

Coppens, 1980). In those studies somewhat smaller values were observed by discrete boundary-integration methods, where tail-cutting effects occur. Thus the rather large dipole moments in the present study may be an artefact of the real-space partitioning method. The conclusion that the dipole moment of a water molecule increases on hydrate formation may therefore be misleading.

This work was supported by the Bundesminister für Forschung und Technologie of the Federal Republic of Germany.

References

- ALLIBON, J. R., FILHOL, F. K., LEHMANN, M. S., MASON, S. A. & SIMMS, P. (1981). *J. Appl. Cryst.* **14**, 326–329.
- ANDERSEN, L. & LINDQVIST, O. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 584–586.
- BATS, J. W. & FUESS, H. (1986). *Acta Cryst.* **B42**, 26–32.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., BROWN, G. M., ELLISON, R. D., HAMILTON, W. C., IBERS, J. A., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1974). *ORXFLS3*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COPPENS, P., DAM, J., HARKEMA, S., FEIL, D., FELD, R., LEHMANN, M. S., GODDARD, R., KRÜGER, C., HELLNER, E., JOHANSEN, H., LARSEN, F. K., KOETZLE, T. F., MCMULLEN, R. K., MASLEN, E. N. & STEVENS, E. D. (1984). *Acta Cryst.* **A40**, 184–195.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
- ELERMAN, Y., BATS, J. W. & FUESS, H. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 515–518.
- FLACK, H. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 656–658.
- FUESS, H., BATS, J. W., CRUICKSHANK, D. W. J. & EISENSTEIN, M. (1985). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24**, 509–510.
- HANSEN, N. K. & COPPENS, P. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 909–921.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- KIRFEL, A. & WILL, G. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 512–523.
- KIRFEL, A. & WILL, G. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 525–532.
- KOESTER, L. (1977). *Neutron Physics. Springer Tracts in Modern Physics*, Vol. 80, edited by G. HÖHLER. Berlin: Springer-Verlag.
- LARSON, A. C. (1969). In *Crystallographic Computing*, edited by F. R. AHMED, pp. 291–294. Copenhagen: Munksgaard.
- LEHMANN, M. S. & LARSEN, F. K. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 580–584.
- STEVENS, E. D. & COPPENS, P. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1864–1876.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system—version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- SWAMINATHAN, S., CRAVEN, B. M., SPACKMAN, M. A. & STEWART, R. F. (1984). *Acta Cryst.* **B40**, 398–404.
- THOMAS, J. O. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 819–823.
- YANG, Y. W. & COPPENS, P. (1974). *Solid State Commun.* **15**, 1555–1559.

Acta Cryst. (1986). **B42**, 557–564

***MX₅*-Ketten aus eckenverknüpften Oktaedern. Mögliche Kettenkonfigurationen und mögliche Kristallstrukturen bei dichtester Packung der X-Atome**

VON ULRICH MÜLLER

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 25. Oktober 1985; angenommen am 21. Juli 1986)

Abstract

The possible chain configurations for compounds of the composition MX_5 consisting of chains or rings of vertex-sharing octahedra are derived under the condition that the X atoms form a close-packing arrangement. A group of three connected octahedra can adopt several configuration types having characteristic $M \cdots M \cdots M$ angles; they are designated, in order of decreasing angles, by the following symbols: *cis*-octahedra, hexagonal close packing, d , w , v , n and a ; *cis*-octahedra, *hc* sequence of X atoms, p and q ; *cis*-octahedra, cubic close packing, r ; *trans*-octahedra, h.c.p., l and k ; *trans*-octahedra, *hc* sequence, f ; *trans*-octahedra, c.c.p., t . For cubic close packing and *cis*-octahedra, sequences of four octahedra must be considered and are given the sym-

bols e , z and s . The configuration types k , w , d , n , a , f , p and q are chiral, their enantiomeric counterparts being marked by an asterisk. The configuration of any MX_5 chain or ring can be characterized by a sequence of the symbols. The simpler chain types are illustrated. Most of them cannot be packed closely, but one close-packing manner is possible for each of the chains l_2 , a_2 , t_1 and $f_2 f_2^*$, and the rings $(vw)_2$, $anan^*$ and z_4 . The ring $vqrq^*$ allows close packing in two ways and the chains w_2 and e_2 in an infinite number of ways. The known structure types of $(RuF_5)_4$ (ring $anan^*$), $(NbF_5)_4$ (ring z_4), $(SbF_5)_4$ (ring $vqrq^*$) and α - UF_5 (chain t_1) correspond to the predicted possibilities; $BrF_4Sb_2F_{11}$ fits one of the e_2 chain-packing possibilities. The VF_5 structure type has distorted v_2 chains that do not allow close packing.

Einleitung

Die beiden häufigsten Aufbauprinzipien für Verbindungen der Zusammensetzung MX₅ (oder MX₄Z) sind:

(1) Dimere Moleküle, bestehend aus zwei kantenverknüpften Oktaedern; sie werden in der Regel bei den Pentachloriden, -bromiden und -iodiden angetroffen. Möglichkeiten zur Packung von (MX₅)₂-Molekülen in einem Kristall sind in einer vorangegangenen Arbeit bereits aufgezeigt worden (Müller, 1978).

(2) Ringe oder Ketten aus eckenverknüpften Oktaedern; sie treten bei den Pentafluoriden und bei Oxidtetrahalogeniden auf.

Weitere Möglichkeiten kommen seltener vor: monomere Moleküle (trigonale Bipyramiden) wie z. B. SbCl₅, ionische Strukturen wie [PCl₄]⁺[PCl₆]⁻ oder [PBr₄]⁺Br⁻ und Verbindungen mit höherer Koordinationszahl als sechs für das M-Atom, z. B. beim PaCl₆.

In der vorliegenden Arbeit werden die Strukturmöglichkeiten für Ringe und Ketten aus eckenverknüpften Oktaedern abgeleitet, unter der Annahme, daß die X-Atome für sich eine dichteste Kugelpackung bilden. Es werden Symbole eingeführt, mit denen die Kettenkonfigurationen eindeutig bezeichnet werden können. Es werden die Möglichkeiten zur Packung der Ketten in einem Kristall dargelegt und es werden die Raumgruppen ermittelt, die dabei auftreten können. Es wird dabei analog vorgegangen wie bei der Herleitung der Strukturmöglichkeiten für Verbindungen MX₄ (Müller, 1981), (MX₅)₂ (Müller, 1978) und MX₆ (Müller, 1979a). Die hier dargelegten Überlegungen wurden bereits in kurzer Form vorgestellt (Müller, 1985).

Mögliche Konfigurationen für MX₅-Ketten

Die hier betrachteten Verbindungen der Stöchiometrie MX₅ sollen aus MX₆-Oktaedern aufgebaut sein, die über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft sind. Ein X-Atom soll maximal zwei Oktaedern gemeinsam angehören, jedes Oktaeder hat dann zwei verbrückende X-Atome und vier terminale X-Atome. Die beiden verbrückenden X-Atome eines Oktaeders können zueinander *cis*- oder *trans*-ständig sein. Wenn bei allen Oktaedern der Kette die *cis*- bzw. die *trans*-Anordnung vorliegt, sprechen wir von einer *cis*- bzw. *trans*-Kette. Die X-Atome sollen für sich eine dichteste Kugelpackung bilden, in der ein Fünftel der Oktaederlücken mit M-Atomen besetzt ist.

Die relative Anordnung von drei aneinandergeschlossenen Oktaedern muß einem der in Fig. 1 gezeigten Konfigurationstypen entsprechen. Jeder Konfigurationstyp besitzt einen charakteristischen Wert für den Winkel M-M-M zwischen den Verbindungs-

linien der M-Atome in den Oktaedermitten. Der Bindungswinkel M-X-M eines verbrückenden X-Atoms ist charakteristisch dafür, ob das X-Atom in der Kugelpackung einer *h*- oder *c*-Schicht angehört, er beträgt 131,8 bzw. 180°.

Die Gesalt einer Kette kann durch eine Folge der in Fig. 1 definierten Symbole bezeichnet werden. Dazu greifen wir aus der Kette eine Folge von drei Oktaedern heraus und bestimmen durch Vergleich mit Fig. 1 welchem Konfigurationstyp sie angehört; dann rücken wir in der Kette um ein Oktaeder weiter und ermitteln den Konfigurationstyp der nächsten Dreiergruppe. Wenn sich die Abfolge der Konfigurationstypen wiederholt, geben wir nur die Symbole für die Wiederholungseinheit an; sind mehrere Wiederholungseinheiten notwendig, um zu einer translatorisch gleichwertigen Position zu gelangen, so bezeichnen wir dies mit einer Indexzahl. Das Symbol (*dw*)₃ bezeichnet z. B. eine Kette, in der sich die Konfigurationstypen *d* und *w* abwechseln und in der nach sechs Oktaedern (drei *dw*-Einheiten) eine translatorisch äquivalente Position erreicht wird.

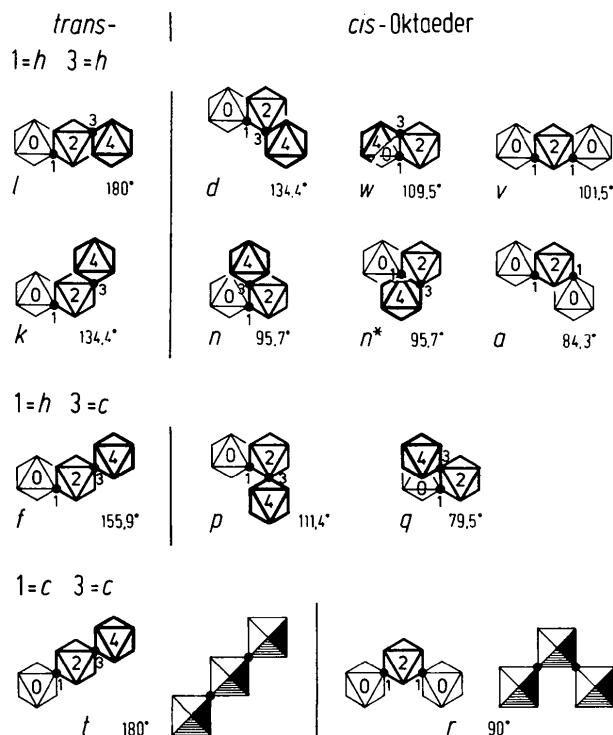


Fig. 1. Mögliche Konfigurationstypen und ihre Symbole für eine Gruppe von drei eckenverknüpften Oktaedern. Die verknüpfenden Oktaederecken sind als schwarze Punkte hervorgehoben. Die Zahlen 0, 1, 2, ... bezeichnen die relative Höhe der Oktaedermitten (gerade Zahlen) und der Oktaederecken (ungerade Zahlen) in Blickrichtung. Der charakteristische Winkel M...M...M zwischen den Oktaedermitten ist jeweils angegeben. Die Konfigurationstypen sind danach geordnet, ob die X-Atome in Höhe 1 und 3 einer *h*- oder *c*-Schicht der Kugelpackung angehören. Die abgebildeten chiralen Konfigurationstypen *k*, *d*, *w*, *n*, *a*, *f*, *p* und *q* werden als linkshändig angesehen; rechtshändige Enantiomere werden mit einem Stern bezeichnet.

In manchen Fällen sind die Symbole gemäß Fig. 1 zur eindeutigen Bezeichnung einer Kette nicht ausreichend. Wird eine Kette durch Anbau eines Oktaeders um eine a -Konfiguration verlängert, so gibt es dafür zwei Möglichkeiten, die wir mit a und a' bezeichnen. Zur Unterscheidung betrachten wir die beiden Winkel $M(1)-M(2)-X(2)$ und $X(1)-M(2)-M(3)$ von $100,5^\circ$ bzw. $68,6^\circ$ (Fig. 2); wenn wir uns entlang der Kette bewegen und in einer a -Konfiguration zuerst den $100,5^\circ$ - und dann den $68,6^\circ$ -Winkel antreffen, so ist das Symbol a , anderenfalls a' . Bei kubisch dichtester Packung der X -Atome benötigt man statt des einen Konfigurationstyps r drei Konfigurationstypen aus vier Oktaedern (e , z und s , Fig. 3).

Die Konfigurationstypen k , w , d , n , a , f , p und q sind chiral; die in Fig. 1 gezeigten Formen sehen wir als linkshändig an, weil spiralförmige *cis*-Ketten (nicht *trans*-Ketten), die mit diesen Konfigurationstypen aufgebaut werden, linkshändig sind. Wenn eine Unterscheidung notwendig ist, bezeichnen wir die rechtehändigen Konfigurationstypen mit einem Stern. Beim Konfigurationstyp n ist die Angabe des Enan-

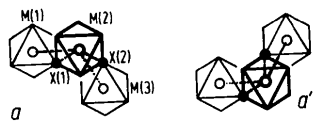


Fig. 2. Im Konfigurationstyp a beträgt der Winkel $M(1)-M(2)-X(1)$ $100,5^\circ$ und $X(1)-M(2)-M(3)$ $68,6^\circ$. Wird an eine im Bild nach rechts wachsende Kette der Konfigurationstyp a angeschlossen, so unterscheiden wir mit a bzw. a' , ob wir in Wachstumsrichtung zuerst dem größeren bzw. dem kleineren dieser Winkel begegnen.

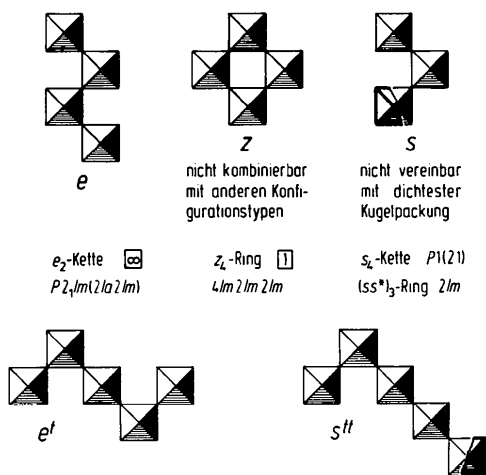


Fig. 3. Bei *cis*-Oktaedern in einer kubisch dichtesten Packung von X -Atomen sind zur eindeutigen Bezeichnung Konfigurationstypen aus vier Oktaedern notwendig. Die möglichen Ketten bzw. Ringe aus nur einem Konfigurationstyp und deren Symmetrie ist jeweils angegeben; eingerahmte Zahlen: Anzahl ihrer möglichen Packungen. Der chirale Konfigurationstyp s ist nur realisierbar, wenn bestimmte Kugeln der Kugelpackung weggelassen werden. Untere Reihe: Beispiele zur Konfigurationsbezeichnung bei Kombination von *cis*- und *trans*-Oktaedern.

tiomeren immer notwendig, weil beide, n und n^* , sowohl mit rechts- wie mit linkshändigen Konfigurationstypen kombiniert werden können. Bei den Konfigurationstypen f , p und q ist die Kombination von Rechts- mit Linksform in manchen Fällen ebenfalls möglich und muß dann bezeichnet werden. Für die anderen chiralen Konfigurationstypen gilt dies nicht, sie können immer nur mit solchen gleicher Chiralität direkt verbunden werden. Dies gilt auch für den Konfigurationstyp a , bei dem zwar die Wahl zwischen a und a' besteht, aber immer eindeutig ist, ob die Links- (a oder a') oder Rechtsform (a^* , a'^*) zu nehmen ist. Auch bei der Kombination von *trans*- mit *cis*-Oktaedern können in vielen Fällen nur Konfigurationstypen gleicher Chiralität kombiniert werden; aus diesem Grunde wurden für die Konfigurationstypen k und f die in Fig. 1 gezeigten Formen ohne Stern bezeichnet, obwohl die aus ihnen jeweils alleine aufgebauten Ketten Rechtsspiralen sind. Die Konfigurationstypen l , v und r sind zentrosymmetrisch. Entlang einer Kette sind zwei chirale Konfigurationen k , w , d , a , f , p oder q entgegengesetzte Enantiomere, wenn sich zwischen ihnen eine ungerade Anzahl von l -, v - oder r -Konfigurationen befindet.

Ketten, in denen sowohl *cis*- wie *trans*-Oktaeder vorkommen, können mit den Symbolen bezeichnet werden. Zur eindeutigen Bezeichnung bei kubisch dichtester Packung der X -Atome ist dann allerdings eine modifizierte Symbolik notwendig: man betrachtet die *trans*-Oktaeder als eingeschoben in der Mitte einer e -, z - oder s -Konfiguration und bezeichnet die Zahl der eingeschobenen *trans*-Oktaeder mit hochgestellten t , z. B. s^{tt} (Fig. 3). Ketten dieser Art werden im folgenden nicht weiter betrachtet, obwohl eine z. B. beim $\text{MoF}_4\text{O}\cdot\text{SbF}_5$ bekannt ist.

Die einfachsten möglichen Ketten sind in Fig. 3 und 4 zusammengestellt: solche, in denen nur ein Konfigurationstyp oder in denen zwei verschiedene, sich abwechselnde Konfigurationstypen vorkommen.

Packungsmöglichkeiten für die MX_5 -Ketten

Es sei vorausgesetzt, daß bei der Packung der MX_5 -Ketten die X -Atome eine dichteste Kugelpackung bilden und daß jeweils nur ein Kettentyp vorkommt. Durch Besetzung einer geeigneten Folge von Oktaederlücken in einer dichtesten Kugelpackung erzeugt man eine MX_5 -Kette. Dann überlegt man, welche Oktaederlücken besetzt werden können oder müssen, um eine zweite MX_5 -Kette neben der ersten unterzubringen, wobei X -Atome weder übrig bleiben noch zwei Ketten gemeinsam angehören dürfen. Derselben verfährt man mit einer dritten Kette und so fort. Man stellt dabei fest, daß es für zahlreiche Ketten keine Packungsmöglichkeit gibt, für andere genau eine Möglichkeit und für manche unendlich viele Möglichkeiten.

a, denn dann müßten in den Ketten flächenverknüpfte Oktaeder auftreten; Spiegelebenen senkrecht zu **b**, den sie hätten kantenvknüpfte Oktaeder zur Konsequenz (bezüglich der Achsenrichtungen siehe Fig. 7). Berücksichtigt man die genannten Einschränkungen, so verbleiben von den Untergruppen von $P6_3/mmc$ nur noch diejenigen, die in Fig. 7 eingerahmt sind, sowie deren Untergruppen.

Die Packung von e_2 -Ketten erfordert eine kubisch-dichteste Packung der X-Atome. Ketten, die gemäß Fig. 8 in Richtung **a** verlaufen, müssen in Richtung **b** gestapelt werden. Die dadurch entstehenden Schichten können in Richtung **c** auf unendlich viele Arten gestapelt werden, sofern man eine beliebig große Gitterkonstante c zuläßt, je zwei Schichten können nämlich zweierlei Lagen relativ zueinander haben. Die drei einfachsten Packungen sind in Fig.

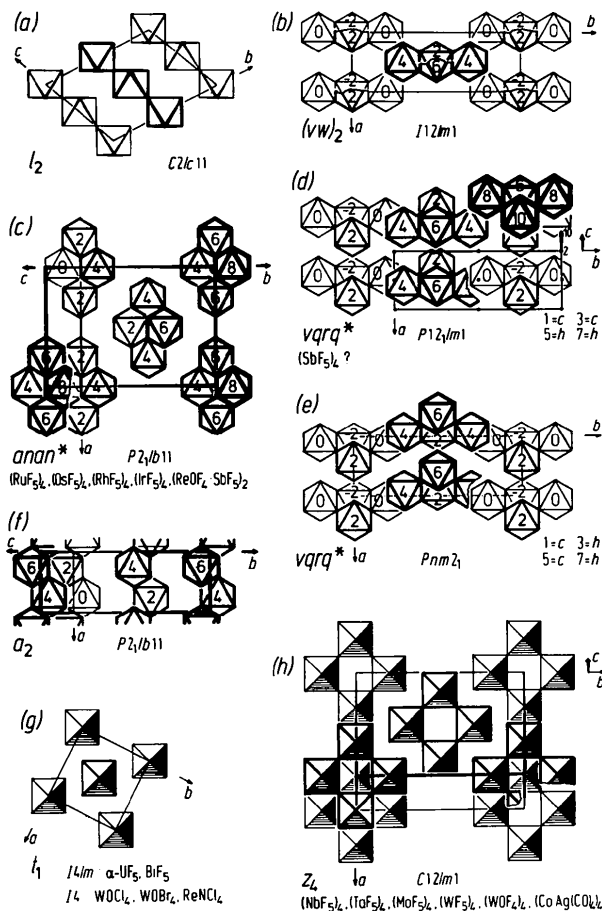


Fig. 6. Die Packungsmöglichkeiten für Ketten und Ringe, die je nur auf eine oder zwei Arten dicht packbar sind. Soweit möglich, wurde die Orientierung der Achsen so gewählt, daß sie mit derjenigen der Kugelpackung übereinstimmt; dies führt in manchen Fällen zu unkonventionellen Aufstellungen für die Raumgruppen. Zahlen geben relative Höhen in Blickrichtung an. Packung der X-Atome: (a), (b), (c) und (f) hexagonal-dichteste Packung; (g) und (h) kubisch-dichteste Packung; (d) stapelfolge $cchh$; (e) stapelfolge $chch$. Die t_1 -Ketten bei (g) verlaufen in Blickrichtung.

8 gezeigt. Die realisierbaren Raumgruppen müssen Untergruppen von $Fm3m$ sein; die relative Lage der Ketten läßt weder vier- noch dreizählige Symmetrieachsen noch Spiegelebenen zu; damit sind rhombische, monokline und triklone Raumgruppen möglich, sofern sie keine Spiegelebenen besitzen.

Vergleich mit bekannten Strukturen

Die zu erwartenden Gitterparameter für die im vorigen Abschnitt hergeleiteten Strukturtypen sind in

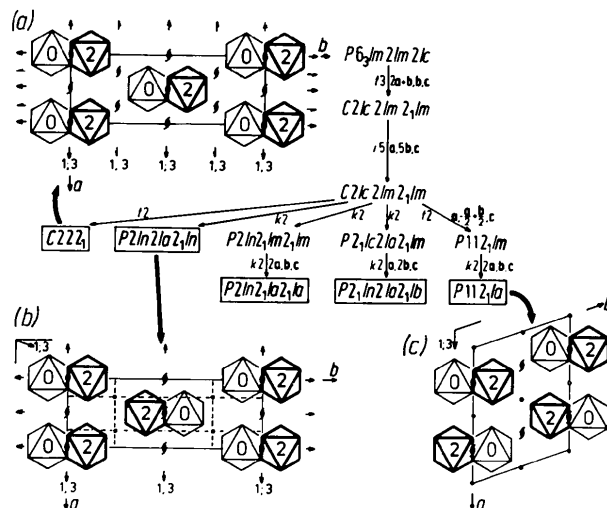


Fig. 7. Die drei einfachsten Packungsmöglichkeiten für w_2 -Ketten (hexagonal-dichteste Packung der X-Atome). Die Ketten verlaufen in Blickrichtung. Stammbaum von Gruppe-Untergruppe-Beziehungen zur Herleitung der möglichen Raumgruppen (siehe Text); nur die eingetragenen Raumgruppen sowie deren (nicht aufgeführte) Untergruppen können bei der Packung von w_2 -Ketten auftreten.

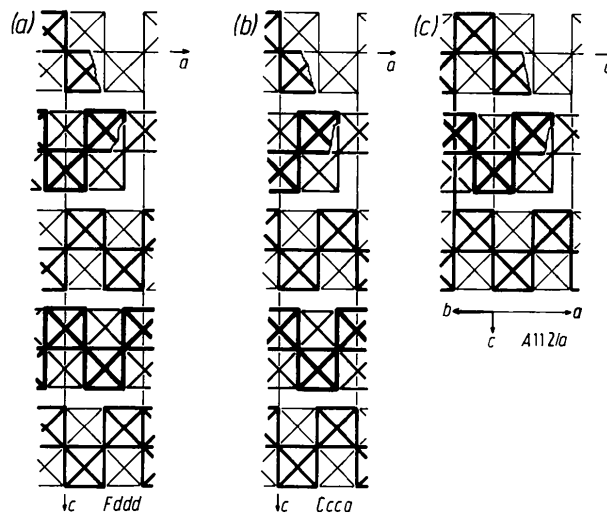


Fig. 8. Die drei einfachsten Packungsmöglichkeiten für e_2 -Ketten (kubisch-dichteste Packung der X-Atome). Die Zickzackketten verlaufen in Richtung **a** und sind in Richtung **b** immer in der gleichen Art gestapelt.

Tabelle 1. Zu erwartende Gitterparameter (Å bzw. °) für die in Fig. 6, 7 und 8 gezeigten Packungen von MX₅-Ketten und Vergleich mit bekannten Strukturen. Angenommener Wert für die X···X-Kontaktabstände 2,90 Å (≅ F···F)

Verbindung	Kette	Fig.	Stapelfolge der X-Atome	Raumgruppe	a	b	c	α	β	γ	Lit.
	<i>l</i> ₂	6(a)	<i>h</i>	<i>C2/c11</i>	5,02	9,91	7,49	112,2	90	90	
	(<i>dw</i>) ₂	6(b)	<i>h</i>	<i>I12/m1</i>	5,02	14,50	10,72	90	90,0	90	
	<i>a</i> ₂	6(f)	<i>h</i>	<i>P2₁/b11</i>	5,02	12,53	5,55	99,3	90	90	
	<i>anan*</i>	6(c)	<i>h</i>	<i>P2₁/b11</i>	10,05	12,53	5,55	99,3	90	90	
(RuF ₅) ₄	<i>anan*</i>	6(c)		<i>P2₁/b11</i>	10,01	12,47	5,42	99,8	90	90	(1, 2)
(OsF ₅) ₄	<i>anan*</i>	6(c)		<i>P2₁/b11</i>	9,91	12,59	5,53	99,5	90	90	(2)
(RhF ₅) ₄	<i>anan*</i>	6(c)		<i>P2₁/b11</i>	9,92	12,34	5,52	100,4	90	90	(3)
(IrF ₅) ₄	<i>anan*</i>	6(c)		<i>P2₁/b11</i>	9,98	12,27	5,43	99,9	90	90	(4)
(ReOF ₅ ·SbF ₅) ₂	<i>anan*</i>	6(c)		<i>P2₁/b11</i>	10,20	12,62	5,56	99,4	90	90	(5)
(IO ₂ F ₃ ·SbF ₅) ₂	<i>anan*</i>	6(c)		<i>P2₁/b11</i>	9,96	12,56	5,72	101,7	90	90	(6)
	<i>w</i> ₂	7(a)	<i>h</i>	<i>C222₁</i>	5,02	14,50	4,73	90	90	90	
	<i>w</i> ₂	7(b)	<i>h</i>	<i>Pnan</i>	5,02	14,50	4,73	90	90	90	
	<i>w</i> ₂	7(c)	<i>h</i>	<i>P112₁/a</i>	10,05	7,67	4,73	90	90	109,1	
	<i>l</i> ₁	6(g)	<i>c</i>	<i>I4/m</i>	6,48	6,48	4,10	90	90	90	
BiF ₅	<i>l</i> ₁	6(g)		<i>I4/m</i>	6,58	6,58	4,23	90	90	90	(7)
<i>a</i> -UF ₅	<i>l</i> ₁	6(g)		<i>I4/m</i>	6,52	6,52	4,47	90	90	90	(8)
BiF ₅ ·SbF ₅	<i>l</i> ₁	6(g)		<i>I4/m</i>	6,56	6,56	4,16	90	90	90	(9)
WOCl ₄ †	<i>l</i> ₁	6(g)		<i>I4</i>	8,48	8,48	4,00	90	90	90	(10)
WOCl ₃ Br†	<i>l</i> ₁	6(g)		<i>I4</i>	8,52	8,52	3,98	90	90	90	(11)
WOBr ₄ †	<i>l</i> ₁	6(g)		<i>I4</i>	9,00	9,00	3,94	90	90	90	(12)
ReNCl ₄ ‡	<i>l</i> ₁	6(g)		<i>I1</i>	8,28	8,28	4,06	90,0	90,2	89,9	(13)
	<i>z</i> ₄	6(h)	<i>c</i>	<i>C12/m1</i>	9,62	14,50	5,02	90	100,0	90	
(NbF ₅) ₄	<i>z</i> ₄	6(h)		<i>C12/m1</i>	9,62	14,43	5,12	90	96,1	90	(14)
(TaF ₅) ₄	<i>z</i> ₄	6(h)		<i>C12/m1</i>	9,64	14,45	5,12	90	96,3	90	(14)
(MoF ₅) ₄	<i>z</i> ₄	6(h)		<i>C12/m1</i>	9,61	14,22	5,16	90	94,3	90	(15)
(WF ₅) ₄	<i>z</i> ₄	6(h)		<i>C12/m1</i>	9,61	14,26	5,23	90	94,6	90	(16)
(WOF ₄) ₄	<i>z</i> ₄	6(h)		<i>C12/m1</i>	9,65	14,42	5,15	90	95,4	90	(17)
[CoAg(CO) ₄] ₄	<i>z</i> ₄	6(h)		<i>C12/m1</i>	11,92	17,84	6,37	90	95,6	90	(18)
	<i>e</i> ₂	8(a)	<i>c</i>	<i>Fddd</i>	5,80	8,20	29,0	90	90	90	
	<i>e</i> ₂	8(b)	<i>c</i>	<i>Ccca</i>	5,80	8,20	29,0	90	90	90	
	<i>e</i> ₂	8(c)	<i>c</i>	<i>A112/a</i>	5,80	5,02	14,50	90	90	125,3	
	<i>e</i> ₂	§	<i>c</i>	<i>P112₁/a</i>	14,21	5,02	14,50	90	90	90,0	
BrF ₄ Sb ₂ F ₁₁	<i>e</i> ₂	§		<i>P112₁/a</i>	14,19	4,97	14,35	90	90	90,6	(19)
	<i>uqrq*</i>	6(e)	<i>hc</i>	<i>Pnm2₁</i>	5,02	14,50	9,47	90	90	90	
	<i>uqrq*</i>	6(d)	<i>hhcc</i>	<i>P12₁/m1</i>	5,02	14,50	9,62	90	100,0	90	
(SbF ₅) ₄ ¶	<i>uqrq*</i>	6(d)		<i>P12₁/m1</i>	5,29	14,10	9,68	90	101,8	90	(20)

Literatur: (1) Holloway, Peacock & Small (1964). (2) Mitchell & Holloway (1971). (3) Morrell, Zalkin, Tressaud & Bartlett (1973). (4) Bartlett & Rao (1965). (5) Fawcett, Holloway & Russell (1981). (6) Edwards & Hana (1980). (7) Hebecker (1971). (8) Zachariasen (1949); Eller, Peterson, Ensor, Young & Larson (1979); Howard, Taylor & Waugh (1982). (9) Chen, Passmore, Taylor, Whidden & White (1985). (10) Hess & Hartung (1966). (11) Booman, Greenwood & Whitfield (1968). (12) Müller (1984). (13) Liese, Dahncke, Walker & Strähle (1979). (14) Edwards (1964). (15) Edwards, Peacock & Small (1962). (16) Edwards (1969). (17) Edwards & Jones (1968a). (18) Klüfers (1984). (19) Lind & Christe (1972). (20) Edwards & Taylor (1971).

† O-Atome unsymmetrisch zwischen den W-Atomen, daher niedrigere Symmetrie.

‡ Laut Strukturbestimmung triklin, die Abweichungen vom tetragonalen WOCl₄-Typ scheinen jedoch nicht signifikant zu sein.

§ Verdreifachte Elementarzelle gegenüber Fig. 8(c) mit $a' = 2b - 3a$.

¶ Gitterkonstanten umgerechnet aus der Achsenaufstellung im Original mit Raumgruppe *B12₁/m1*; da die Atomkoordinaten nicht publiziert wurden, ist ein exakter Vergleich nicht möglich.

Tabelle 1 zusammengestellt, wobei für die X-Atome ein Radius von 1,45 Å zugrundegelegt wurde, was der Größe eines Fluoratoms entspricht. Für die bekannten, in Tabelle 1 aufgeführten Fluoride stimmen die berechneten Idealwerte recht gut mit den beobachteten Werten überein.

Von den fünf möglichen Strukturtypen mit (MX₅)₄-Ringen sind drei bekannt, die sich nicht nur in der Packung, sondern auch in der Molekülgeometrie unterscheiden. Beim zentrosymmetrischen *anan**-Ring des (RuF₅)₄-Typs (Fig. 6c) liegen die gefundenen MFM-Bindungswinkel, dem Idealwert für die hexagonal-dichteste Kugelpackung von 132° entsprechend, zwischen 127 und 139° [nur bei (ReOF₅·SbF₅)₂ ist ein Paar von Winkeln mit 148° etwas größer weil die Re-Atome in Richtung auf die terminalen O-Atome aus den Oktaedermitten herausgerückt sind].

Im Gegensatz zu den Pentafluoriden der Platinmetalle, zeigen die ebenfalls tetrameren Pentafluoride von Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram Bindungswinkel von nahezu 180° an den verbrückenden Fluoratomen. Die Moleküle erfüllen in guter Näherung die Punktgruppe 4/*mmm*, während die kristallographisch bedingte Symmetrie 2/*m* ist. Die Packung der Moleküle weicht nur geringfügig von der Idealpackung der *z*₄-Ringe mit kubisch dichtester Packung der Fluoratome ab (Fig. 6h). Auch beim (WOF₄)₄ sind die Abweichungen gering, obwohl hier die W-O-W-Gruppen ungleiche W-O-Abstände und eine etwas größere Abweichung von der Linearität zeigen (173°). Selbst beim [CoAg(CO)₄]₄ ist die Packung von der gleichen Art; hier übernehmen die Carbonylgruppen die Rolle der terminalen und die Silberatome diejenige der verbrückenden X-Atome.

(SbF₅)₄ ist das einzig bekannte Pentahalogenid, welches die Ringkonfiguration *vqrq** mit Punktsymmetrie *m* und mit drei symmetrieunabhängigen *M*-Atomen aufweist. Bei zwei Brückenatomen beträgt der Bindungswinkel Sb-F-Sb 141°, bei den anderen beiden 170°; die ersteren müssen *h*-, die letzteren *c*-Schichten angehören.

trans-Ketten mit jubisch-dichtester Packung der *X*-Atome kennt man beim α-UF₅-Typ und den damit verwandten Strukturen (Tabelle 1). Mit geringer Abweichung von der Idealpackung und mit *M*-Atomen, die aus den Oktaedermitteln herausgerückt sind, kristallisieren auch WOCl₄, WObBr₄ und ReNCl₄ in der gleichen Art, wobei abwechselnd kurze und lange WO- bzw. ReN-Abstände in der Kette auftreten. Die *cis*-Kette *e*₂ tritt kaum verzerrt beim BrF₄⁺Sb₂F₁₁⁻ (BrF₅·2SbF₅) auf, bei dem die Stöchiometrie allerdings eine Verdreifachung der Translationsperiode in der Kette erfordert.

In der Struktur des ReOCl₄ (Edwards, 1972a) sind quadratisch-pyramidale ReOCl₄-Moleküle schwach assoziiert, zur Hälfte zu *w*₂-Ketten und zur Hälfte zu dimeren Gruppen, die sich zwischen den parallel gebündelten Ketten befinden. Den Packungserfordernissen der *w*₂-Kette entsprechend, bilden die Cl- und O-Atome eine, wenn auch deutlich verzerrte, hexagonal-dichteste Packung.

Nicht alle bekannten Pentafluoride ordnen sich in die aufgezeigten Strukturmöglichkeiten ein indem sie die Bedingung der dichtesten Kugelpackung nicht erfüllen. Dies hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß die dichtesten Kugelpackungen nur Bindungswinkel von 132 bzw. 180° an den verbrückenden Atomen zulassen. Mit manchen *M*-Atomen scheinen diese Bindungswinkel an Fluor- oder Sauerstoffatomen nicht möglich zu sein. So werden beim VF₅ VFV-Winkel von 152° beobachtet (Edwards & Jones, 1969). VF₅ ist aus Ketten aufgebaut, die der *v*₂-Kette entsprechen, bei der jedoch um eine Achse in Kettenrichtung die Oktaeder abwechselnd gegenseitig um etwa 27° verdreht sind. Diese Verdrehung läßt keine dichteste Packung der Fluoratome zu. Isotyp zum VF₅ sind auch CrF₅, TcF₅ und ReF₅. Einen sehr ähnlichen Kettenaufbau, aber mit jeweils unterschiedlichen Packungen, wurde bei MoOF₄ (Edwards & Steventon, 1968), ReOF₄ (Edwards & Jones, 1968b) und NbF₅·SbF₅ (Edwards, 1972b) gefunden.

Verdreht man in einer *e*₂-Kette die Oktaeder abwechselnd gegenseitig um Achsen, die senkrecht zur Ebene durch alle *M*-Atome verlaufen, so kann der *MXM*-Winkel von 180° bis zu einem Minimalwert von 150° verringert werden. Diese Kettenart ist beim SbMe₄F bekannt, mit Sb-F-Sb-Winkeln von 153° (Schwarz & Guder, 1978); sie läßt ebenfalls keine dichteste Packung der *X*-Atome zu.

Die Fluoridchloride NbCl₄F (Preiss, 1968), TaCl₄F (Preiss, 1966a), SbCl₄F (Preiss, 1966b), SbCl_{4-x}F_{1+x} (Ballard, Birchall & Slim, 1979; Müller,

1979b) und SbCl₃F₂ (Ballard, Birchall & Slim, 1977) bilden *z*₄-Ringe, besitzen aber ebenfalls keine dichteste Anordnung der Halogenatome, möglicherweise wegen der unterschiedlichen Größe von F- und Cl-Atomen.

Die genannten Verbindungen, die nicht mit dem Konzept der dichtesten Kugelpackung vereinbar sind, zeigen uns, daß mitunter andere, noch nicht systematisch erfaßte Effekte wichtiger sein können als die dichteste Packung der *X*-Atome. Dies gilt für eine Reihe von Fluoriden; bei binären Chloriden, Bromiden und Iodiden ist die dichteste Packung der Halogenatome hingegen fast immer gut erfüllt (Müller, 1978, 1979a, 1981).

Ich danke dem Fonds der chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- BALLARD, J. G., BIRCHALL, T. & SLIM, D. R. (1977). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* S. 1469-1472.
- BALLARD, J. G., BIRCHALL, T. & SLIM, D. R. (1979). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* S. 62-65.
- BÄRNIGHAUSEN, H. (1975). *Acta Cryst.* A31, S3.
- BÄRNIGHAUSEN, H. (1980). *MATCH, Informal Communications in Mathematical Chemistry*, Bd. 9, S. 139-175. Mülheim: Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohleforschung.
- BARTLETT, N. & RAO, P. R. (1965). *Chem. Commun.* S. 252.
- BOHM, J. & DORNBERGER-SCHIFF, K. (1967). *Acta Cryst.* 23, 913-933.
- BOORMAN, P. M., GREENWOOD, N. N. & WHITFIELD, H. J. (1968). *J. Chem. Soc. A*, S. 2256-2258.
- CHEN, G. S. H., PASSMORE, J., TAYLOR, P., WHIDDEN, T. K. & WHITE, P. S. (1985). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* S. 9-16.
- EDWARDS, A. J. (1964). *J. Chem. Soc.* S. 3714-3718.
- EDWARDS, A. J. (1969). *J. Chem. Soc. A*, S. 909.
- EDWARDS, A. J. (1972a). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* S. 582-584.
- EDWARDS, A. J. (1972b). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* S. 2325-2328.
- EDWARDS, A. J. & HANA, A. A. K. (1980). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* S. 1734-1736.
- EDWARDS, A. J. & JONES, G. R. (1968a). *J. Chem. Soc. A*, S. 2074-2078.
- EDWARDS, A. J. & JONES, G. R. (1968b). *J. Chem. Soc. A*, S. 2511-2515.
- EDWARDS, A. J. & JONES, G. R. (1969). *J. Chem. Soc. A*, S. 1651-1654. Dort weitere Literaturangaben.
- EDWARDS, A. J., PEACOCK, R. D. & SMALL, R. W. H. (1962). *J. Chem. Soc.* S. 4486-4491.
- EDWARDS, A. J. & STEVENTON, B. R. (1968). *J. Chem. Soc. A*, S. 2503-2510.
- EDWARDS, A. J. & TAYLOR, P. (1971). *Chem. Commun.* S. 1376-1377.
- ELLER, P. G., PETERSON, J. R., ENSOR, D. D., YOUNG, J. P. & LARSON, A. C. (1979). *Inorg. Chim. Acta*, 37, 129-133.
- FAWCETT, J., HOLLOWAY, J. H. & RUSSELL, D. R. (1981). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* S. 1212-1218.
- HEBECKER, C. (1971). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 384, 111-114.
- HESS, H. & HARTUNG, H. (1966). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 344, 157-166.
- HOLLOWAY, J. H., PEACOCK, R. D. & SMALL, R. W. H. (1964). *J. Chem. Soc.* S. 644-648.
- HOWARD, C. J., TAYLOR, J. C. & WAUGH, A. B. (1982). *J. Solid State Chem.* 45, 396-398.
- KLÜFFERS, P. (1984). *Z. Kristallogr.* 166, 143-151.
- LIESE, W., DEHNICKE, K., WALKER, I. & STRÄHLE, J. (1979). *Z. Naturforsch. Teil B*, 34, 693-696.

- LIND, M. D. & CHRISTE, K. O. (1972). *Inorg. Chem.* **11**, 608-612.
- MITCHELL, S. J. & HOLLOWAY, J. H. (1971). *J. Chem. Soc. A*, S. 2789-2794.
- MORRELL, B. K., ZALKIN, A., TRESSAUD, A. & BARTLETT, N. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 2640-2644.
- MÜLLER, U. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 256-267.
- MÜLLER, U. (1979a). *Acta Cryst.* **A35**, 188-193.
- MÜLLER, U. (1979b). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **454**, 75-81.
- MÜLLER, U. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 532-545.
- MÜLLER, U. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 915-917.
- MÜLLER, U. (1985). *Z. Kristallogr.* **170**, 135-137.
- PREISS, H. (1966a). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **346**, 272-278.
- PREISS, H. (1966b). *Z. Chem.* **6**, 350-351.
- PREISS, H. (1968). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **362**, 13-18.
- SCHWARZ, W. & GUDER, H. J. (1978). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **444**, 105-111.
- ZACHARIASEN, W. H. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 296-298.

Acta Cryst. (1986). **B42**, 564-575

Neutron Low-Temperature (4 and 20 K) and X-ray High-Pressure (6.5×10^2 and 9.8×10^2 MPa) Structures of the Organic Superconductor Di(2,3,6,7-tetramethyl-1,4,5,8-tetraselenafulvalenium) Hexafluorophosphate,* (TMTSF)₂PF₆

BY BERNARD GALLOIS, JACQUES GAULTIER, CHRISTIAN HAUW AND TAJ-DINE LAMCHARFI

Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline, LA-CNRS 144, Université de Bordeaux I, 33405 Talence, France

AND ALAIN FILHOL

Institut Laue-Langevin, 156X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Received 30 August 1985; accepted 15 April 1986)

Abstract

The Bechgaard salts (TMTSF)₂X (with X a small centro- or non-centrosymmetric anion) show several kinds of ground states, in particular a superconducting one at low temperatures ($T < 1.5$ K), under a pressure which is strongly dependent on the nature of the anion X. Since intrachain and interchain interactions and anion disorder are key parameters in the understanding of this behaviour, single-crystal structures are presented of (TMTSF)₂PF₆ [2(C₁₀H₁₂Se₄)^{1/2+}.PF₆⁻, $M_r = 1041.06$] at low temperatures (4 and 20 K) or under high pressures (6.5×10^2 and 9.8×10^2 MPa) as well as thermal expansion (4 to 295 K) and isothermal compressibility data (10^{-1} to 16×10^2 MPa). The main structure-determination components are: neutron structures at ambient pressure: $\lambda = 1.5001(8)$ Å, space group $P\bar{1}$ with $Z = 1$, $\mu_{(300\text{K})} \sim 0.17$ mm⁻¹; at 20 K: $a = 7.067(4)$, $b = 7.636(2)$, $c = 13.319(4)$ Å, $\alpha = 84.11(3)$, $\beta = 88.06(3)$, $\gamma = 70.10(3)^\circ$, $V = 672.26$ Å³, $D_x = 2.571$ Mg m⁻³, $R = wR = 0.082$ for 1249 reflections; at 4 K: $a = 7.077(2)$, $b = 7.632(1)$, $c = 13.322(2)$ Å, $\alpha = 84.14(2)$, $\beta = 88.00(2)$, $\gamma = 70.15(2)^\circ$, $V = 673.25$ Å³, $D_x = 2.568$ Mg m⁻³, $R = wR = 0.078$ for 1176 reflections. X-ray (Mo K α) structures at room temperature; space group $P\bar{1}$ with $Z = 1$, $\mu_{(300\text{K})} =$

10.267 mm⁻¹; for $P = 6.5 \times 10^2$ MPa: $a = 7.135(7)$, $b = 7.598(7)$, $c = 13.325(10)$ Å, $\alpha = 83.64(8)$, $\beta = 87.03(8)$, $\gamma = 70.52(8)^\circ$, $V = 676.74$ Å³, $D_x = 2.554$ Mg m⁻³, $R = wR = 0.048$ for 1958 reflections; for $P = 9.8 \times 10^2$ MPa: $a = 7.020(7)$, $b = 7.536(7)$, $c = 13.216(10)$ Å, $\alpha = 83.77(8)$, $\beta = 87.53(8)$, $\gamma = 70.19(8)^\circ$, $V = 653.89$ Å³, $D_x = 2.644$ Mg m⁻³, $R = wR = 0.067$ for 1264 reflections. The set of high-pressure structural data is one of the first ever obtained for a Bechgaard salt. These results together with the (295 K, 10^{-1} MPa) data in the literature allow a detailed description of the crystal-packing evolution under constraint. Interplanar Se...Se distances are the only TMTSF intrastack parameters strongly T or P dependent. Both temperature and pressure lead to a shortening of TMTSF intra- and interstack distances in the ratio 1:1.5. The ordering of the PF₆ anion is also described.

Introduction

Since the first observation by Jérôme, Mazaud, Ribault & Bechgaard (1980) of superconductivity in (TMTSF)₂X salts (TMTSF = tetramethyltetraselenafulvalene; X⁻ = small anion such as PF₆⁻, AsF₆⁻, ClO₄⁻, ReO₄⁻, NO₃⁻ etc.), the physical properties of these compounds have been the subject of extensive studies over a wide temperature and/or pressure range [for a review see e.g. Jérôme & Schulz (1982)]. (TMTSF)₂X salts are quasi-one-dimensional (1D)

* Recommended IUPAC name: di(4,4',5,5'-tetramethyl- $\Delta^{2,2'}$ -bi-1,3-diselenolyliiden)ium hexafluorophosphate.