

Symmetrieverwandtschaften bei Varianten des Perowskit-Typs

Oliver Bock und Ulrich Müller

Fachbereich Chemie, Universität Marburg,
D-35032 Marburg, Germany

The relationships among the huge number of derivative structures of the perovskite type are rationalized in a concise manner using group–subgroup relations between space groups. One family tree of such relations is given for perovskites having tilted coordination octahedra. Further group–subgroup relations are concerned with distortions of the octahedra, such as Jahn–Teller distortions or with atoms shifted from the octahedron centres. In these cases, the space-group symmetry reductions must allow site symmetry reductions of the occupied sites in the perovskite structure. On the other hand, subgroups in which the perovskite sites split into different independent sites are necessary for derivative structures with atom substitutions, such as in the elpasolites A_2EMX_6 . In addition, substitutions and distortions can be combined in adequate subgroups. Substitutions may also involve the occupation of atom sites of perovskite by molecular groups such as $N(CH_3)_4^+$ or other organic cations, or by molecules like acetonitrile. If they are ordered, their molecular symmetry requires further space-group symmetry reductions. The anions can be replaced by cyanide ions or by NO_2^- ions; space-group symmetry then depends on the temperature-dependent degree of order. The relationships can be used to predict if and what kind of twinning may occur in phase transitions and whether second-order phase transitions are possible.

Eingegangen am 23. Oktober
2001
Angenommen am 23. Januar
2002

1. Einleitung

Die große Vielzahl von Abkömmlingen des Perowskit-Typs ergibt sich durch die Möglichkeit von Substitutionsderivaten und von verschiedenerlei Arten von Verzerrungen. In großer Zahl sind auch Mischkristalle und dotierte Kristalle untersucht worden, da sich durch die chemische Zusammensetzung sowohl die Struktur als auch die physikalischen Eigenschaften steuern lassen. Um Verzerrungsvarianten zu bezeichnen, bei denen die Koordinationsoktaeder verkippt sind, wird häufig die Terminologie von Glazer (1972) verwendet, die (mit geringen Korrekturen) auch bei Burns & Glazer (1990) erläutert wird. Eine ähnliche Terminologie stammt von Aleksandrov (1976). Die Raumgruppen, die sich aufgrund der Verkippungen ergeben, wurden außer von Glazer auch von Woodward (1997) und von Lufaso & Woodward (2001) diskutiert.

Im unverzerrten, kubischen Perowskit, beispielsweise realisiert für $SrTiO_3$, sind die Ti-Atome exakt oktaedrisch koordiniert, und die Bindungswinkel Ti–O–Ti betragen 180° . Die Sr- und O-Atome bilden gemeinsam eine kubischdichteste Kugelpackung, wobei die Sr-Atome kuboktaedrisch durch O-Atome koordiniert sind. Die Raumgruppe ist $Pm\bar{3}m$,

und die Gitterkonstante liegt bei $a \approx 400$ pm. Der kubische Perowskit ist der Aristotyp der Strukturfamilie; die Raumgruppen aller Abkömmlinge (Hettotypen) sind Untergruppen von $Pm\bar{3}m$. Die zugehörigen Gruppe–Untergruppe–Beziehungen werden von uns hier dargelegt unter Verwendung des von Bärnighausen (1980) entwickelten Konzepts. Man kann damit nicht nur Varianten mit verkippten Oktaedern, sondern auch alle anderen Arten von Verzerrungen sowie alle Möglichkeiten von Substitutionsderivaten erfassen. Für unsubstituierte Varianten wurden die Beziehungen schon von Bärnighausen (1975, 1980) kurz dargelegt. Gruppe–Untergruppe–Beziehungen für Derivate mit verkippten Oktaedern wurden mit Hilfe von irreduziblen Darstellungen auch von Howard & Stokes (1998) abgeleitet.

Soweit es der Klarheit zuliebe zweckdienlich ist, werden im folgenden oktaedrisch und verzerrt oktaedrisch koordinierte Atome mit hochgestellten Zeichen o bezeichnet, linear koordinierte mit $2l$, quadratisch koordinierte mit s und kuboktaedrisch (auch verzerrt) koordinierte mit co . In den chemischen Formeln sind die kuboktaedrisch koordinierten Atome immer zuerst genannt gemäß der allgemeinen Formel $A^{co}M^oX_3^{2l}$.

1.1. Glazer-Symbole

Ein Glazer-Symbol besteht aus drei Buchstaben, welche sich auf die Verkippung der Koordinationsoktaeder um die Richtungen [100], [010] und [001] der Perowskit-Zelle beziehen. Im allgemeinen Fall ist die Bezeichnung abc . Gleich große Verkippungen werden durch Wiederholung desselben Buchstabens bezeichnet, zum Beispiel aac . Hochgestellte Zeichen +, – oder 0 geben die relative Richtung der Oktaederverdrehung von hintereinanderliegenden Oktaedern an. + bezeichnet Verdrehung in die gleiche Richtung, – in die entgegengesetzte Richtung und 0 keine Verdrehung. $a^0b^+c^-$ bedeutet demnach: um die Richtung [100] keine Verdrehung, um die Richtung [010] gleichsinnige Verdrehung aller Oktaeder und um die Richtung [001] entgegengesetzt abwechselnde Verdrehung. Da die Achsen a , b , und c im Idealtyp äquivalent sind, ist die Reihenfolge, in der die Verkippungen genannt werden, unerheblich; $a^0b^-c^+$, $a^+b^0c^-$ oder $a^+b^-c^0$ bezeichnen zum Beispiel ein gleichartiges Verkippungsmuster. Wenn die Achsenrichtungen der Raumgruppe nicht gleichwertig sind, muß jedoch auf eine in sich konsistente Bezeichnung geachtet werden. So ergibt sich aus der Verkippung $a^0b^-c^+$ die Raumgruppe $Cmcm$, aus $a^+b^0c^-$ $Amma$ und aus $a^+b^-c^0$ $Amam$. Insgesamt wurden von Glazer 23 Möglichkeiten für Oktaederverkippungen abgeleitet. Manche davon erfordern leichte Verzerrungen der Oktaeder (Woodward, 1997). Erhebliche Verzerrungen treten praktisch immer bei den Kuboktaedern um die großen Kationen auf.

In etwas komplizierteren Fällen sind Glazer-Symbole überfordert. Wenn es mehrere kristallographisch unabhängige, oktaedrisch koordinierte Atome gibt, müßte jedes von ihnen im Glazer-Symbol berücksichtigt werden. Für $KMnF_3$ bei 12 K ($P12_1/m1$, zwei unabhängige Mn-Atome; Kapusta *et al.*, 1999) könnte man zum Beispiel ein erweitertes Symbol

$aA^-bB^+cC^-$ schreiben, wobei Klein- und Großbuchstaben die etwas verschiedenen Drehwinkel der beiden Oktaedersorten ausdrücken sollen. Jedoch ist auch das erweiterte Symbol nicht unproblematisch, denn bei verzerrten Oktaedern müßte man erst definieren, wie die Drehwinkel zu berechnen sind. Im orthorhombischen, monoklinen und triklinen Kristallsystem müßte man außerdem angeben, um genau welche kristallographische Richtung gedreht wird. Trotzdem werden in der Literatur die Glazer-Symbole ohne zusätzliche Angaben verwendet, denn für eine qualitative Aussage sind sie nützlich, sofern die auf eine bestimmte Richtung bezogenen Drehwinkel (a und A usw.) wenig voneinander abweichen und sofern die Metrik der Elementarzelle pseudokubisch oder pseudotetragonal ist, was häufig der Fall ist. Vom Standpunkt der Symmetrietheorie ist das genau genommen allerdings nicht akzeptabel.

1.2. Bärnighausen-Stammbäume

In einem Bärnighausen-Stammbaum werden, ausgehend von der Raumgruppe des Aristotyps, die kristallographischen Gruppe–Untergruppe–Beziehungen durch abwärts weisende Pfeile aufgeführt. Jeder Pfeil führt zu einer maximalen Untergruppe. Mit t, k und i wird angegeben, ob die Untergruppe translationengleich, klassengleich oder isomorph ist. Die nachfolgende Zahl bezeichnet den Index der Symmetriereduktion, d.h. den Faktor, um den sich die Menge der Symmetrieeoperationen verringert. Zellentransformationen werden durch Vektorsummen vermerkt (Basisvektoren der Untergruppe als Linearkombination der Basisvektoren der darüberstehenden Raumgruppe). Eventuell notwendige Ursprungsverschiebungen werden in bezug auf das Koordinatensystem der darüberstehenden Raumgruppe angegeben.

Bei einer Phasenumwandlung mit Symmetriereduktion zu einer translationengleichen Untergruppe können Mehrlingskristalle entstehen (Zwillinge bei Index 2, Drillinge bei Index 3 usw.). Eine Phasentransformation zu einer klassengleichen oder isomorphen Untergruppe kann zum Auftreten von Antiphasendomänen führen. Phasenumwandlungen zweiter Ordnung sind nur möglich, wenn zwischen den zugehörigen Raumgruppen eine direkte Gruppe–Untergruppe-Beziehung besteht. Die Kenntnis der hier dargelegten Symmetriebeziehungen ist deshalb nicht nur zur systematischen Einordnung des großen Datenmaterials nützlich, sondern hilft auch beim Verständnis der Vorgänge bei den vielfältig beobachteten Phasenumwandlungen.

Es ist zu beachten, daß es zu einer Untergruppe häufig mehrere äquivalente und doch verschiedene Raumgruppen desselben Raumgruppentyps gibt (Koch, 1984; Wondratschek & Aroyo, 2001). Im Zusammenhang mit den Untergruppen des Perowskit-Typs hat Billiet (1978, 1981) besonders darauf aufmerksam gemacht. Neben der Möglichkeit von konjugierten Untergruppen gibt es nämlich bei klassengleichen Untergruppen oft mehrere Untergruppen, die sich in den Lagen ihrer Ursprünge unterscheiden. Zum Beispiel hat die Perowskit-Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ drei konjugierte Untergruppen $P4/mmm$, deren tetragonale Achsen in Richtung **a**, **b**

bzw. c der kubischen Elementarzelle liegen (konjugiert bedeutet, sie sind unter $Pm\bar{3}m$ symmetrieäquivalent). $P4/mmm$ hat wiederum zwei Untergruppen $P4/mbm$; die eine hat eine unveränderte Ursprungslage, bei der anderen ist der Ursprung auf $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ der Ausgangszelle verschoben. Der Unterschied zwischen den Untergruppen mit verschobenem und nicht verschobenem Ursprung liegt in der Auswahl der Symmetrieelemente, die bei der Vergrößerung der Elementarzelle wegfallen (Abb. 1); mit Ursprungsverschiebung bleiben Spiegelebenen durch die Oktaeder erhalten, aber nicht die vierzähligen Drehachsen, ohne Ursprungsverschiebung ist es umgekehrt. Auf die Bedeutung wurde auch von Koch (1994) in bezug auf die Perowskit-Untergruppen $I4/mcm$ hingewiesen.

Es ist jedoch keineswegs immer notwendig und für die Übersicht auch nicht zweckdienlich, alle möglichen Untergruppen aufzuführen. $P4/mmm$ hat zum Beispiel vier äquivalente Untergruppen $I4/mcm$, von denen bei Perowskit-Varianten jedoch nur zwei zu beachten sind (die anderen beiden haben keine freien Parameter im Vergleich zu $P4/mmm$). Wenn es verschiedene mögliche Wege des Symmetrieabbaus von einer Raumgruppe zu einer nichtmaximalen Untergruppe gibt, ist es auch nicht immer sinnvoll, alle Wege aufzuführen. Es sollten jedoch diejenigen Zwischengruppen berücksichtigt werden, die gegenüber der jeweiligen Obergruppe neue Freiheitsgrade bei den Atomkoordinaten zulassen. Vor allem sollte man sich von physi-

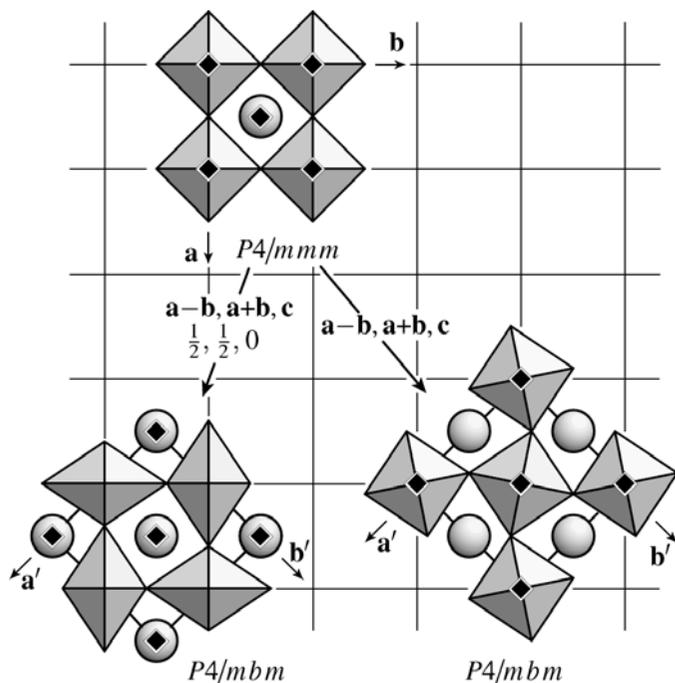


Abbildung 1

Die beiden verschiedenen Untergruppen $P4/mbm$ von $P4/mmm$ mit verschiedenen Ursprungslagen ermöglichen verschiedene Verzerrungen. Von den Symmetrieelementen sind nur die vierzähligen Drehachsen eingezeichnet; Spiegelebenen verlaufen links unten durch die Oktaeder, rechts unten durch die A -Atome (Kugeln).

kalischen Aspekten leiten lassen, insbesondere sollten diejenigen Raumgruppen in Beziehung gesetzt werden, die bei Phasenumwandlungen auftreten.

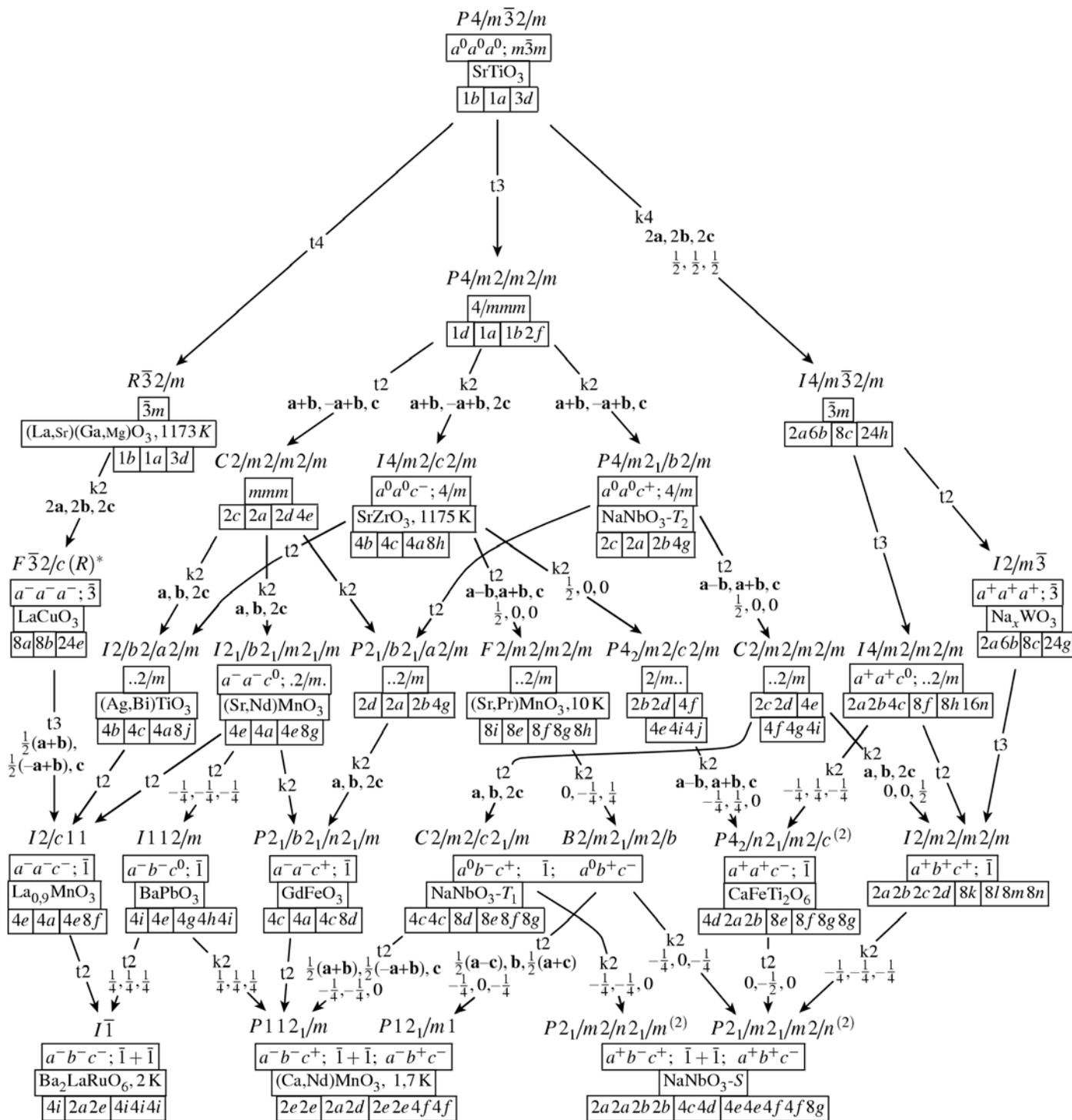
Bei jeder Beziehung muß sorgfältig verfolgt werden, wie sich die von Atomen besetzten Punktlagen von Gruppe zu Untergruppe weiterentwickeln. Eine Punktlage (Wyckoff-Lage) kann beim Symmetrieabbau ihre Lagesymmetrie behalten, sie muß sich dann aber in verschiedene, voneinander symmetrieunabhängige Punktlagen aufspalten (Wondratschek, 1993). Gibt es keine Aufspaltung, dann muß die Lagesymmetrie erniedrigt werden. Soll eine Punktlage mit Atomen verschiedener Elemente geordnet substituiert werden, so muß sie sich aufspalten. Verzerrungen der Struktur erfordern dagegen eine Erniedrigung der Lagesymmetrie. Bei den Verzerrungen können die Koordinatenwerte einiger oder aller Atome von den Idealparametern des Aristotyps abweichen; außerdem tritt meistens eine metrische Differenzierung der Achsen der Elementarzelle auf.

Um die Beziehungen der Punktlagen verfolgen zu können, werden sie in den Stammbäumen der Abb. 3–5 und 7–8 mit ihren Koordinaten aufgeführt. Im rechten Zweig von Abb. 3 erkennt man zum Beispiel: Die Ti-Lage von Perowskit spaltet sich in die Lagen der Na- und Al-Atome von Elpasolith auf, ohne Abbau der Lagesymmetrie. Die Punktlage der Sr-Atome von $SrTiO_3$ spaltet sich auf dem Wege von $Pm\bar{3}m$ bis $I4/m$ nicht auf, aber bei jedem Schritt verringert sich ihre Lagesymmetrie. Bei der Symmetrieverringung der O-Lage des Perowskits von $4/mmm$ ($3d$ von $Pm\bar{3}m$) nach $4m.m$ ($24e$ von $Fm\bar{3}m, x, 0, 0$) wird der Ortsparameter x frei. Die Abweichung des Zahlenwerts $x = 0,219$ vom Idealwert $\frac{1}{4}$ zeigt das Ausmaß der Verzerrung.

Die Beziehungen zwischen den Punktlagen bei Gruppe–Untergruppe-Beziehungen wurden vollständig für alle Raumgruppentypen von Müller (2002) tabelliert. Sie können auch mit Hilfe des Rechenprogramms *WYCKSPLIT* ermittelt werden (Kroumova *et al.*, 1999).

2. Perowskite mit verkippten Oktaedern

In Abb. 2 ist der Stammbaum der Symmetriebeziehungen zwischen den Raumgruppen von Perowskiten der Zusammensetzung $A^cM^oX_3$ gezeigt, die sich in der Verkipfung ihrer Oktaeder unterscheiden. Unter den Raumgruppensymbolen sind die zugehörigen Glazer-Symbole und die Lagesymmetrien der oktaedrisch koordinierten M -Atome angegeben. Wenn das Glazer-Symbol fehlt, so ergibt sich keine zusätzliche Verkipfung im Vergleich zu der nächsthöheren Obergruppe. Um den Bezug zu Literaturangaben zu erhalten, sind die Glazer-Symbole auch in den unteren Zeilen des Stammbaums genannt, trotz der in Abschnitt 1.1 genannten Mängel und Vorbehalte. Im ganzen Stammbaum gibt es keine Aufspaltungen der Punktlagen für die M -Atome, ausgedrückt durch die Schreibweise $\bar{1} + \bar{1}$. Die Wyckoff-Symbole der besetzten Punktlagen sind in Abb. 2 in der jeweils untersten Reihe von Kästchen unter den Raumgruppensymbolen in der gleichen Reihenfolge wie in der chemischen Formel angegeben; das



* $R\bar{3}c$ mit flächenzentrierter Aufstellung; die Basis der hexagonalen Zelle lautet $\frac{1}{2}(a-c)$, $\frac{1}{2}(-a+b)$, $a+b+c$, wobei sich a , b und c auf die F -Zelle beziehen

Abbildung 2

Gruppe – Untergruppe-Beziehungen zwischen den Raumgruppen von Perowskiten mit verkippten Oktaedern. Unter jedem Raumgruppensymbol ist angegeben: das Glazer-Symbol (sofern es sich von der Obergruppe unterscheidet) und die Punktlagensymmetrie der Oktaedermitten; ein Vertreter, wenn bekannt; die besetzten Punktlagen (Wyckoff-Symbole) entsprechend der Reihenfolge in der chemischen Formel. Eine hochgestellte ⁽²⁾ nach einem Raumgruppensymbol bezeichnet 'origin choice' 2. Soweit im Text nicht zitiert, Daten aus: (Ag,Bi)TiO₃ (Park *et al.*, 1999), NaNbO₃-T₁ (813 K; Ahtee & Darlington, 1980), (Sr,Nd)MnO₃ (Caignaert *et al.*, 1996; Woodward *et al.*, 1998), (Sr,Pr)MnO₃ (Damay *et al.*, 1998), La_{0.9}MnO₃ (Maignan *et al.*, 1997), BaPbO₃ (Ritter *et al.*, 1989), (Ca,Nd)MnO₃ (Millange *et al.*, 1996), Ba₂LaRuO₆ (Battle *et al.*, 1983), NaNbO₃-S (773 K; Ahtee *et al.*, 1972); siehe auch Legende zu Abb. 5.

zweite dieser Kästchen bezeichnet die Lage der *M*-Atome. In allen Fällen befinden sich die *M*-Atome in Inversionszentren.

Die in der Symmetriehierarchie relativ weit oben angesiedelten Raumgruppen *I4/mcm* und *P4/mbm* (Abb. 2 Mitte), deren Ursprünge im Vergleich zum Aristotyp *nicht verschoben* sind, erlauben eine Verdrehung der Oktaeder um die *c*-Achse (Abb. 1 rechts). Ist die Drehrichtung von längs [001] hintereinanderliegenden Oktaedern gleichsinnig, Glazer-Symbol $a^0a^0c^+$, dann ist die Raumgruppe *P4/mbm*; Beispiele sind: $\text{NaNbO}_3\text{-}T_2$ (873 K; Glazer & Megaw, 1972), NaTaO_3 (893 K; Ahtee & Darlington, 1980), CsDyBr_3 (Hohnstedt & Meyer, 1993) und CsSnI_3 (Yamada *et al.*, 1991). In der Raumgruppe *I4/mcm* wechselt die Drehrichtung der Oktaeder längs [001] ab, Glazer-Symbol $a^0a^0c^-$; Beispiele sind: SrZrO_3 (1175 K; Ahtee *et al.*, 1978), KMnF_3 (>3,1 GPa; Åsbrink & Wąskowska, 1994), SrRuO_3 (823 K; Kennedy & Hunter, 1998) und AsNCr_3 (Boller, 1968).

Mit weiter abnehmender Raumgruppensymmetrie kann man in jedem Zweig des Stammbaums verfolgen, wie die Punktlagensymmetrie abnimmt und zusätzliche Verkippungen möglich werden. Die allgemeine Untergruppe *Bmmb* von *I4/mcm* erlaubt zum Beispiel eine zusätzliche gleichsinnige Verdrehung um die *b*-Richtung ($a^0b^+c^-$), und in ihrer Untergruppe *Pmmn* kann dann auch um die *a*-Achse verdreht werden ($a^+b^+c^-$ oder besser $aA^+bB^+cC^-$).

Die beiden Raumgruppen *Cmcm* und *Bmmb* in der vorletzten Zeile sowie ihre Untergruppen *P112₁/m* und *P12₁/m1* bzw. *Pmmm* und *Pmmn* in der untersten Zeile sind jeweils zwei verschiedene Aufstellungen für gleiche Raumgruppen und gleichartige Oktaederverkippungen. Es handelt sich jeweils um zwei konjugierte Untergruppen von *Pm $\bar{3}$ m*, die sich bezüglich der Orientierungen ihrer Elementarzellen unterscheiden. Sie müssen getrennt aufgeführt werden, weil sich die erstgenannten Untergruppen von *P4/mbm* ableiten und die zweitgenannten von *I4/mcm*, wobei gleiche Symmetrioperationen in den Untergruppen in einem Fall den tetragonalen Achsen entspringen, im anderen Fall nicht. Die monokline Achse von *P112₁/m* ergibt sich zum Beispiel aus der tetragonalen Achse von *P4/mbm*, diejenige von *P12₁/m1* aber nicht aus der tetragonalen Achse von *I4/mcm*. Man könnte auf die doppelte Angabe der konjugierten Raumgruppen verzichten, wenn *I4/mcm* und ihre Obergruppe *P4/mmm* mit der Achsenaufstellung $-a+c$, $a+c$, b gewählt würden; dann müßten aber zwei in *Pm $\bar{3}$ m* konjugierte, verschieden orientierte Raumgruppen *P4/mmm* genannt werden, und die enge Verwandtschaft zwischen *I4/mcm* und *P4/mbm* käme nicht zum Vorschein.

Einige Beziehungen, von denen man bei flüchtiger Betrachtung von Abb. 2 glauben könnte, daß sie zusätzlich vorhanden sein sollten, bestehen tatsächlich nicht. Zum Beispiel könnte man vermuten, daß links im Bild ein Pfeil von *Ibam* nach *I112/m* fehlt. Tatsächlich unterscheiden sich die beiden Raumgruppen jedoch in ihren Ursprungslagen in einer Weise, die keine direkte Beziehung zwischen ihnen zuläßt. Das gleiche gilt für die nicht vorhandene Beziehung von *Fmmm* nach *Cmcm*.

Für die Mehrzahl der in Abb. 2 genannten Raumgruppen sind tatsächlich Vertreter bekannt; einer ist jeweils angegeben (die Auswahl ist willkürlich und ohne Anspruch auf Vollständigkeit). Vor allem im rechten Teil des Stammbaums gibt es jedoch einige Raumgruppen, für die keine Vertreter bekannt zu sein scheinen. Diesen Raumgruppen ist gemeinsam, daß sich bei ihnen die *A*-Atome auf mehrere nicht symmetrieäquivalente Lagen verteilen müssen (vgl. das jeweils erste Kästchen der Wyckoff-Lagen in Abb. 2). Hier kommt offenbar das Symmetrieprinzip in der Kristallchemie zum tragen, wonach Atome einer Sorte danach streben, symmetrieäquivalente Lagen einzunehmen.

Weit verbreitet und teilweise sehr eingehend untersucht ist in dieser Substanzklasse das Auftreten von Phasenumwandlungen zwischen den verschiedenen Verzerrungsvarianten. Dabei wurde häufig vom Auftreten von Zwillingkristallen berichtet, und oft wurde untersucht, ob die Umwandlungen von zweiter Ordnung sind. Dem Stammbaum kann man sofort entnehmen, wann und mit welcher Art von Zwillingen zu rechnen ist und welche Umwandlungen von zweiter Ordnung sein können (aber nicht sein müssen).

CsSnI_3 durchläuft zum Beispiel bei 351 K eine Phasenumwandlung vom $\text{NaNbO}_3\text{-}T_2$ -Typ (*P4/mbm*) zum GdFeO_3 -Typ (*Pbnm*) (Yamada *et al.*, 1991). Ob sie nach der zweiten Ordnung verläuft, ist nicht untersucht worden, aber aufgrund der Gruppe–Untergruppe-Beziehung wäre es denkbar. Diese beiden Modifikationen kennt man auch von NaTaO_3 ; die Umwandlung verläuft in diesem Fall jedoch von *P4/mbm* zuerst nach *Cmcm* und dann nach *Pbnm*, wobei der letzte Schritt nur nach der ersten Ordnung verlaufen kann (Kennedy *et al.*, 1999).

Der GdFeO_3 -Typ (Raumgruppe *Pbnm*; Coppens & Eibenschütz, 1965; Marezio *et al.*, 1970) ist von allen in Abb. 2 genannten Strukturtypen derjenige mit der größten Zahl von bekannten Vertretern. Beim GdFeO_3 sind die Kuboktaeder des Perowskit-Typs stark verzerrt, so daß ein Gd^{3+} -Ion von sechs nächsten O-Atomen etwa trigonal-prismatisch umgeben ist. Auch das Mineral Perowskit (CaTiO_3), nach dem man der ganzen Strukturfamilie den Namen gegeben hat, kristallisiert im GdFeO_3 -Typ.

3. Perowskite mit verzerrten Oktaedern

3.1. Jahn–Teller-Verzerrungen

Mit Glazer-Symbolen können nur Oktaederverkippungen erfaßt werden, aber keine anderen Arten von Verzerrungen. Gerade die spielen aber eine wichtige Rolle, vor allem Jahn–Teller-Verzerrungen sowie Oktaeder, bei denen sich die *M*-Atome nicht exakt in den Oktaedermitten befinden.

Eine Jahn–Teller-Verzerrung wäre in der Raumgruppe *P4/mmm* denkbar, wenn das Perowskit-Gitter in Richtung *c* gedehnt wird (Abb. 3 Mitte). Die *X*-Atome in der Punktlage $1b$ ($0, 0, \frac{1}{2}$) wären dann jedoch an kein Metallatom fest gebunden, sie würden Oktaeder nur über zwei der gedehnten Bindungen verknüpfen. Dafür sind bisher keine Beispiele

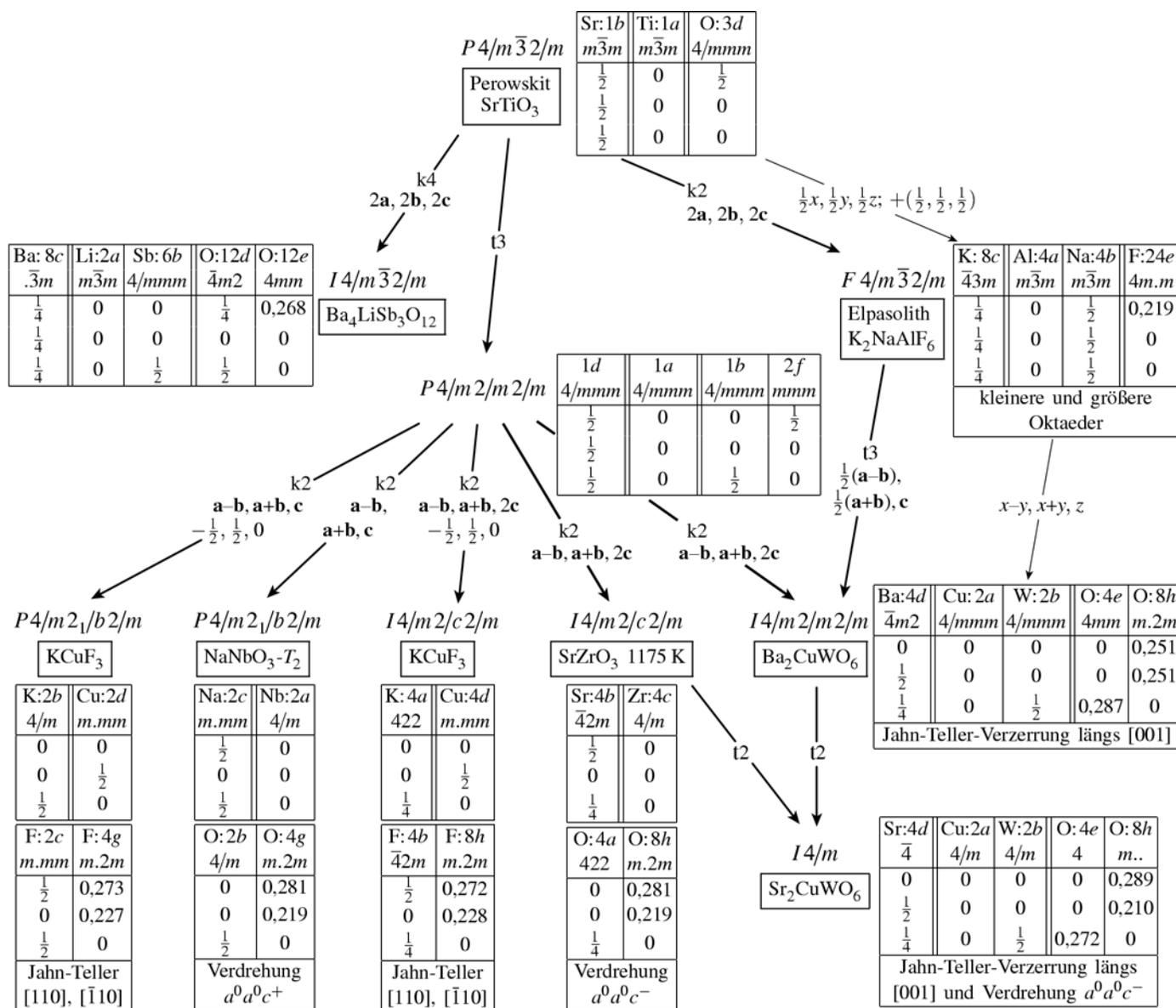


Abbildung 3

Drei maximale Untergruppen der Perovskit-Raumgruppe, die zu drei Zweigen der Strukturfamilie führen, sowie einige Untergruppen von $P4/mmm$ mit verschiedenen Verzerrungen. Angaben zu den Punktlagen in den Kästen: chemisches Element und Wyckoff-Symbol, Punktlagensymmetrie, Ortskoordinaten x, y, z (als Dezimalzahlen, wenn die betreffenden Parameter frei sind). Atome in Oktaedermitten sind jeweils in den Spalten zwischen den Doppelstrichen genannt.

bekannt. Die Jahn-Teller-Verzerrung in Richtung c ist bei vergrößerter Elementarzelle in der Raumgruppe $I4/mmm$ beobachtet worden. Dabei sind die Oktaedermitten jedoch nicht mehr alle symmetrieäquivalent, d.h. es können Substitutionsderivate auftreten ($\text{Ba}_2^{\text{Cu}}\text{W}^{\text{O}}\text{O}_6$). Darauf wird in Abschnitt 4 eingegangen.

Zwei andere maximale Untergruppen von $P4/mmm$ bieten günstige Möglichkeiten, die Jahn-Teller-Verzerrung aufzufangen, und zwar $P4/mbm$ und $I4/mcm$, sofern ihre Ursprünge verschoben sind auf die Position $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ der Perovskit-Zelle (Abb. 1 links und Abb. 3). Diese beiden Raumgruppen sind nicht dieselben Exemplare $P4/mbm$ und $I4/mcm$, die im vorigen Abschnitt genannt wurden; denn dort waren die Ursprünge gerade nicht verschoben.

Sowohl $P4/mbm$ wie auch $I4/mcm$ mit Jahn-Teller-verzerrten Oktaedern wurden bei KCuF_3 beschrieben (Buttner *et al.*, 1990; Tanaka *et al.*, 1979; Tsukuda & Okazaki, 1972), in $P4/mbm$ allerdings mit Stapelfehlern. Weitere Beispiele sind NH_4CuF_3 ($P4/mbm$; Troyanov *et al.*, 1993) und RbCuF_3 ($I4/mcm$; Kaiser *et al.*, 1990).

Jahn-Teller-Verzerrungen sind auch mit verdrehten Oktaedern kombinierbar, wenn die Punktlagensymmetrie dies erlaubt. PrMnO_3 kristallisiert zum Beispiel im GdFeO_3 -Typ mit gedehnten Oktaedern um die Mn^{3+} -Ionen (Quezel-Ambrunaz, 1968). Noch stärker ist die Verzerrung beim NaCuF_3 , das in der Untergruppe $P\bar{1}$ des GdFeO_3 -Typs kristallisiert [über die Zwischengruppe $P112_1/m$, ($\text{Ca,Nd})\text{MnO}_3$ in Abb. 2; Kaiser *et al.*, 1990].

3.2. Atome außerhalb der Oktaedermitten

Die Verzerrung durch Herausrücken der *M*-Atome aus den Oktaedermitten erfordert den Verlust der Inversionszentren in den Oktaedern. Bekannte Beispiele mit nichtzentrosymmetrischen Untergruppen der in Abb. 2 aufgeführten Raumgruppen sind in Abb. 4 und 5 zusammengestellt, wobei dort jeweils von einer der Raumgruppen aus Abb. 2 mit der zugehörigen Oktaederverdrehung ausgegangen wird. Der Fall der Raumgruppe *P4mm* ist am ferroelektrischen BaTiO₃ (und einigen weiteren Beispielen) besonders intensiv untersucht worden; die Ti-Atome sind alle in Richtung *c* aus den Oktaedermitten gerückt (Buttner & Maslen, 1992; Kwei *et al.*, 1993). Weil auf dem Weg von *Pm3m* nach *P4mm* zwei mal translationengleiche Untergruppen vom Index 3 bzw. 2 erreicht werden (Abb. 3 und 4), entstehen bei der Phasenumwandlung vom paraelektrischen, kubischen zum ferroelektrischen, tetragonalen BaTiO₃ Zwillinge von Drillingskristallen. Die tetragonale *c*-Achse kann in Richtung *a*, *b* oder *c* der kubischen Zelle ausgerichtet sein, und in jeder dieser Richtungen können die Ti-Atom entgegengesetzt ausgelenkt sein. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes kann man alle Ti-Atome in dieselbe Richtung auslenken, womit der Kristall nur noch aus einer Zwillingsdomäne besteht.

In der orthorhombischen Modifikation von BaTiO₃ (190–270 K, Raumgruppe *C2mm*) ist das Ti-Atom auf eine Kante des Oktaeders zugerückt (Kwei *et al.*, 1993). Dasselbe gilt für orthorhombisches KNbO₃ (Hewat, 1973).

Bei RbGeBr₃ sind unterhalb von 366 K die Ge-Atome jeweils auf eine Oktaederfläche zugerückt, und zusätzlich sind die Oktaeder in der Art des GdFeO₃-Typs verkippt (*a⁻a⁻c⁺*, *Pbn2₁*; Abb. 4, rechts). Bei 366 K wandelt sich RbGeBr₃ in eine Modifikation der Raumgruppe *R3m* um. Da *Pbn2₁* keine Untergruppe von *R3m* ist, kann die Phasenumwandlung nicht zweiter Ordnung sein (Thiele *et al.*, 1988; bei > 403 K wird RbGeBr₃ kubisch, *Pm3m*).

Die Raumgruppe *R3m* (Abb. 5) gestattet es, die *M*-Atome entlang einer der Würfel diagonalen der Perowskit-Zelle aus

den Oktaedermitten herauszurücken, ohne die Oktaeder zu verkippen. Die *M*-Atome haben dann drei kurze und drei längere Abstände zu den nächsten *X*-Atomen; bekannte Beispiele sind KNbO₃ (230 K; Hewat, 1973), BaTiO₃ (<190 K; Kwei *et al.*, 1993; Schildkamp & Fischer, 1981) und Trihalogenogermanate wie CsGeCl₃ (Thiele *et al.*, 1987, 1989). Eine Variante dieser Verzerrung ist eine Verrückung von drei O-Atomen entlang der Kanten der Elementarzelle auf eine gemeinsame Zellenecke hin, wodurch ebenfalls drei kurze und drei lange Abstände zum Atom in 0,0,0 resultieren; dies entspricht den Strukturen von einigen Alkalichloraten, -bromaten und -iodaten wie KBrO₃ (Templeton & Templeton, 1985). Herausgerückte Nb-Atome wie bei KNbO₃ (230 K) mit zusätzlicher Oktaederverkipfung *a⁻a⁻* sind von LiNbO₃ bekannt (Abb. 5, links; Hsu *et al.*, 1997).

Bei CsHgCl₃ ist das Hg-Atom auf eine Oktaederkante zugerückt. Vor allem ist das Oktaeder gestaucht, so daß eine leicht geknickte Cl–Hg–Cl-Hantel resultiert. Wertet man nur die kurzen Hg–Cl-Kontakte in der Hantel als kovalente Bindungen, kann man die Verbindung als Cs⁺(HgCl₂)Cl⁻ formulieren. Die Hanteln haben drei Orientierungen im Kristall, die Raumgruppe ist *P3₂* mit je drei symmetrieunabhängigen Cs- und Hg-Atomen (Abb. 5; Albarski *et al.*, 2000).

4. In den Ti-Lagen substituierte Perowskite

In Abb. 5 ist rechts mit Ba₃ZnTa₂O₉ (Jacobson *et al.*, 1976) eine Variante mit Substitution der Ti-Lagen im Verhältnis 1:2 genannt. Weit wichtiger ist der rechts in Abb. 3 aufgeführte Symmetrieabbau zur Raumgruppe *Fm3m* unter Verdoppelung der Basisvektoren. Dabei spaltet sich die Punktlage 1*a* von *Pm3m* in zwei unabhängige Punktlagen 4*a* und 4*b* auf, so daß die Oktaedermitten abwechselnd mit Atomen von zwei verschiedenen Elementen besetzt werden können. Der zugehörige Elpasolith-Typ (K₂^cNa^oAl^oF₆) kommt besonders häufig vor. Bis zum Jahr 2001 betrug die Zahl der Einträge in der ICSD-Datenbank (ICSD, 2001) 234 Hydride, Fluoride,

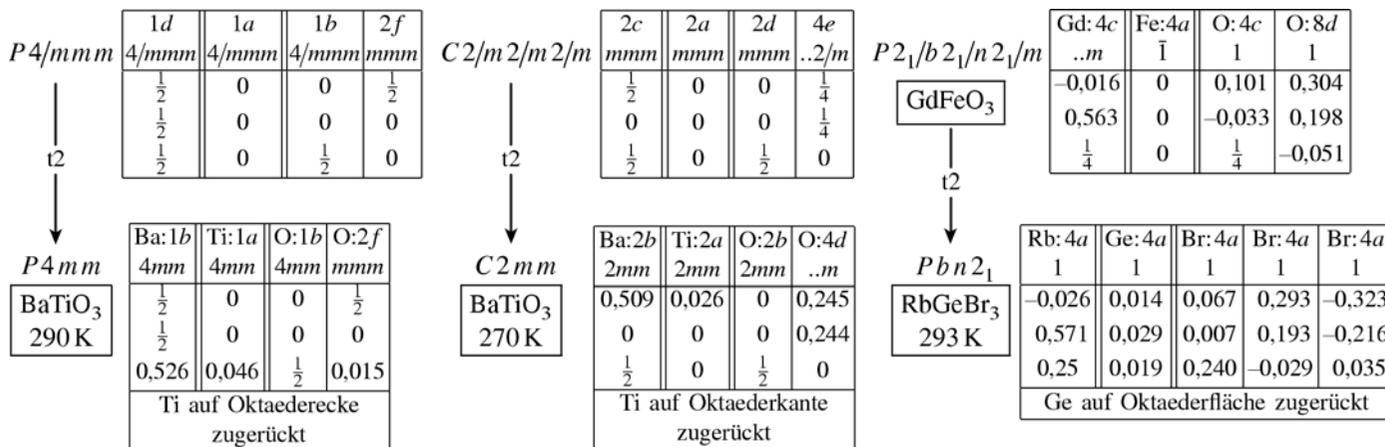


Abbildung 4

Einige Verzerrungsvarianten des Perowskites mit aus den Oktaedermitten herausgerückten *M*-Atomen. Die jeweils obenstehende Raumgruppe gehört zu einem der in Abb. 2 genannten Strukturtypen mit verkippten Oktaedern.

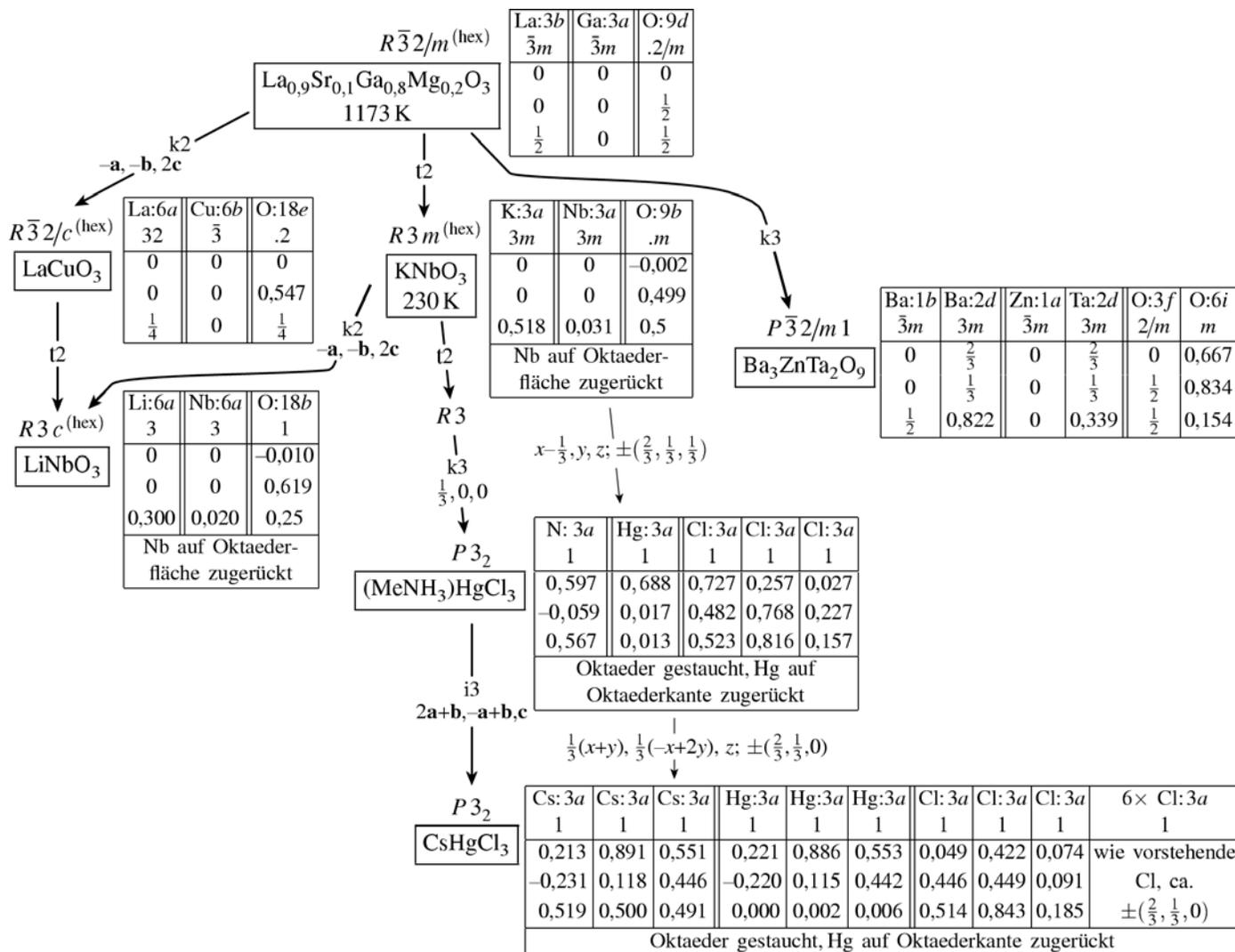


Abbildung 5

Rhomboedrische und trigonale Verzerrungsvarianten des Perowskits. $R\bar{3}m$ und $R\bar{3}c$ sind in Abb. 2 bereits genannt. Soweit im Text nicht zitiert, Daten aus: La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O₃ (Boysen *et al.*, 2002) und LaCuO₃ (Weigl & Range, 1993).

Oxide und Chloride sowie sechs Cyano-Komplexe $A_2E^oM^o(CN)_6$. Außerdem gibt es viele Verzerrungsvarianten und auch Leerstellenvarianten. Die Raumgruppen aller 1:1-Substitutionsderivate mit abwechselnd besetzten Oktaedern sind Untergruppen der Raumgruppe des Elpasoliths.

Der Elpasolith-Typ bietet als einzige Verzerrungsmöglichkeit abwechselnd kleinere und größere Koordinationsoktaeder. In Abb. 3 ist rechts noch $I4/mmm$ als Untergruppe vom Elpasolith aufgeführt. $I4/mmm$ wird bei tetragonal-gedehnten Varianten des Elpasoliths angetroffen. Die Dehnung kann auf einer Jahn–Teller-Verzerrung beruhen, zum Beispiel bei Ba₂Cu^oW^oO₆ [$c/(a\sqrt{2}) = 1,097$; Reinen & Weitzel, 1976], oder wenn quadratisch koordinierte d^8 -Ionen und linear koordinierte d^{10} -Ionen kombiniert werden, zum Beispiel bei Cs₂Hg^{2l}Pd^sCl₆ [$c/(a\sqrt{2}) = 1,035$; Schröder & Keller, 1991] oder Cs₂Au^{2l}Au^sI₆ [$c/(a\sqrt{2}) = 1,032$; Matsushita *et al.*, 1997]. Stärker noch als in der tetragonalen Dehnung wirken sich die Verzerrungen auf die z-Koordinaten der X-Atome in den Positionen 4e (0, 0, z) aus, die deutlich von 0,25 abweichen.

Die Raumgruppen $I4/mmm$ (Ba₂CuWO₆) und $I4/mcm$ (ohne verschobenen Ursprung, SrZrO₃) haben die gemeinsame Untergruppe $I4/m$ (Abb. 3 rechts unten). Diese ist die höchstsymmetrische Raumgruppe, die es erlaubt, die Elpasolith-Zusammensetzung, die Jahn–Teller-Verzerrung wie im Ba₂CuWO₆ und die Oktaeder-Verdrehung $a^0a^0c^-$ des SrZrO₃ zu kombinieren. Sr₂CuWO₆ (Reinen & Weitzel, 1976) ist einer von neun bekannten Vertretern. Durch andere Wege des Symmetrieabbaus vom Ba₂CuWO₆-Typ kommt man zu allerlei weiteren Verzerrungsvarianten des Elpasoliths, deren Symmetriebeziehungen in Abb. 6 zusammengestellt sind und zu denen folgende Verzerrungen gehören:

- (i) Geringe orthorhombische Verzerrung der Oktaeder: Hochtemperaturform von Kryolith (Na₂^{co}Na^oAlF₆, >885 K; Yang *et al.*, 1993).
- (ii) Jahn–Teller-Dehnung mit zusätzlicher tetragonaler Verzerrung der MnO₆-Oktaeder: Sr₂MnSbO₆ (Politova *et al.*, 1990).
- (iii) Oktaederverkippung $aA^-bB^-cC^-$ (annähernd $a^-a^-c^0$): Sr₂NiTeO₆ (Köhl *et al.*, 1970). Auch BaBiO₃

(Ba₂Bi^{III}Bi^VO₆) hat diese Struktur (Cox & Sleight, 1976; Chaillout *et al.*, 1985); die beiden Bi-Lagen sind symmetrieunabhängig, und die Raumgruppe *I12/m1* ist nicht die gleiche wie *I112/m* von BaPbO₃ (vgl. Abb. 2). Dasselbe mit abwechselnd gedehnten und gestauchten Oktaedern: Rb₂Au^{2I}Au^{8Br}Br₆ (Strähle *et al.*, 1979).

(iv) Oktaederverkippung *aA⁻bB⁻cC⁰* mit (Na⁺)^{co}-Ionen erheblich außerhalb der Ideallagen: Normalform von Kryolith (Yang *et al.*, 1993), ein Strukturtyp, von dem es *ca.* 27 Vertreter gibt (Oxide, Halogenide, Cyanide).

(v) 1:1-Substitution der kuboktaedrischen Lagen und MgO₆-Oktaeder mit einer kurzen und einer langen *trans*-Mg–O-Bindung: NaLaMgTeO₆ (López *et al.*, 1994).

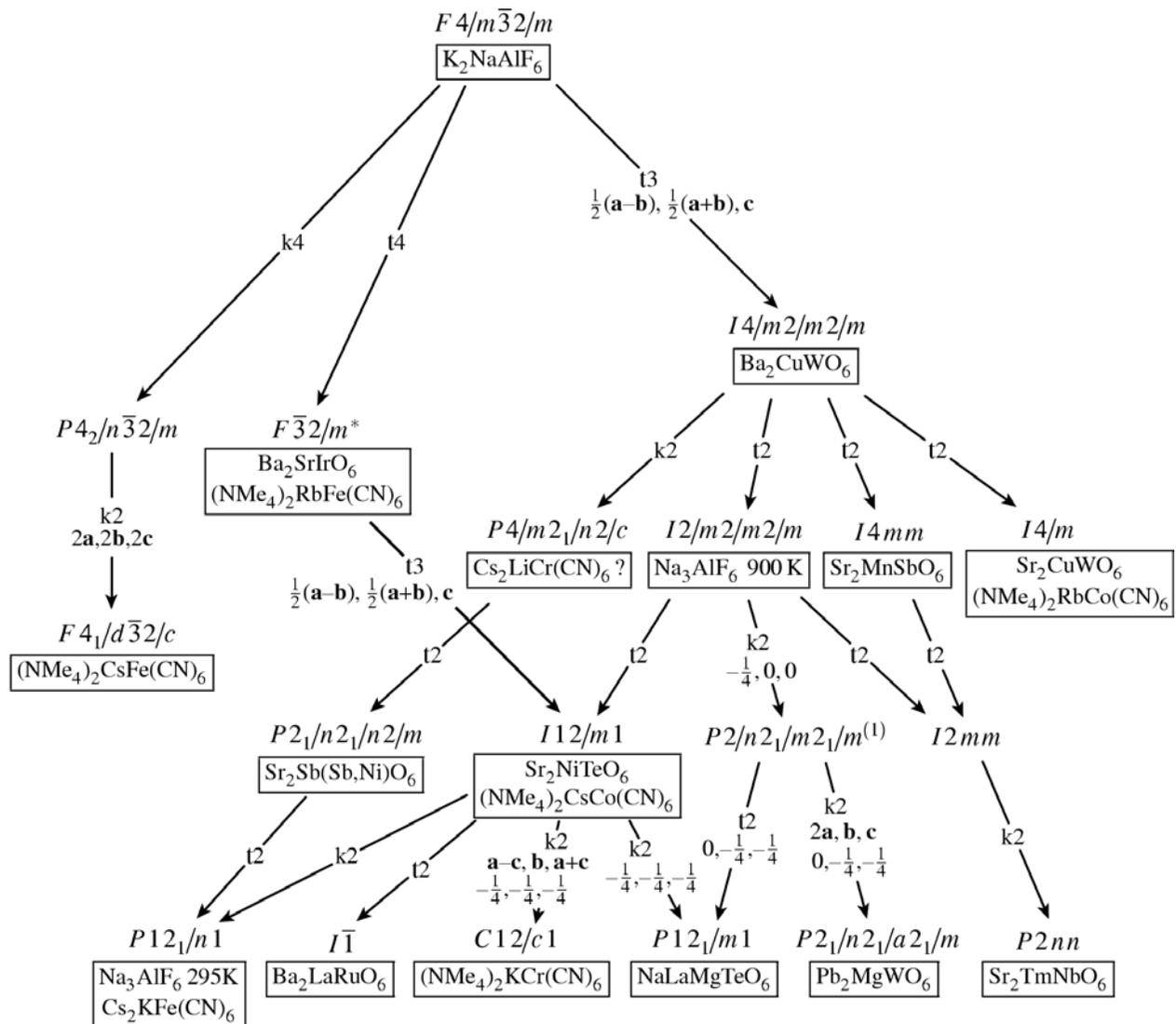
(vi) Mg- und W-Atome außerhalb der Oktaedermitten, antiferroelektrisch: Pb₂MgWO₆ (Baldinozzi *et al.*, 1995).

(vii) Starke Verzerrung aller Polyeder: Sr₂TmNbO₆ (Siro-tinkin *et al.*, 1985).

Außerdem ist in Abb. 6 links mit Ba₂SrIrO₆ eine leicht rhomboedrisch verzerrte Variante des Elpasoliths aufgeführt (Jung *et al.*, 1993).

Beim Symmetrieabbau zur Raumgruppe *Im* $\bar{3}m$ unter Verdoppelung der Gitterparameter **2a, 2b, 2c** (links oben in Abb. 3) spaltet sich die Punktlage *1a* der Ti-Atome des Perowskits im Verhältnis 1:3 auf (Punktlagen *2a* und *6b*). Ba₄Li^oSb^oO₁₂ (bei 4 K) scheint bisher der einzige bekannte Vertreter mit dieser Art von geordneter Substitution zu sein (Jacobson *et al.*, 1974).

Die möglichen Raumgruppen für 1:1-Substitutionsderivate mit abwechselnd besetzten Oktaedern, wenn nur Oktaederverkippungen vorkommen, wurden von Woodward



* flächenzentrierte rhomboedrische Zelle

Abbildung 6

Gruppe–Untergruppe-Beziehungen für verzerrte Hettotypen des Elpasoliths und einige entsprechende Cyano-Derivate. (NMe₄)₂RbFe(CN)₆ (Schwarten *et al.*, 1997), (NMe₄)₂RbCo(CN)₆ (Ziegler *et al.*, 1991), (NMe₄)₂CsCo(CN)₆ (Peschel & Babel, 1994), (NMe₄)₂KCr(CN)₆ (Schwarten & Babel, 2000) und Cs₂KFe(CN)₆ (Peschel *et al.*, 2000). *P4/mnc* für Cs₂LiCr(CN)₆ (Chowdhury *et al.*, 1977) wird von Ryan (1978) angezweifelt, es könnten *P121/n1*-Zwillinge sein. Andere Zitate siehe Text.

(1997) aufgezählt. Sie sind sowohl Untergruppen der Elpasolith-Raumgruppe als auch maximale Untergruppen der entsprechenden in Abb. 2 genannten Raumgruppen. $I12/m1$ (SrNiTeO₆) ist zum Beispiel maximale Untergruppe von $Ibmm$ [vgl. (Sr,Nd)MnO₃, Abb. 2]. Für manche von ihnen sind keine Vertreter bekannt.

5. In den Sr-Lagen substituierte Perowskite

$Pm\bar{3}m$ hat außer der im vorigen Abschnitt und in Abb. 3 aufgeführten Untergruppe $Im\bar{3}m$ eine zweite Untergruppe $Im\bar{3}m$ mit verdoppelten Parametern $2a, 2b, 2c$ und verschobenem Ursprung $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, die bereits in Abb. 2 (rechts) vermerkt ist. Dabei spaltet die kuboktaedrische Sr-Lage des Perowskites im Verhältnis 1:3 auf (Punktlagen $2a$ und $6b$ von $Im\bar{3}m$). Durch weiteren Symmetrieabbau nach $Im\bar{3}$ können zusätzlich die Oktaeder um die $\bar{3}$ -Achsen verdreht werden ($a^+a^+a^+$). Bei dem in Abb. 2 genannten Na_xWO₃ nehmen die Na⁺-Ionen statistisch mit partieller Besetzung beide Lagen ein (Wiseman & Dickens, 1976). Mit geordneter Besetzung wurde diese Struktur bei CaCu₃Mn₄O₁₂ gefunden (Chenavas *et al.*, 1975). Durch die Oktaederverdrehung verzerrt sich die kuboktaedrische Lage, wobei Ca die Koordinationszahl 12 mit 12 gleichen Ca—O-Abständen behält, während Cu eine (4+4+4)-

Koordination erhält mit vier kurzen Cu—O-Abständen in einer Ebene. Isotyp zu CaCu₃Mn₄O₁₂ gibt es *ca.* zehn weitere Vertreter, darunter auch NaMn₇O₁₂ (Marezio *et al.*, 1973).

Durch die Oktaederverdrehungen $a^+a^+c^-$ kommt man zur Untergruppe $P4_2/n2_1/m2/c$. Dabei wird die Punktlage $6b$ von $Im\bar{3}m$ in die Lagen $2b$ und $4d$ aufgespalten. Zusammen mit der Lage $2a$ ergeben sich so drei verschiedene kuboktaedrische Punktlagen. Sie sind beim CaFeTi₂O₆ mit Fe ($2a$), Fe ($2b$) und Ca ($4d$) besetzt (Leinenweber & Parise, 1995). CaFeTi₂O₆ ist in Abb. 2 vermerkt.

6. Mit größeren Atomgruppen substituierte Perowskite

Die einzelnen Atome der Perowskit-Struktur können durch Baueinheiten verschiedenster Größe und Gestalt substituiert sein. Durch Rotation im Kristall oder durch Fehlordnung der Baueinheiten kann im Mittel eine höhere Symmetrie hervorgerufen werden. Durch Ausordnen kann es dann zu Phasenumwandlungen kommen.

Ein Beispiel bieten die Nitrite, bei denen die Nitrit-Gruppen die Positionen der Sauerstoffatome des Perowskites einnehmen. So ist CsCd(NO₂)₃ oberhalb von 464 K paraelektrisch. Die Cd-Atome nehmen nahe um 0,0,0 statistisch acht Lagen mit $\frac{1}{8}$ Besetzungswahrscheinlichkeit ein, und die

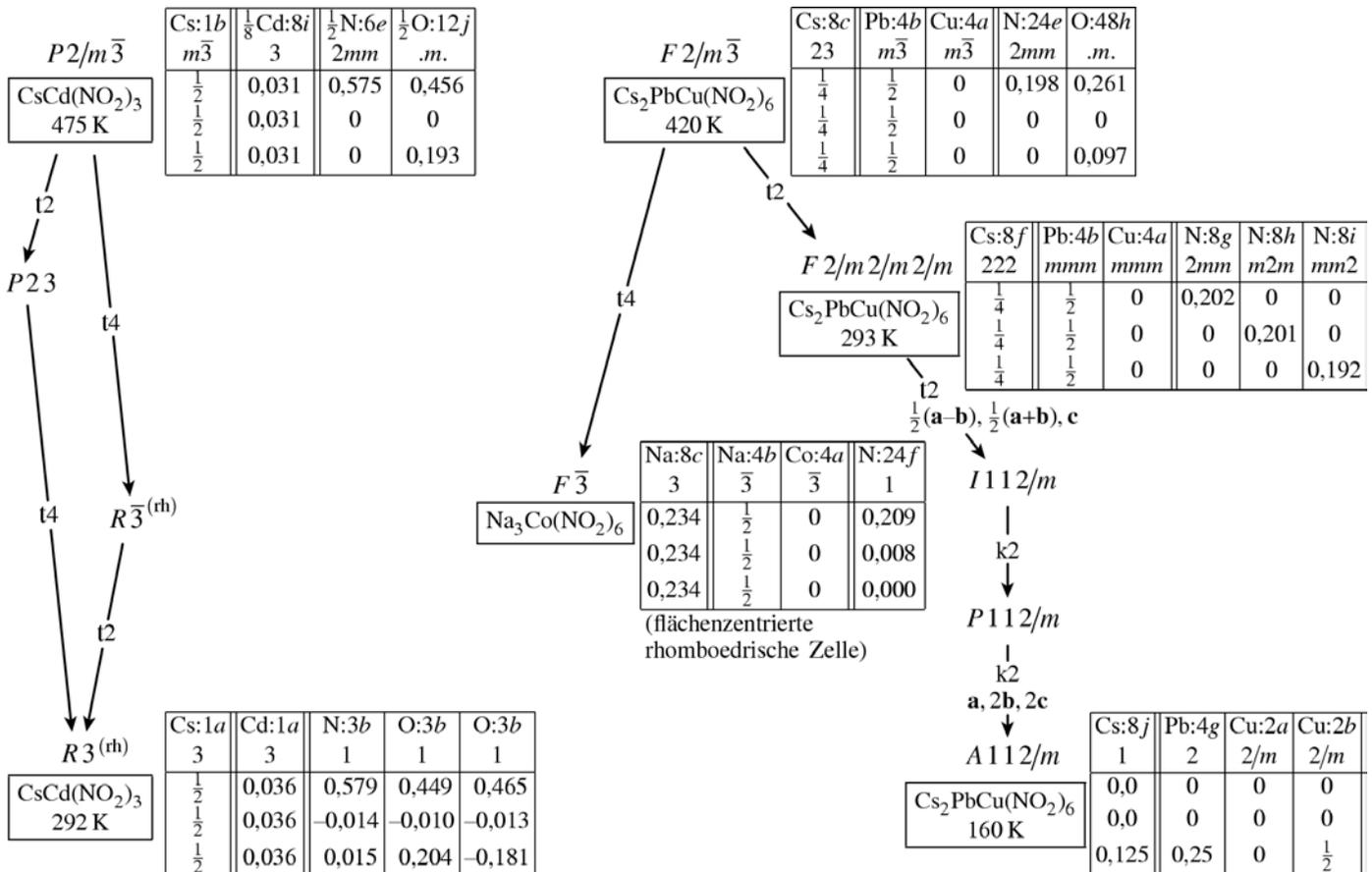


Abbildung 7

Gruppe-Untergruppe-Beziehungen für Nitrit-Perowskite und -Elpasolithe. Im rechten Stammbaum sind die Lagen der O-Atome nur für den Aristotyp angegeben. Cs₂PbCu(NO₂)₆ in A112/m wurde von Klein & Reinen (1980) in einer unkonventionellen F-zentrierten Zelle beschrieben mit der irreführenden Bezeichnung B112/b. Atome in den Oktaedermitten sind jeweils nach dem ersten Doppelstrich genannt.

Nitrit-Gruppen sind in je zwei Orientierungen fehlgeordnet. Die Raumgruppe $Pm\bar{3}$ ist eine maximale Untergruppe von $Pm\bar{3}m$. Unterhalb von 464 K ordnen sich die Atome, und die Symmetrie verringert sich auf $R3$. Bei dieser sorgfältig untersuchten Phasenumwandlung nach der zweiten Ordnung wird die Substanz ferroelektrisch. Wie in Abb. 7 links gezeigt, kann man zwei Wege des Symmetrieabbaus von $Pm\bar{3}m$ nach $R3$ angeben. Beide Zwischengruppen ($P23$ und $R\bar{3}$) treten selbst nicht auf, denn es gibt nur eine aktive Darstellung T_u , die die Phasenumwandlung physikalisch treibt, und die führt direkt von $Pm\bar{3}m$ nach $R3$. Die Zwischengruppen lassen jedoch die beobachtete Bildung von Viellingen (Zwillinge von Vierlingen) verstehen Himmelreich (Himmelreich, 1998; Himmelreich & Bärnighausen, 1997, 1998).

$Cs_2PbCu(NO_2)_6$ kristallisiert oberhalb von 398 K kubisch in der Elpasolith-Untergruppe $Fm\bar{3}$, wobei sich die NO_2 -Gruppen geordnet auf den noch vorhandenen Spiegelebenen befinden. Bei Raumtemperatur macht sich die Jahn–Teller-Verzerrung bemerkbar; die Symmetrie verringert sich auf $Fmmm$. Bei noch tieferen Temperaturen wird die Struktur monoklin ($A112/m$, Abb. 7 rechts; Klein & Reinen, 1978, 1980). Ähnliches gilt für einige weitere Hexanitrocobaltate und -cuprate. Eine rhomboedrisch verzerrte Variante mit einer Neigung zu Viellingen wurde kürzlich mit $Na_2^oNa^cCo(NO_2)_6$ gefunden (Figgis & Sobolev, 2001). Die bei $K_2BaNi(NO_2)_6$ beschriebene Fehlordnung der NO_2 -Gruppen

(Tagaki *et al.*, 1975) ist wahrscheinlich auf unerkannte Zwillinge zurückzuführen; für einen Kristall mit ungleichen Zwillinganteilen in $Fm\bar{3}$ wurden Besetzungswahrscheinlichkeiten der O-Atome von 0,27 und 0,73 angegeben, bei einem anderen mit 0,5 wurde $Fm\bar{3}m$ vorgetäuscht.

Einige Cyano-Elpasolithe wie $Cs_2MgFe(CN)_6$ (Swanson *et al.*, 1974; Swanson & Ryan, 1973) sind kubisch, Raumgruppe $Fm\bar{3}m$, mit Cyanid-Gruppen, die an den Stellen der O-Atome entlang der Kanten der Elementarzelle ausgerichtet sind. Symmetrierniedrigung kann durch die gleichen Verzerrungen wie bei den Elpasolithen erfolgen. Einige Vertreter sind in Abb. 6 und 8 genannt. Eine bei den einfachen Elpasolithen nicht bekannte kubische Variante in der Raumgruppe $Fd\bar{3}c$ mit verdoppelten Gitterparametern und um die $\bar{3}$ -Achsen verdrehten Oktaedern ($a^-a^-a^-$) wurde bei $(NMe_4)_2CsFe(CN)_6$ gefunden (Abb. 6 links; Babel, 1982; Me = CH_3).

Die Lage der Sr-Atome im $SrTiO_3$ kann durch mehratomige Kationen eingenommen werden, zum Beispiel NMe_4^+ oder $MeNH_3^+$. Die kubische Symmetrie kann dabei erhalten bleiben, wenn das Kation fehlgeordnet ist. Dies ist zum Beispiel bei den Hochtemperatur-Modifikationen von $MeNH_3^+PbX_3^-$ der Fall ($Pm\bar{3}m$, rotierendes Kation; Poglitsch & Weber, 1987; Knop *et al.*, 1990).

Im Elpasolith ($Fm\bar{3}m$) hat die Lage $8c$ ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) die Symmetrie $\bar{4}3m$. Ein tetraedrisch aufgebautes Kation wie NMe_4^+

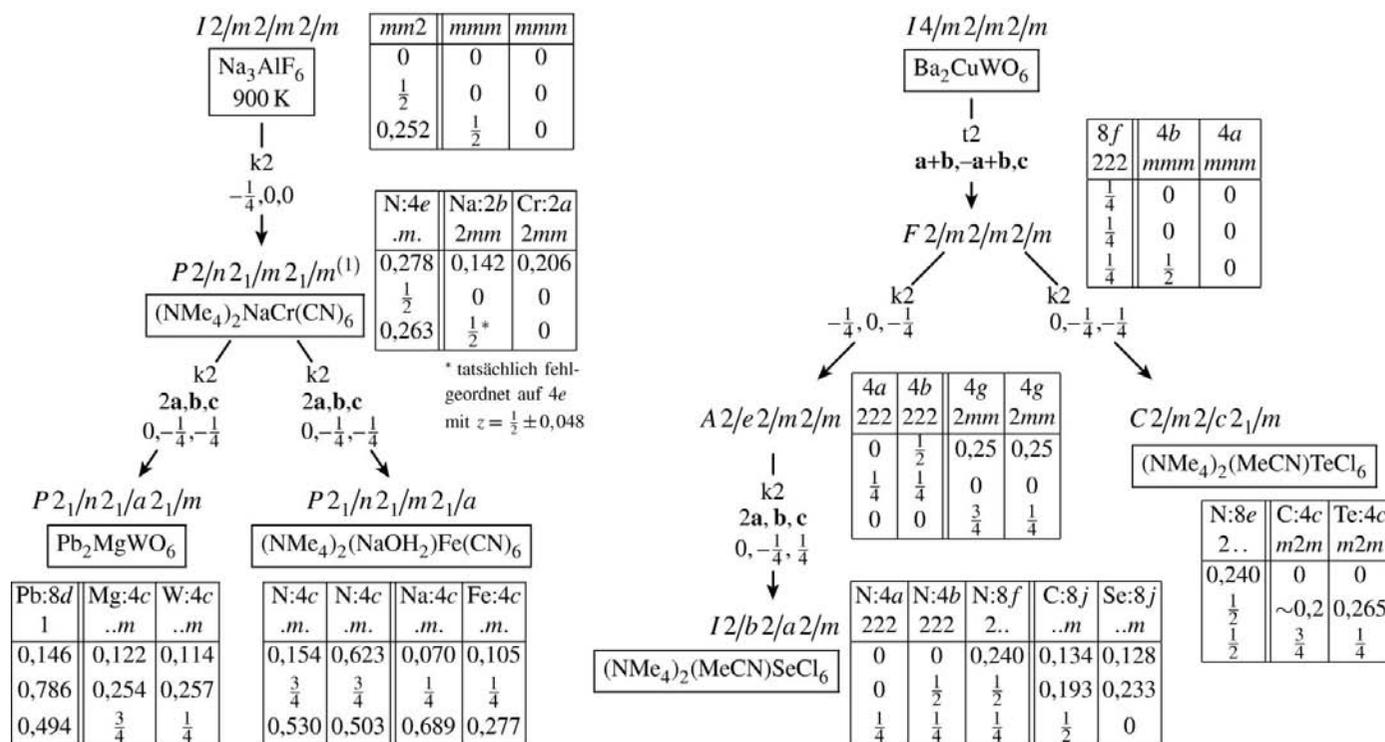


Abbildung 8

Gruppe–Untergruppe–Beziehungen für einige Perowskit-Varianten mit größeren Baueinheiten. Nur die Atome der kuboktaedrischen und oktaedrischen Lagen sind aufgeführt. N-Atome gehören zu den NMe_4^+ -Ionen, C-Atome bezeichnen das mittlere Atom im Acetonitril-Molekül. Links finden sich zwei Untergruppen des Raumgruppentyps $Pnma$, die trotz gleichartig vergrößerter Elementarzellen und gleichen Ursprungsverschiebungen verschieden sind

könnte dort geordnet untergebracht werden. Häufig sind NMe_4^+ -Ionen jedoch fehlgeordnet, selbst wenn eine höhere Punktlagensymmetrie dies gar nicht erforderlich macht.

Im $(\text{NMe}_4)_2(\text{MeCN})\text{TeCl}_6$ (Abriel, 1986) und $(\text{NMe}_4)_2(\text{MeCN})\text{SeCl}_6$ (Müller & Eckhoff, 1999) nimmt ein Acetonitril-Molekül die Lage eines der oktaedrisch koordinierten Metallatome des Elpasoliths ein. Das Acetonitril ist in der Selenverbindung nicht fehlgeordnet und erzwingt eine Symmetriereduktion (Abb. 8 rechts).

Im Cyano-Elpasolith $(\text{NMe}_4)_2(\text{NaOH}_2)\text{Fe}(\text{CN})_6$ nehmen mit Wasser koordinierte Na^+ -Ionen, $[\text{NaOH}_2]^+$, Positionen ein, die sich von den oktaedrisch koordinierten Na^+ -Ionen im Kryolith $\text{Na}_2^{\text{co}}\text{Na}^{\text{o}}\text{Al}^{\text{o}}\text{F}_6$ ableiten. Jedes davon hat vier $\text{Na}\cdots\text{NC}$ und zwei $\text{NaOH}\cdots\text{NC}$ -Kontakte. Die Fe- und vor allem die Na-Atome sind etwas aus den Ideallagen herausgerückt, aber sonst ist die Struktur erstaunlich wenig verzerrt, und die Oktaeder sind nicht nennenswert verkippt (Witzel & Babel, 1984). Obwohl die Raumgruppe *Pnma* zentrosymmetrisch ist, befinden sich die Oktaedermitten nicht in Inversionszentren, bedingt durch die notwendige Ursprungsverschiebung auf dem Weg von *Immm* nach *Pnma* (Abb. 8). $(\text{NMe}_4)_2(\text{NaOH}_2)\text{Fe}(\text{CN})_6$ und Pb_2MgWO_6 bieten ein Beispiel für zwei Strukturen, die sich mit gleichartiger Zellverdoppelung und Ursprungsverschiebung vom Kryolith ableiten lassen, dem gleichen Raumgruppentyp angehören und dennoch zwei verschiedenen Untergruppen angehören. Bei der Untergruppe *Pnma* ist die kubooktaedrische Lage in zwei unabhängige Lagen aufgespalten (N-Atome der NMe_4^+ -Ionen), bei *Pnam* ist sie nicht aufgespalten (Pb in Pb_2MgWO_6).

7. Leerstellenvarianten

ReO_3 kann als Leerstellenvariante des Perowskits aufgefaßt werden. Läßt man bei den verschiedenen diskutierten Perowskit-Derivaten diejenigen Lagen frei, die sich aus der Sr-Lage von SrTiO_3 ergeben, so kommt man zu entsprechenden Derivaten des ReO_3 . Da auf die Koordination eines Atoms in der nun unbesetzten Lage keine Rücksicht genommen werden muß, ergeben sich neue Verzerrungsmöglichkeiten. Außerdem spielt es dann keine Rolle mehr, ob die A-Atomlagen symmetrieäquivalent sind; das Symmetrieprinzip steht dann der Wahrnehmung von Raumgruppen mit nichtäquivalenten Lagen nicht entgegen. So sind Untergruppen von *Im $\bar{3}m$* (Abb. 2 rechts), die bei Verbindungen AMX_3 gar nicht oder nur selten vorkommen, bei Verbindungen MX_3 häufig anzutreffen. Auf die zugehörigen Symmetriebeziehungen gehen wir an anderer Stelle ein (Bock & Müller, 2002).

Der K_2PtCl_6 -Typ ergibt sich, wenn die Na-Lage des Elpasoliths unbesetzt bleibt. Auch von diesem gibt es eine Reihe von Verzerrungsvarianten mit erniedrigter Symmetrie.

Wir danken Herrn Professor H. Bärnighausen für ausführliche Diskussionen, Verbesserungsvorschläge und Hinweise zu diesem Manuskript. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die gewährte Unterstützung

Literatur

- Abriel, W. (1986). *Z. Naturforsch. Teil B*, **41**, 592–596.
- Albarski, O., Hillebrecht, H., Rotter, W. & Thiele, G. (2000). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626**, 1296–1304.
- Aleksandrov, K. S. (1976). *Kristallografiya*, **21**, 249–255.
- Ahtee, M. & Darlington, C. N. W. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1007–1014.
- Ahtee, M., Glazer, A. M. & Hewat, A. W. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 752–758.
- Ahtee, M., Glazer, A. M. & Megaw, H. D. (1972). *Philos. Mag. Ser. 8*, **26**, 995–1014.
- Åsbrink, S. & Wąskowska, A. (1994). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **31**, 747–755.
- Babel, D. (1982). *Z. Naturforsch. Teil B*, **37**, 1534–1539.
- Baldinozzi, G., Sciau, Ph., Pinot, M. & Grebille, B. (1995). *Acta Cryst.* **B51**, 668–673.
- Battle, P. D., Goodenough, J. B. & Price, R. (1983). *J. Solid State Chem.* **46**, 234–244.
- Bärnighausen, H. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, S3.
- Bärnighausen, H. (1980). *MATCH, Commun. Math. Chem.* **9**, 139–175.
- Billiet, Y. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 1023–1025.
- Billiet, Y. (1981). *Acta Cryst.* **A37**, 649–652.
- Bock, O. & Müller, U. (2002). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628**, 987–992.
- Boller, H. (1968). *Monatsh. Chem.* **99**, 2444–2449.
- Boysen, H., Lerch, M., Lehnert, H., Schneider, J. & Ehrenberg, H. (2002). Unveröffentlicht.
- Burns, G. & Glazer, A. M. (1990). *Space Groups for Solid State Scientists*, 2nd ed., Appendix 9–6. San Diego: Academic Press.
- Buttner, R. H. & Maslen, E. N. (1992). *Acta Cryst.* **B48**, 764–769.
- Buttner, R. H., Maslen, E. N. & Spadaccini, N. (1990). *Acta Cryst.* **B46**, 131–138.
- Caignaert, V., Millange, F., Hervieu, M., Suard, E. & Raveau, B. (1996). *Solid State Commun.* **99**, 173–177.
- Chaillout, C., Remeika, J. P., Santoro, A. & Marezio, M. (1985). *Solid State Commun.* **56**, 829–831.
- Chenavas, J., Joubert, J. C., Marezio, M. & Bochu, B. (1975). *J. Solid State Chem.* **14**, 25–32.
- Chowdhury, M. R., Wedgwood, F., Chadwick, B. & Wilde, H. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 46–58.
- Coppens, P. & Eibschütz, M. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 524–531.
- Cox, D. E. & Sleight, A. W. (1976). *Solid State Commun.* **19**, 969–973.
- Damay, F., Martin, C., Hervieu, M., Maignan, A., Raveau, B., André, G. & Bourree, F. (1998). *J. Magn. Magn. Mater.* **184**, 71–82.
- Figgis, B. N. & Sobolev, A. N. (2001). *Acta Cryst.* **C57**, 885–886.
- Glazer, A. M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3384–3392.
- Glazer, A. M. & Megaw, H. D. (1972). *Philos. Mag.* **25**, 1119–1135.
- Hewat, A. W. (1973). *J. Phys. C*, **6**, 2559–2572.
- Himmelreich, U. (1998). Dissertation, Universität Karlsruhe. ISBN 3-932136-39-X.
- Himmelreich, U. & Bärnighausen, H. (1997). *Z. Kristallogr. Suppl.* **12**, 128.
- Himmelreich, U. & Bärnighausen, H. (1998). *Z. Kristallogr. Suppl.* **15**, 108.
- Hohnstedt, C. & Meyer, G. (1993). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 1374–1378.
- Howard, C. J. & Stokes, H. T. (1998). *Acta Cryst.* **B54**, 782–789.
- Hsu, R., Maslen, E. N., du Boulay, D. & Ishizawa, N. (1997). *Acta Cryst.* **B53**, 420–428.
- ICSD (2001). Inorganic Crystal Structure Database. Fachinformationszentrum Karlsruhe. <http://www.fiz-karlsruhe.de/fiz/products/icsd/welcome.html>
- Jacobson, A. J., Collins, B. M. & Fender, B. E. F. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1705–1711.
- Jacobson, A. J., Collins, B. M. & Fender, B. E. F. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1083–1087.

- Jung, D.-Y., Gravereau, P. & Demazaeu, G. (1993). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **30**, 1025–1037.
- Kaiser, V., Otto, M., Binder, F. & Babel, D. (1990). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **585**, 93–104.
- Kapusta, J., Daniel, P. & Ratuszna, A. (1999). *Phys. Rev. B*, **59**, 14235–14245.
- Kennedy, B. J. & Hunter, B. A. (1998). *Phys. Rev. B*, **58**, 653–658.
- Kennedy, B. J., Prodjosantoso & Howard, C. J. (1999). *J. Phys. Cond. Matter* **11**, 6319–6327.
- Klein, S. & Reinen, D. (1978). *J. Solid State Chem.* **25**, 295–299.
- Klein, S. & Reinen, D. (1980). *J. Solid State Chem.* **32**, 311–319.
- Knop, O., Wasylishen, R. E., White, M. A., Cameron, S. T. & van Oost, M. J. M. (1990). *Can. J. Chem.* **68**, 412–420.
- Koch, E. (1984). *Acta Cryst.* **A40**, 593–600.
- Koch, E. (1994). *Z. Kristallogr. Suppl.* **8**, 207.
- Köhl, P., Schultze-Ronhof, E. & Reinen, D. (1970). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **378**, 129–143.
- Kroumova, E., Pérez-Mato, J. M. & Aroyo, M. (1999). *WYCKSPLIT: Computer program for the determination of the relations of Wyckoff positions for a group-subgroup pair*. *J. Appl. Cryst.* **31**, 646. <http://www.Cryst.ehu.es/Cryst/wpsplit.html>.
- Kwei, G. H., Lawson, A. C., Billinge, S. J. L. & Cheong, S.-W. (1993). *J. Phys. Chem.* **97**, 2368–2377.
- Leinenweber, K. & Parise, J. (1995). *J. Solid State Chem.* **114**, 277–281.
- López, M. L., Veiga, M. L. & Pico, C. (1994). *J. Mater. Chem.* **4**, 547–550.
- Lufaso, M. W. & Woodward, P. M. (2001). *Acta Cryst.* **B57**, 725–738. Dort weitere Literatur.
- Maignan, A., Michel, C., Hervieu, M. & Raveau, B. (1997). *J. Solid State Chem.* **107**, 277–281.
- Marezio, M., Dernier, P. D., Chenavas, J. & Joubert, J. C. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 16–20.
- Marezio, M., Remeika, J. P. & Dernier, P. D. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 2008–2022.
- Matsushita, N., Kitagawa, H. & Kojima, N. (1997). *Acta Cryst.* **C53**, 663–666.
- Millange, F., Caignaert, V., Mather, G., Suard, E. & Raveau, B. (1996). *J. Solid State Chem.* **127**, 131–135.
- Müller, U. (2002). *Relations between the Wyckoff Positions*. In: *International Tables for Crystallography*, Vol. A1, *Subgroups of the Space Groups*. Dordrecht: Kluwer. To be published.
- Müller, U. & Eckhoff, B. (1999). *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **214**, 505–506.
- Park, J.-H., Woodward, P. M., Parise, J. B., Reeder, R. J. & Lubomirsky, I. (1999). *Chem. Mater.* **11**, 177–183.
- Peschel, S. & Babel, D. (1994). *Z. Naturforsch. Teil B*, **49**, 1373–1380.
- Peschel, S., Ziegler, B., Schwarten, N. & Babel, D. (2000). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626**, 1561–1566. Dort weitere Literatur.
- Poglitich, A. & Weber, D. (1987). *J. Chem. Phys.* **87**, 6373–6378.
- Politova, E. D., Kaleva, G. M., Danilenko, I. N., Chuprakov, V. F., Ivanov, S. A. & Venevtsev, Yu. N. (1990). *Izvest. Akad. Nauk SSSR Neorgan. Mater.* **26**, 2352–2356.
- Quezel-Ambrumaz, S. (1968). *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.* **91**, 339–343.
- Reinen, D. & Weitzel, H. (1976). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **424**, 31–38.
- Ritter, H., Ihringer, J., Maichle, J. K., Prandl, W., Hoser, A. & Hewat, A. W. (1989). *Z. Phys. Teil B*, **75**, 297–302.
- Ryan, R. R. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1398–1399.
- Schildkamp, W. & Fischer, K. (1981). *Z. Kristallogr.* **155**, 211–226.
- Schröder, L. & Keller, H. (1991). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **603**, 69–76.
- Schwarten, M. & Babel, D. (2000). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626**, 1921–1928.
- Schwarten, M., Ziegler, B., Witzel, M. & Babel, D. (1997). *Z. Naturforsch. Teil B*, **52**, 391–397.
- Sirotnikin, V. P., Efremov, V. A. & Trunov, V. K. (1985). *Zh. Neorgan. Khim.* **20**, 1727–1730.
- Strähle, J., Gelinek, J. & Kölmel, M. (1979). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **456**, 241–260.
- Swanson, B. I., Hamburg, S. I. & Ryan, R. R. (1974). *Inorg. Chem.* **13**, 1685–1687.
- Swanson, B. I. & Ryan, R. R. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 283–286.
- Tagaki, S., Joesten, M. D. & Lenhart, P. G. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1970–1972.
- Tanaka, K., Konishi, M. & Marumo, F. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1303–1308.
- Templeton, D. H. & Templeton, L. K. (1985). *Acta Cryst.* **A41**, 133–142.
- Thiele, G., Rotter, H. W. & Schmidt, K. D. (1987). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **545**, 148–156.
- Thiele, G., Rotter, H. W. & Schmidt, K. D. (1988). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **559**, 7–16.
- Thiele, G., Rotter, H. W. & Schmidt, K. D. (1989). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **571**, 60–68.
- Troyanov, S. I., Morozov, I. V. & Korenev, Yu. M. (1993). *Zh. Neorgan. Khim.* **38**, 984–989.
- Tsukuda, N. & Okazaki, A. (1972). *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 1088–1099.
- Weigl, L. & Range, K. J. (1993). *J. Alloys Comput.* **200**, L1–L2.
- Wiseman, P. J. & Dickens, P. (1976). *J. Solid State Chem.* **17**, 91–100.
- Witzel, M. & Babel, D. (1984). *Z. Naturforsch. Teil B*, **39**, 201–206.
- Wondratschek, H. (1993). *Mineral. Petrology* **48**, 87–96.
- Wondratschek, H. & Aroyo, M. I. (2001). *Acta Cryst.* **A57**, 311–320.
- Woodward, P. M. (1997). *Acta Cryst.* **B53**, 32–43 und 44–66. Dort weitere Literatur.
- Woodward, P. M., Vogt, T., Cox, D. E., Arulraj, A., Rao, C. N. R., Karen, P. & Cheetham, A. K. (1998). *Chem. Mater.* **10**, 3652–3665.
- Yamada, K., Funabiki, S., Horimoto, H., Matsui, T., Okuda, T. & Ichiba, S. (1991). *Chem. Lett.* pp. 801–804.
- Yang, H.-X., Ghose, S. & Hatch, D. M. (1993). *Phys. Chem. Min.* **19**, 528–544.
- Ziegler, B., Witzel, M. & Babel, D. (1991). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **600**, 239–248.