

Zur Systematik der Strukturchemie von Dimetallaten $A_6[M_2Q_6]$ mit Tetraederdimeren; Eine Vervollständigung der Dialuminate $A_6[Al_2Q_6]$ ($A=K, Rb, Cs; Q=S, Se, Te$)

Michael Schwarz¹, Vincent Daiber¹, Caroline Röhr¹

¹ Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Michael.Schwarz@ac.uni-freiburg.de

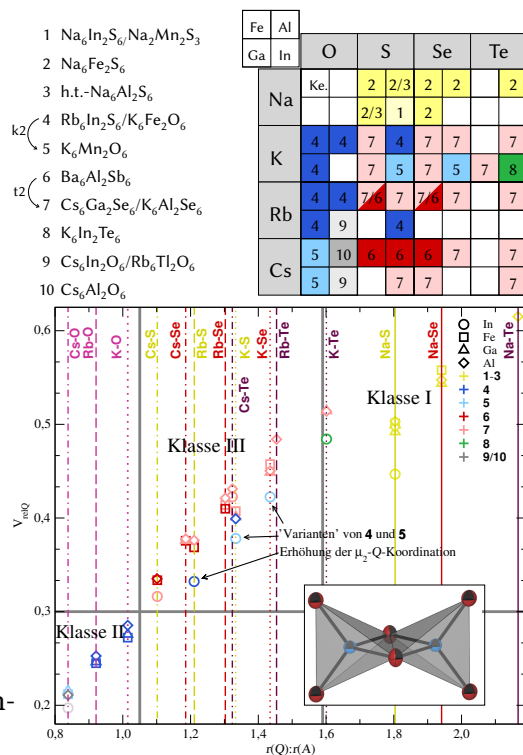
Chalkogenido-Di-Aluminate bilden komplexe Anionen $[Al_2Q_6]^{6-}$ die sich aus jeweils zwei kantenverknüpften AlQ_4 -Tetraedern zusammensetzen. Während einige wenige Verbindungen bereits bekannt waren ($K_6Al_2S_6$, $K_6Al_2Te_6$, $Cs_6Al_2Te_6$ [1-3]) lag über die verbleibenden Salze noch keine Kenntnis vor.

Aus Schmelzen der Elemente unter Schutzgasatmosphäre bei Maximaltemperaturen von 700°C wurden die bislang unbekannt Verbindungen der Reihe $A_6[Al_2Q_6]$ ($A=K, Rb, Cs; Q=S, Se, Te$) [1-3] dargestellt. Sie kristallisieren in drei verschiedenen Strukturtypen:

$K_6[Al_2S_6]$ kristallisiert im $K_6[Al_2O_6]$ -Strukturtyp (monoklin, Raumgruppe $C2/m$, $a=791.33(5)$, $b=1282.27(8)$, $c=1029.85(6)$ pm, $\beta=127.193(1)^\circ$), $Cs_6[Al_2S_6]$ kristallisiert im $Ba_6[Al_2Sb_6]$ -Typ (orthorhombisch, $Cmce$, $a=1932.9(1)$, $b=722.02(5)$, $c=1338.80(9)$ pm), wohingegen die übrigen Verbindungen den $Cs_6[Ga_2Se_6]$ -Typ bilden (monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; z.B. $K_6[Al_2Se_6]$: $a=802.1(1)$, $b=1287.7(2)$, $c=1043.4(2)$ pm, $\beta=127.598(3)^\circ$).

Mit der Synthese und Charakterisierung wird die Reihe der Chalkogenido-Di-Aluminate der schweren Alkalimetalle vervollständigt. Zum Verständnis der Strukturchemie dient eine Einordnung der Verbindungen und ihrer Strukturen in ein Strukturfeld mit Di-Metallaten der ebenfalls dreiwertigen Zentralatome Indium, Gallium und Eisen [4,5], worin insgesamt 10 verschiedene Strukturtypen gefunden werden.

Die Bindungssituation in den komplexen Salzen wurde mittels Bandstrukturrechnungen auf LAPW-Niveau untersucht.



[1] B. Eisenmann, A. Hofmann. Crystal structure of hexapotassium di- μ -selenido-bis(diselenidoaluminate), $K_6Al_2Se_6$. *Z. Kristallogr. NCS* **197** (1991) 173-174.
 [2] *ibid.* 157-158.
 [3] *ibid.* 253-254.
 [4] M. Langenmaier, S. Wissinger, C. Röhr. $K_6In_2Q_6$ ($Q = S, Se, Te$): Missing Links in the Series of Alkali Chalkogenido Ditriallates(III) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **646** (2020) 138-148.
 [5] M. Schwarz, P. Stübke, C. Röhr. Rubidium chalcogenido diferrates(III) containing dimers $[Fe_2Q_6]^{6-}$ of edge-sharing tetrahedra ($Q = O, S, Se$) *Z. Naturforsch.* **75(8)b** (2017) 529-547.