

## Ternäre Thalliumchalkogenide mit $\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{S}_6$ -Struktur

Günther Eulenberger

Institut für Chemie, Universität Hohenheim,  
 D-7000 Stuttgart 70, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 9. November 1981. Angenommen 4. Januar 1982)

### *Ternary Thallium Chalcogenides with $\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{S}_6$ Structure*

The new ternary thallium chalcogenides  $\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{Se}_6$ , and  $\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{Se}_6$  were synthesized from the elements. The compounds crystallize in the triclinic system (space group  $\text{P}\bar{1}$ ) with the cell parameters  $a = 6.699$  (5),  $b = 6.645$  (4),  $c = 8.380$  (5) Å,  $\alpha = 90.32$  (5),  $\beta = 112.00$  (5),  $\gamma = 112.32$  (5)° for  $\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{S}_6$ ,  $a = 6.875$  (2),  $b = 6.866$  (2),  $c = 8.731$  (2) Å,  $\alpha = 90.50$  (2),  $\beta = 111.69$  (2),  $\gamma = 113.70$  (2)° for  $\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{Se}_6$ ,  $a = 6.925$  (6),  $b = 6.934$  (7),  $c = 8.771$  (6) Å,  $\alpha = 90.55$  (7),  $\beta = 111.42$  (6),  $\gamma = 114.45$  (7) for  $\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{Se}_6$  and  $Z = 1$  for all cases. On the basis of single crystal X-ray intensity data the compounds were shown to be isostructural with  $\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{S}_6$ <sup>1</sup>. The crystal structures of  $\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{Se}_6$ , and  $\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{Se}_6$  are characterized by anions  $[\text{Si}_2\text{S}_6]^{4-}$ ,  $[\text{Si}_2\text{Se}_6]^{4-}$ , and  $[\text{Ge}_2\text{Se}_6]^{4-}$  which consist of two tetrahedral  $\text{SiS}_4$ ,  $\text{SiSe}_4$ , and  $\text{GeSe}_4$  groups, respectively, with a common edge. A short comparative discussion of dinuclear tetrahedral thio- and selenoanions of main group elements is given.

[*Keywords: Crystal Structure; Thallium chalcogenides; Thallium(I) seleno-germanate; Thallium(I) selenosilicate; Thallium(I) thiosilicate*]

### Einleitung

Präparative und strukturchemische Untersuchungen im System  $\text{Tl}_2\text{S}—\text{GeS}_2$ <sup>2</sup> führten unter anderem zur Darstellung der Verbindung  $\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{S}_6$ , die einen neuen ternären Strukturtyp repräsentiert, dessen Bauelemente  $\text{Tl}^+$ -Ionen und isolierte  $[\text{Ge}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Anionen darstellen<sup>1</sup>. Die  $\text{Ge}_2\text{S}_6$ -Baueinheit besteht aus zwei über eine gemeinsame Kante verknüpften  $\text{GeS}_4$ -Tetraedern. Im Zusammenhang mit der weiteren Charakterisierung des  $\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{S}_6$ -Typs erhob sich die Frage, wieweit Germanium durch die übrigen Elemente der 4. Hauptgruppe und Schwefel durch Selen ersetzbar ist.

### Experimentelles

Zur Darstellung von  $\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{Se}_6$  und  $\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{Se}_6$  wurde von stöchiometrischen Gemengen der Elemente ausgegangen, die in evakuierten und abgeschmolzenen Quarzglasampullen einer thermischen Behandlung ausgesetzt wurden. Der Ansatz entsprechend  $\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{S}_6$  wurde zunächst zwei Wochen bei  $300^\circ\text{C}$ , anschließend zwei Wochen bei  $450^\circ\text{C}$  getempert, wobei ein homogenes, weitgehend kristallines gelbbraunes Reaktionsprodukt anfiel. Zur Darstellung des tiefroten  $\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{Se}_6$  wurde der entsprechende Ansatz zunächst acht Tage bei  $600\text{--}700^\circ\text{C}$  im Schmelzfluß gehalten, in zwei Tagen auf  $300^\circ\text{C}$  abgekühlt und acht Tage bei dieser Temperatur gehalten. Im Falle des tiefschwarzen, schwach metallglänzenden  $\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{Se}_6$  wurde der Ansatz fünf Tage bei  $500^\circ\text{C}$  in der Schmelze homogenisiert, sodann langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

Aus den Reaktionsprodukten konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der neuen Verbindungen isoliert werden, die auf einem Syntex-P 2<sub>1</sub>-Vierkreis-Einkristalldiffraktometer vermessen wurden. Die für  $\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{Se}_6$  und  $\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{Se}_6$  erhaltenen triklinen Elementarzellen sind der von  $\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{S}_6$ <sup>1</sup> ähnlich, wodurch Isotypie der neuen Verbindungen mit  $\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{S}_6$  nahegelegt wurde. Die Gitterkonstanten wurden nach Zentrierung von je 20 bis 24 Reflexen hoher Intensität im Bereich  $21 \leq 2\theta \leq 41^\circ$  nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (Tab. 1). Anschließend wurden die Reflex-

Tabelle 1. Kristallographische Daten der Verbindungen  $\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{Se}_6$  und  $\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{Se}_6$

Strukturtyp Raumgruppe Verbindung	$\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{S}_6$ -Typ		
	$\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{S}_6$	$\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{Se}_6$	$\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{Se}_6$
$a$ [Å]	6,699 (5)	6,875 (2)	6,925 (6)
$b$	6,645 (4)	6,866 (2)	6,934 (7)
$c$	8,380 (5)	8,731 (2)	8,771 (6)
$\alpha$ [°]	90,32 (5)	90,50 (2)	90,55 (7)
$\beta$	112,00 (5)	111,69 (2)	111,42 (6)
$\gamma$	112,32 (5)	113,70 (2)	114,45 (7)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	315,2	344,6	350,4
$D_x$ [gcm <sup>-3</sup> ]	5,62	6,49	6,81
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [cm <sup>-1</sup> ]	524,1	641,0	673,2

intensitäten in  $\omega$ -Abtastung im Bereich  $2 \leq 2\theta \leq 54^\circ$  gemessen [Zahl der symmetrieunabhängigen Intensitäten: 1387, 1519 bzw. 1541; Zahl der beobachteten Reflexe mit  $I_0 \geq 2\sigma(I)$ : 1076, 1009 bzw. 964]. In allen Fällen wurde eine empirische Absorptionskorrektur mittels des Programms TAPER (Syntex XTL-System) nach Ausführung von  $\psi$ -scans an bis zu neun geeigneten Reflexen vorgenommen. Zur Ermittlung der Strukturparameter wurde ausgehend von denjenigen des  $\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{S}_6$ <sup>1</sup> „kleinste Quadrate“-Verfeinerungen mit Hilfe der Programme FMLS und BLOCK ausgeführt. Die Verfeinerungen konvergierten nach mehreren Zyklen zu  $R$ -Werten von 0,060, 0,071 bzw. 0,098 [ $R_w$  mit  $w = 1/\sigma(F_0)$ : 0,061, 0,058 bzw. 0,087] für  $\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{Se}_6$  und  $\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{Se}_6$ .

Alle Rechnungen wurden auf einem NOVA-Kleinrechner mit Hilfe des XTL-Programmsystems (Syntex Analytical Instruments, Inc.) ausgeführt. Die in analytischer Darstellung benutzten Atomformfaktoren für die Atome und die Korrekturfaktoren für anomale Dispersion entsprechen den Angaben in den International Tables for X-ray Crystallography<sup>3</sup>.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Strukturparameter der neuen Verbindungen sind in Tabelle 2, die wichtigsten interatomaren Abstände in Tabelle 3 zusammengefaßt. Die untersuchten ternären Thalliumchalkogenide  $\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{Se}_6$  und  $\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{Se}_6$  sind mit  $\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{S}_6$ <sup>1</sup> isotyp und dementsprechend durch die mit  $[\text{Ge}_2\text{S}_6]^{4-}$  isoelektronischen Anionen  $[\text{Si}_2\text{S}_6]^{4-}$ ,  $[\text{Si}_2\text{Se}_6]^{4-}$  und  $[\text{Ge}_2\text{Se}_6]^{4-}$  charakterisiert. Tl(1) ist von acht, Tl(2) von sieben S- bzw. Se-Atomen in asymmetrischer Anordnung (deformiert dodekaedrisch bzw. pentagonal bipyramidal) koordiniert<sup>1</sup>.

Im  $\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{S}_6$  ist der mittlere Abstand Tl—S mit 3,371 Å fast identisch mit dem im  $\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{S}_6$  mit 3,378 Å. Weder Thallium(I)thiosilikate noch das Anion  $[\text{Si}_2\text{S}_6]^{4-}$  wurden bisher in der Literatur beschrieben. Der mittlere Abstand Si—S ist mit 2,131 Å gegenüber dem Mittelwert Si—S von 2,11 Å aus mehreren Strukturbestimmungen vergleichbarer Thiosilikate<sup>4</sup> geringfügig vergrößert, jedoch fast identisch mit dem Abstand Si—S (2,133 Å) im  $\text{SiS}_2$ <sup>5</sup>, das eine aus kantenverknüpften Tetraedern aufgebaute Kettenstruktur besitzt<sup>6,7</sup>. Der zentrale planare Vierring des Anions  $[\text{Si}_2\text{S}_6]^{4-}$  mit alternierenden Si- und S-Atomen ist auch aus Strukturbestimmungen molekularer Verbindungen wie  $\text{Si}_2\text{S}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{Si}_2\text{S}_2\text{Br}_4$  bekannt<sup>5</sup>.

Mit  $\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{Se}_6$  konnte erstmals ein Thallium(I)selenosilikat dargestellt werden; auch das bitetraedrische Anion  $[\text{Si}_2\text{Se}_6]^{4-}$  wird hier zum ersten Mal beschrieben. Der Bestand an Strukturdaten vergleichbarer Selenosilikate beschränkt sich auf diejenigen von  $\text{Pb}_2\text{SiSe}_4$ <sup>8</sup> mit dem mittleren Abstand Si—Se von 2,27 Å, der mit dem entsprechenden Mittelwert aus  $\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{Se}_6$  (2,273 Å) und der Bindungslänge Si—Se aus dem mit  $\text{SiS}_2$  isotypen  $\text{SiSe}_2$ <sup>9,5</sup> (2,275 Å) sehr gut übereinstimmt.

Im Thallium(I)selenogermanat  $\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{Se}_6$  beträgt der mittlere Abstand Ge—Se 2,357 Å und ist damit mit demjenigen aus  $\text{Tl}_4\text{Ge}_4\text{Se}_{10}$  mit adamantanähnlich aufgebaumtem Anion  $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ <sup>10</sup> identisch. Das bitetraedrische Anion  $[\text{Ge}_2\text{Se}_6]^{4-}$  wurde hier erstmals in einem wasserfreien Selenogermanat nachgewiesen. Unabhängig von der vorliegenden Arbeit konnte dieses Anion auch im Natriumselenogermanat-hydrat  $\text{Na}_4\text{Ge}_2\text{Se}_6 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$  von *Krebs* und *Müller*<sup>11</sup> durch Röntgenstrukturanalyse identifiziert werden. Die mittleren Abstände Tl—Se betragen 3,458 Å für  $\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{Se}_6$  und 3,461 Å für  $\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{Se}_6$  und sind damit

Tabelle 2. Strukturparameter der Verbindungen  $\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{Se}_6$  und  $\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{Se}_6$  (Standardabweichungen in Klammern). Relative Ortsparameter  $\times 10^4$ . Die anisotropen Temperaturfaktoren  $B_{ij} [\text{\AA}^2]$  sind definiert für:  $\exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$

	$x$	$y$	$z$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
$\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{S}_6$									
Tl(1)	1 131 (3)	9 387,2 (25)	3 272,9 (16)	2,84 (5)	2,15 (8)	2,82 (6)	0,69 (5)	1,09 (5)	0,13 (5)
Tl(2)	2 607,0 (19)	6 872,5 (25)	8 908,9 (15)	2,54 (5)	3,08 (8)	1,60 (4)	1,04 (5)	0,60 (4)	0,59 (4)
Si	4 313 (11)	5 455 (14)	3 219 (8)	1,5 (2)	1,6 (4)	1,1 (2)	0,6 (3)	0,4 (2)	0,2 (2)
S (1)	2 500 (10)	4 781 (14)	4 963 (8)	1,5 (2)	2,8 (4)	1,8 (2)	1,3 (3)	0,8 (4)	0,7 (3)
S (2)	2 501 (11)	3 036 (12)	1 011 (7)	2,8 (3)	0,4 (3)	0,0 (2)	0,3 (2)	—0,1 (2)	—0,5 (2)
S (3)	4 870 (12)	1 282 (14)	7 243 (9)	3,1 (3)	1,4 (4)	2,1 (3)	1,0 (3)	1,0 (3)	1,1 (3)
$\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{Se}_6$									
Tl(1)	1 133 (3)	9 376 (3)	3 306 (2)	3,01 (7)	2,58 (7)	2,51 (7)	0,59 (5)	0,90 (5)	0,21 (5)
Tl(2)	2 574 (3)	6 777 (3)	8 956 (2)	2,60 (6)	3,21 (7)	1,16 (5)	0,92 (6)	0,35 (5)	0,46 (5)
Si	4 329 (15)	5 488 (15)	3 201 (11)	1,3 (4)	1,3 (4)	0,7 (3)	0,6 (3)	0,2 (3)	—0,1 (3)
Se (1)	2 383 (6)	4 772 (6)	4 950 (4)	1,4 (1)	2,9 (2)	1,0 (1)	1,2 (1)	0,4 (1)	0,7 (1)
Se (2)	2 361 (6)	2 879 (6)	932 (4)	2,5 (1)	1,3 (1)	0,2 (1)	0,2 (1)	—0,1 (1)	—0,5 (1)
Se (3)	4 779 (6)	1 166 (6)	7 303 (5)	2,7 (2)	1,5 (1)	1,6 (1)	0,8 (1)	0,6 (1)	0,6 (1)
$\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{Se}_6$									
Tl(1)	1 161 (5)	9 393 (4)	3 322 (3)	2,7 (1)	3,6 (1)	3,4 (1)	—0,2 (1)	0,3 (1)	0,4 (1)
Tl(2)	2 528 (4)	6 775 (4)	8 940 (3)	2,3 (1)	4,2 (1)	2,1 (1)	0,1 (1)	0,0 (1)	1,0 (1)
Ge	4 311 (9)	5 477 (9)	3 131 (6)	1,1 (2)	2,5 (2)	1,4 (2)	0,0 (2)	—0,1 (2)	0,5 (2)
Se (1)	2 271 (9)	4 710 (10)	4 951 (7)	0,8 (2)	4,3 (3)	2,1 (2)	1,0 (2)	0,3 (2)	0,7 (2)
Se (2)	2 295 (10)	2 781 (9)	828 (6)	2,2 (2)	2,7 (3)	1,6 (2)	0,4 (2)	0,1 (2)	0,1 (2)
Se (3)	4 793 (11)	1 048 (9)	7 354 (7)	2,9 (3)	2,2 (2)	2,8 (3)	0,2 (2)	0,3 (2)	1,1 (2)

offenbar wegen der kleineren Koordinationszahlen der Tl-Atome gegenüber dem entsprechenden Mittelwert im  $Tl_4Ge_4Se_{10}$  (Neunerkoordinatation der Tl-Atome) mit 3,538<sup>10</sup> deutlich reduziert, sprechen jedoch auch hier für das Vorliegen von  $Tl^+$ -Ionen.

Tabelle 4 enthält eine Zusammenstellung von aus zwei kantenverknüpften Tetraedern aufgebauten isoelektronischen Thio- und Selenoanionen mit Elementen der vierten sowie der dritten und der fünften Hauptgruppe als Zentralatome. Der beschriebene Anionentyp wurde erstmals von *Krebs, Pohl* und *Schiwy*<sup>12</sup> in den aus wäßriger Lösung synthetisierten isotypen Salzhydraten  $Na_4Ge_2S_6 \cdot 14 H_2O$  und  $Na_4Sn_2S_6 \cdot 14 H_2O$  aufgefunden. Das Anion  $[Ge_2S_6]^{4-}$  konnte im Gegensatz zu  $[Sn_2S_6]^{4-}$  auch in einer wasserfreien Verbindung, nämlich  $Tl_4Ge_2S_6$ <sup>1</sup>, nachgewiesen werden. Das Anion  $[Sn_2Se_6]^{4-}$  wurde kürzlich als Bauelement des Thallium(I)selenostannats  $Tl_4Sn_2Se_6$ , das mit  $Tl_4Ge_2S_6$  jedoch nicht isotyp ist, erkannt<sup>13</sup>, desgleichen das ebenfalls bitetraedrische Anion  $[In_2S_6]^{6-}$  als Bauelement von  $Rb_6In_2S_6$ <sup>14</sup>. Das Anion  $[P_2S_6]^{2-}$  tritt im  $Ag_2P_2S_6$ <sup>15</sup> sowie zusammen mit anderen Thiophosphat-Anionen im  $Zn_4(P_2S_6)_3$ <sup>16</sup> und im  $Tl_4P_8S_{29}$ <sup>17</sup> auf. Auch in den ternären Übergangsmetalloxiden  $K_6Fe_2O_6$  und  $K_6Mn_2O_6$  liegen als kantenverknüpften Tetraeder ausgebildete Baugruppen  $[M_2O_6]$  mit  $M = Fe, Mn$  vor<sup>18</sup>. In den isotypen ternären Chalkogenoferraten  $Na_6Fe_2S_6$  und  $Na_6Fe_2Se_6$  konnten *Müller* und *Bronger*<sup>19</sup> ebenfalls isolierte  $[Fe_2S_6]^{6-}$ - bzw.  $[Fe_2Se_6]^{6-}$ -Anionen des beschriebenen Typs nachweisen. Für die bitetraedrischen Anionen mit Übergangsmetallen als Zentralatome sind jedoch andere Bindungsverhältnisse als im Falle der Hauptgruppenelemente anzunehmen.

Die aufgezahlten bitetraedrischen Thio- und Selenoanionen mit Hauptgruppenelementen weisen charakteristische gemeinsame Strukturmerkmale auf (Tab. 4), die auch für die ebenfalls isoelektronischen dimeren Halogenide von Aluminium, Gallium und Indium des Formeltyps  $M_2X_6$  zutreffen<sup>20</sup>. Im zentralen, stets planaren Vierring, der aus den im Zentrum der Tetraeder befindlichen Atome ( $E$ ) und den diese verbrückenden Chalkogenatomen ( $X_b$ ) aufgebaut ist, erfolgt eine Annäherung der Bindungswinkel an  $90^\circ$ , wobei die Winkel  $X_b-E-X_b$  bei starker Abweichung vom idealen Tetraederwinkel stets  $> 90^\circ$ , die Winkel  $E-X_b-E$  zwangsläufig stets  $< 90^\circ$  sind. Die Winkel  $X_e-E-X_e$  ( $X_e$ : endständiges Chalkogenatom) andererseits sind im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel mit einer Ausnahme (Tab. 4) beträchtlich aufgeweitet. Die Abstände  $E-X_e$  erscheinen in allen Fällen gegenüber den Abständen  $E-X_b$  verkürzt, und zwar im Vergleich zu anderen Thio- und Selenoanionen mit Elementen der vierten und fünften Hauptgruppe besonders ausgeprägt<sup>10, 21</sup>. Insbesondere bei den Anionen  $[Si_2X_6]^{4-}$  ( $X = S, Se$ ) und  $[P_2S_6]^{4-}$  besteht auch eine

Tabelle 3. *Interatomare Abstände [Å] und Valenzwinkel [°] in  $Tl_4Si_2S_6$ ,  $Tl_4Si_2Se_6$  und  $Tl_4Ge_2Se_6$  (Standardabweichungen in Klammern)<sup>a</sup>*1.  $Tl_4Si_2S_6$ 

Si—S (1)	2,176 (11)	S (1)—S (1 <sup>vi</sup> )	3,226 (12)
Si—S (1 <sup>vi</sup> )	2,174 (11)	S (1)—S (2)	3,503 (9)
Si—S (2)	2,070 (9)	S (1)—S (3 <sup>vi</sup> )	3,516 (12)
Si—S (3 <sup>vi</sup> )	2,102 (12)	S (1 <sup>vi</sup> )—S (2)	3,535 (9)
Si—Si <sup>vi</sup>	2,917 (10)	S (1 <sup>vi</sup> )—S (3 <sup>vi</sup> )	3,487 (11)
		S (2)—S (3 <sup>vi</sup> )	3,529 (11)

S (1)—Si—S (1 <sup>vi</sup> )	95,8 (4)	S (1 <sup>vi</sup> )—Si—S (3 <sup>vi</sup> )	109,3 (5)
S (1)—Si—S (2)	111,2 (5)	S (2)—Si—S (3 <sup>vi</sup> )	115,6 (5)
S (1)—Si—S (3 <sup>vi</sup> )	110,5 (5)	Si—S (1)—Si <sup>vi</sup>	84,2 (4)
S (1 <sup>vi</sup> )—Si—S (2)	112,8 (5)		

Tl (1)—S (3 <sup>vi</sup> )	3,055 (9)	Tl (2)—S (3 <sup>vii</sup> )	3,009 (7)
Tl (1)—S (2 <sup>ii</sup> )	3,159 (7)	Tl (2)—S (2 <sup>iii</sup> )	3,101 (7)
Tl (1)—S (3 <sup>ii</sup> )	3,200 (7)	Tl (2)—S (2 <sup>vi</sup> )	3,230 (8)
Tl (1)—S (2 <sup>iv</sup> )	3,437 (6)	Tl (2)—S (3 <sup>ii</sup> )	3,330 (8)
Tl (1)—S (1 <sup>ii</sup> )	3,488 (8)	Tl (2)—S (2 <sup>v</sup> )	3,471 (8)
Tl (1)—S (1 <sup>v</sup> )	3,660 (8)	Tl (2)—S (1 <sup>v</sup> )	3,497 (7)
Tl (1)—S (1)	3,663 (8)	Tl (2)—S (1)	3,545 (7)
Tl (1)—S (3 <sup>v</sup> )	3,726 (9)		
Tl (1)—Tl (1 <sup>viii</sup> )	3,942 (2)		
Tl (1)—Tl (2 <sup>v</sup> )	3,936 (2)		

2.  $Tl_4Si_2Se_6$ 

Si—Se (1)	2,314 (11)	Se (1)—Se (1 <sup>vi</sup> )	3,452 (6)
Si—Se (1 <sup>vi</sup> )	2,320 (11)	Se (1)—Se (2)	3,723 (5)
Si—Se (2)	2,230 (9)	Se (1)—Se (3 <sup>vi</sup> )	3,743 (6)
Si—Se (3 <sup>vi</sup> )	2,221 (10)	Se (1 <sup>vi</sup> )—Se (2)	3,768 (5)
Si—Si <sup>vi</sup>	3,092 (12)	Se (1 <sup>vi</sup> )—Se (3 <sup>vi</sup> )	3,733 (6)
		Se (2)—Se (3 <sup>vi</sup> )	3,761 (5)

Se (1)—Si—Se (1 <sup>vi</sup> )	96,3 (4)	Se (1 <sup>vi</sup> )—Si—Se (3 <sup>vi</sup> )	110,6 (4)
Se (1)—Si—Se (2)	110,0 (4)	Se (2)—Si—Se (3 <sup>vi</sup> )	115,4 (5)
Se (1)—Si—Se (3 <sup>vi</sup> )	111,2 (4)	Si—Se (1)—Si <sup>vi</sup>	83,7 (4)
Se (1 <sup>vi</sup> )—Si—Se (2)	111,8 (4)		

Tl (1)—Se (3 <sup>vi</sup> )	3,204 (5)	Tl (2)—Se (3 <sup>vii</sup> )	3,072 (4)
Tl (1)—Se (2 <sup>ii</sup> )	3,247 (6)	Tl (2)—Se (2 <sup>iii</sup> )	3,180 (4)
Tl (1)—Se (3 <sup>ii</sup> )	3,310 (4)	Tl (2)—Se (2 <sup>vi</sup> )	3,358 (5)
Tl (1)—Se (2 <sup>iv</sup> )	3,493 (6)	Tl (2)—Se (3 <sup>ii</sup> )	3,388 (4)
Tl (1)—Se (1 <sup>ii</sup> )	3,600 (4)	Tl (2)—Se (2 <sup>v</sup> )	3,531 (5)
Tl (1)—Se (1 <sup>v</sup> )	3,679 (4)	Tl (2)—Se (1 <sup>v</sup> )	3,578 (4)
Tl (1)—Se (3 <sup>v</sup> )	3,758 (5)	Tl (2)—Se (1)	3,684 (4)
Tl (1)—Se (1)	3,760 (4)		
Tl (1)—Tl (2 <sup>v</sup> )	3,965 (3)		
Tl (1)—Tl (1 <sup>viii</sup> )	4,042 (3)		

Tabelle 3 (Fortsetzung)

3.  $Tl_4Ge_2Se_6$ 

Ge—Se (1)	2,422 (9)	Se (1)—Se (1 <sup>vi</sup> )	3,600 (10)
Ge—Se (1 <sup>vi</sup> )	2,408 (9)	Se (1)—Se (2)	3,851 (8)
Ge—Se (2)	2,287 (7)	Se (1)—Se (3 <sup>vi</sup> )	3,878 (9)
Ge—Se (3 <sup>vi</sup> )	2,312 (8)	Se (1 <sup>vi</sup> )—Se (2)	3,896 (8)
Ge—Ge <sup>vi</sup>	3,221 (7)	Se (1 <sup>vi</sup> )—Se (3 <sup>vi</sup> )	3,876 (9)
		Se (2)—Se (3 <sup>vi</sup> )	3,911 (8)
Se (1)—Ge—Si (1 <sup>vi</sup> )	96,4 (3)	Se (1 <sup>vi</sup> )—Ge—Se (3 <sup>vi</sup> )	110,4 (3)
Se (1)—Ge—Se (2)	109,7 (3)	Se (2)—Ge—Se (3 <sup>vi</sup> )	116,5 (3)
Se (1)—Ge—Se (3 <sup>vi</sup> )	109,9 (3)	Ge—Se (1)—Ge <sup>vi</sup>	83,6 (3)
Se (1 <sup>vi</sup> )—Ge—Se (2)	112,1 (3)		
Tl (1)—Se (3 <sup>vi</sup> )	3,196 (9)	Tl (2)—Se (3 <sup>vii</sup> )	3,077 (6)
Tl (1)—Se (2 <sup>ii</sup> )	3,278 (6)	Tl (2)—Se (2 <sup>iii</sup> )	3,217 (6)
Tl (1)—Se (3 <sup>ii</sup> )	3,345 (6)	Tl (2)—Se (3 <sup>ii</sup> )	3,317 (6)
Tl (1)—Se (2 <sup>iv</sup> )	3,434 (5)	Tl (2)—Se (2 <sup>vi</sup> )	3,398 (8)
Tl (1)—Se (1 <sup>ii</sup> )	3,603 (7)	Tl (2)—Se (1 <sup>v</sup> )	3,545 (6)
Tl (1)—Se (1 <sup>v</sup> )	3,627 (7)	Tl (2)—Se (2 <sup>v</sup> )	3,555 (8)
Tl (1)—Se (1)	3,811 (7)	Tl (2)—Se (1)	3,683 (6)
Tl (1)—Se (3 <sup>v</sup> )	3,822 (9)		
Tl (1)—Tl (2 <sup>v</sup> )	3,980 (4)		
Tl (1)—Tl (1 <sup>viii</sup> )	4,061 (4)		

<sup>a</sup> Die Transformationen der Ortsparameter werden wie folgt bezeichnet:

$$\begin{array}{llll}
 \text{(i)} & -x, & -y, & -z \quad \text{(ii)} \quad x, \quad 1+y, \quad z \quad \text{(iii)} \quad x, \quad y, \quad 1+z \\
 \text{(iv)} & -x, & 1-y, & 1-z \quad \text{(v)} \quad -x, \quad 1-y, \quad 1-z \quad \text{(vi)} \quad 1-x, \quad 1-y, \quad 1-z \\
 \text{(vii)} & 1-x, & 1-y, & 2-z \quad \text{(viii)} \quad -x, \quad 2-y, \quad 1-z
 \end{array}$$

starke Verkürzung des Abstandes  $X_b-X_b$  gegenüber der Summe der *van der Waalsschen* Radien der  $X_b$ -Atome ( $2r_{S_2} = 3,68 \text{ \AA}$ ,  $2r_{Se^{2-}} = 3,96 \text{ \AA}^{22}$ ). Auf Grund der stets vorhandenen Kontraktion der Winkel  $X_b-E-X_b$ , aber auch auf Grund der Verkürzung der Abstände  $X_b-X_b$  im zentralen Vierring muß ein mehr oder weniger ausgeprägter Spannungszustand dieses Vierringes angenommen werden. Die von *Krebs, Pohl* und *Schiwy*<sup>12</sup> gegebene Interpretation der Bindungsverhältnisse erscheint auch bei Berücksichtigung der neueren Strukturdaten plausibel mit der Ergänzung, daß die nichtbindende Wechselwirkung der Chalkogenatome im Vierring insbesondere mit Silizium bzw. Phosphor als Zentralatome mit berücksichtigt werden muß.

Der Autor dankt Herrn Professor *B. Krebs* für die Überlassung unveröffentlichter Daten.

Tabelle 4. *Strukturdaten bitetraedrischer Thio- und Selenoanionen mit Haupt-*

Anion	Verbindung	Lit.	$\bar{d}(E-X)$	$\bar{d}(E-X_b)$	$\bar{d}(E-X_e)$
$[\text{Si}_2\text{S}_6]^{4-}$	$\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{S}_6$	d. A.	2,131	2,175	2,086
$[\text{Si}_2\text{Se}_6]^{4-}$	$\text{Tl}_4\text{Si}_2\text{Se}_6$	d. A.	2,273	2,317	2,226
$[\text{Ge}_2\text{S}_6]^{4-}$	$\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{S}_6$	(1)	2,219	2,275	2,164
$[\text{Ge}_2\text{S}_6]^{4-}$	$\text{Na}_4\text{Ge}_2\text{S}_6 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$	(12)	2,221	2,272	2,170
$[\text{Ge}_2\text{Se}_6]^{4-}$	$\text{Tl}_4\text{Ge}_2\text{Se}_6$	d. A.	2,357	2,415	2,300
$[\text{Ge}_2\text{Se}_6]^{4-}$	$\text{Na}_4\text{Ge}_2\text{Se}_6 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$	(11)	2,361	2,417	2,306
$[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$	$\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{S}_6 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$	(12)	2,391	2,450	2,332
$[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$	$\text{Tl}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$	(13)	2,553	2,596	2,511
$[\text{In}_2\text{S}_6]^{6-}$	$\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$	(14)	2,473	2,533	2,413
$[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$	$\text{Zn}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$	(16)	2,058	2,119	1,996
$[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$	$\text{Ag}_2\text{P}_2\text{S}_6$	(15)	2,057	2,122	1,994
$[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$	$\text{Ti}_4\text{P}_8\text{S}_{29}$	(17)	2,055	2,113	1,996

<sup>a</sup> Bindungskontraktion  $\Delta d/d = [\bar{d}(E-X_b) - \bar{d}(E-X_e)] / [\bar{d}(E-X_b)] \cdot 100$  [%].

### Literatur

- <sup>1</sup> Eulenberger G., *Acta Cryst.* **B34**, 2614 (1978).
- <sup>2</sup> Eulenberger G., Müller D., *Z. Naturforsch.* **29b**, 118 (1974).
- <sup>3</sup> International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV. Birmingham: The Kynoch Press, 1974.
- <sup>4</sup> Olivier-Fourcade J., Jumas J.-C., Ribes M., Philippot E., Maurin M., *J. Solid State Chem.* **23**, 155 (1978).
- <sup>5</sup> Peters J., Mandt J., Meyring M., Krebs B., *Z. Kristallogr.* **156**, 91 (1981).
- <sup>6</sup> Zintl A., Loosen K., *Z. phys. Chem.* **A174**, 301 (1935).
- <sup>7</sup> Büssem W., Fischer H., Gruner E., *Naturwiss.* **23**, 740 (1935).
- <sup>8</sup> Iglesias J. E., Steinfink H., *J. Solid State Chem.* **6**, 93 (1973).
- <sup>9</sup> Weiss A., Weiss A., *Z. Naturforsch.* **7b**, 483 (1951).
- <sup>10</sup> Eulenberger G., *Z. Naturforsch.* **36b**, 521 (1981).
- <sup>11</sup> Krebs B., Müller H., persönliche Mitteilung.
- <sup>12</sup> Krebs B., Pohl S., Schivy W., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **393**, 241 (1972).
- <sup>13</sup> Jaulmes S., Hovenou P., *Mat. Res. Bull.* **15**, 911 (1980).
- <sup>14</sup> Deiseroth H.-J., *Z. Naturforsch.* **35b**, 953 (1980).
- <sup>15</sup> Toffoli P., Khodadad P., Rodier N., *Acta Cryst.* **B34**, 3561 (1978).
- <sup>16</sup> Bouchetiere M., Toffoli P., Khodadad P., Rodier N., *Acta Cryst.* **B34**, 384 (1978).
- <sup>17</sup> Jandali M. Z., Eulenberger G., Hahn H., in Vorbereitung.
- <sup>18</sup> Rieck H., Hoppe R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **408**, 151 (1974); Brachtel G., Hoppe R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **446**, 64 (1978).
- <sup>19</sup> Müller P., Bronger W., *Z. Naturforsch.* **34b**, 1264 (1979); *Z. Kristallogr.* **156**, 24 (1981).



gruppenelementen (Interatomare Abstände in Å, Bindungswinkel in °)

$\Delta d/d^a$	$\ast X_b-E-X_b'$	$\ast X_e-E-X_e'$	$\ast E-X_b-E'$	$d(X_b-X_b)$	Punkt- symmetrie
4,1	95,8	115,6	84,2	3,226	$\bar{1}$
3,9	96,6	115,1	83,4	3,456	$\bar{1}$
4,9	95,0	116,8	85,0	3,350	$\bar{1}$
4,5	93,9	117,1	86,1	3,321	$\bar{1}$
4,8	96,4	116,5	83,6	3,600	$\bar{1}$
4,6	95,4	114,6	84,6	3,576	$\bar{1}$
4,8	94,0	119,8	86,0	3,584	$\bar{1}$
3,3	92,8	110,5	87,2	3,761	m
4,7	92,1	112,1	87,9	3,647	2/m
5,8	94,1	112,0	85,9	3,102	m
6,0	93,7	118,0	86,3	3,094	2/m
5,5	93,9	107,3	86,1	3,087	$\bar{1}$

<sup>20</sup> Wells A. F., Inorganic Structural Chemistry, 4. Aufl., S. 356, 375. Oxford: Clarendon Press. 1975.

<sup>21</sup> Jandali M. Z., Eulenberger G., Hahn H., Z. Anorg. Allg. Chem. **445**, 184 (1978).

<sup>22</sup> Pauling L., The Nature of the Chemical Bond, 3. Aufl. Ithaca: Cornell University Press. 1960.