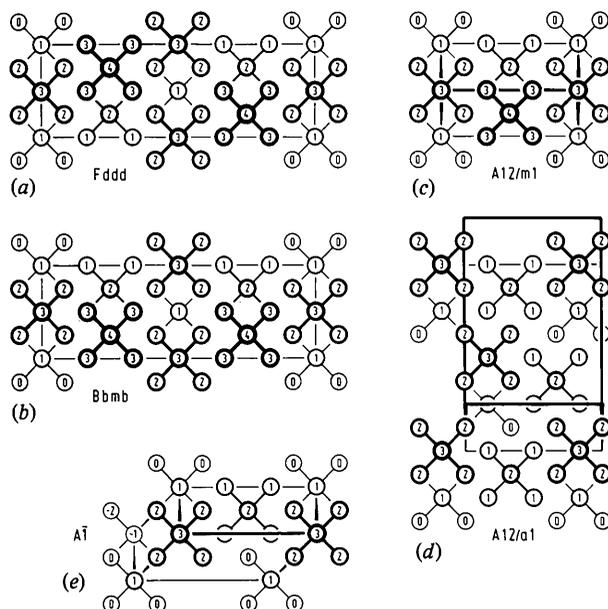


Fig. 3. Einige Anordnungsmöglichkeiten für  $MX_6$ -Moleküle bei kubisch-dichtester Packung der  $X$ -Atome. Achsenorientierung: **b** nach rechts, **c** aus der Papierebene herauskommend, **a** in der Papierebene nach unten [(a), (b), (d)] bzw. hinter die Papierebene [(c), (e)]. Die Zahlen geben die Höhenlage der Atome über der Papierebene an; der Gittervektor **c** reicht von Höhe 0 bis 4 bei (a) und (b) und von 0 bis 2 bei (c), (d) und (e).

kann. Dies sei am Beispiel der Packungen mit Schichtenfolge  $A\gamma_2B\Box$  erläutert (Fig. 1a). Nehmen wir an, die besetzten Oktaeder seien geschrumpft, die intermolekularen  $X \cdots X$ -Kontaktabstände mögen unverändert bleiben. Die Gitterkonstanten werden entsprechend der Verkleinerung der besetzten Oktaeder abnehmen. Für die Gitterkonstanten  $a$  und  $b$  ist die Verkürzung unabhängig von der Stapelfolge der Schichtpakete  $A\gamma_2B\Box$ , sie beträgt  $\frac{1}{2}\sqrt{(3)}\Delta(XX)$ . Bei Stapelfolge  $RRR\dots$  schrumpft  $c$  analog um  $\frac{1}{3}\sqrt{(6)}\Delta(XX)$ ; bei anderen Stapelfolgen wie  $RS$  oder  $RST$  nimmt  $c$  noch mehr ab, weil die verkleinerten Oktaeder eines Schichtpaketes ein Stück weit in die (nicht verkleinerten) unbesetzten Oktaeder des benachbarten Schichtpaketes hineinrutschen können. Daraus folgt, dass die Packungsdichte bei Stapelfolgen wie  $RS$  oder  $RST$  etwas grösser ist als bei  $RRR\dots$ . Sind dagegen die besetzten Oktaeder aufgeweitet, so ist ein Hineinrutschen in (die jetzt relativ kleineren) Oktaederlücken des benachbarten Schichtpaketes nicht möglich, die Packungsdichte nimmt nicht zu. Es wird so verständlich, dass das  $WCl_6$  (verkleinertes Oktaeder) den Strukturtyp mit Stapelfolge  $RST$  annimmt, während die Hexafluoride (aufgeweitete Oktaeder) dies nicht tun.

Die mit der Verzerrung der Kugelpackung zusammenhängende, etwas unterschiedliche Packungsdichte für die verschiedenen Strukturmöglichkeiten reicht jedoch nicht dazu aus, um zu erklären, welche davon tatsächlich bevorzugt wird. Insbesondere zeigen Berechnungen, dass der  $UF_6$ -Strukturtyp für Hexafluoride nicht zur maximal erreichbaren Packungsdichte führt. Die Stabilitätsunterschiede müssen also noch von anderen Faktoren abhängen; dazu gehört sicher die Entropie also auch Einflüsse, wie sie von Kihara (1975) beschrieben wurden.

Eine Verzerrungsart, die sich in stärkerem Masse nachteilig auf die Packungsdichte auswirkt und die auch nicht beobachtet wird, ist die Verdrehung der Moleküle aus ihrer Ideallage. Bereits eine geringe Verdrehung bewirkt eine deutliche zweidimensionale Dehnung des Gitters senkrecht zur Verdrehungsachse; eine eventuell mögliche eindimensionale Schrumpfung in Richtung dieser Achse kann die Volumenvergrößerung nicht kompensieren.

Dem Fonds der Chemie danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- BÄRNIGHAUSEN, H. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, S3.  
 BILLIET, Y., SAYARI, A. & ZARROUK, H. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 414–421.  
 DAHL, L. F., CHIANG, T., SEABAUGH, D. W. & LARSEN, E. M. (1964). *Inorg. Chem.* **3**, 1236–1242.  
 FLORIN, A. E., TANNENBAUM, I. R. & LEMONS, J. F. (1956). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **2**, 368–379.  
 HOARD, J. L. & STROUPE, J. D. (1958). US Atomic Energy Commission Report TID-5290, Book 1, S. 325–349.  
 KETELAAR, J. A. A. & VAN OOSTERHOUT, G. W. (1943). *Recl Trav. Chim. Pays-Bas*, **62**, 197–200.  
 KIHARA, T. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 718–721.  
 KLEPPINGER, J., CALABRESE, J. C. & LARSEN, E. M. (1975). *Inorg. Chem.* **14**, 3128–3130.  
 LEVY, J. H., SANGER, P. C., TAYLOR, J. C. & WILSON, P. W. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1065–1067.  
 LEVY, J. H., TAYLOR, J. C. & WILSON, P. W. (1975a). *Acta Cryst.* **B31**, 398–401.  
 LEVY, J. H., TAYLOR, J. C. & WILSON, P. W. (1975b). *J. Solid State Chem.* **15**, 360–365.  
 LEVY, J. H., TAYLOR, J. C. & WILSON, P. W. (1976a). *J. Less-Common Met.* **45**, 155–161.  
 LEVY, J. H., TAYLOR, J. C. & WILSON, P. W. (1976b). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* S. 219–224.  
 MICHEL, J., DRIFFORD, M. & RIGNY, P. (1970). *J. Chim. Phys.* **67**, 31–36.  
 MÜLLER, U. (1978a). *Acta Cryst.* **A34**, 256–267.  
 MÜLLER, U. (1978b). *Acta Cryst.* **B34**, 1044–1046.  
 NEUBÜSER, J. & WONDRAUSCHEK, H. (1966). *Krist. Tech.* **1**, 529–543.  
 NEUBÜSER, J. & WONDRAUSCHEK, H. (1969). *Maximal Subgroups of the Space Groups*. Privatmitteilung; Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe.  
 SEABORG, G. T. & BROWN, H. S. (1961). US Patent 2 982 604; *Chem. Abstr.* **55**, 18 382.  
 SIEGEL, S. & NORTHROP, D. A. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 2187–2188.  
 SMITH, D. K., LANDINGHAM, R. L., SMITH, G. S. & JOHNSON, Q. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1563.  
 TAYLOR, J. C. & WANGH, A. B. (1976). *J. Solid State Chem.* **18**, 241–246.  
 TAYLOR, J. C. & WILSON, P. S. (1974a). *Acta Cryst.* **B30**, 1216–1220.  
 TAYLOR, J. C. & WILSON, P. W. (1974b). *Acta Cryst.* **B30**, 1481–1484.  
 TAYLOR, J. C. & WILSON, P. W. (1975). *J. Solid State Chem.* **14**, 378–382.  
 TAYLOR, J. C., WILSON, P. W. & KELLY, J. W. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 7–12.  
 WEINSTOCK, B. & MALM, J. G. (1958). *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4466–4468.  
 ZACHARIASEN, W. H. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 285–287.